

# 改善有机储热材料传热性能的研究进展及应用

吴淑英, 朱冬生, 汪 南

(华南理工大学化学与化工学院传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**相变储热是提高能源利用效率和保护环境的重要技术,而常用的有机相变储热材料导热系数低,从而影响了整个系统的能效。对近年来国内外在提高相变材料传热性能方面的研究进行了归纳,分析了 4 种主要的强化方法:相变材料吸附到多孔基质中、胶囊化技术、添加微米/毫米级粒子以及添加纳米粒子。介绍了作者在提高石蜡传热性能方面的初步研究成果,并对储热材料在开发新能源、提高能源利用率以及保温 3 个方面的应用进行了评述。

**关键词:**相变材料;储热;导热系数;纳米粒子

**中图分类号:**TK02

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2009)10-0019-05

## Organic phase change materials: application and advances in improving their heat transfer performance

WU Shu-ying, ZHU Dong-sheng, WANG Nan

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Phase change energy storage is an important technology to improve energy efficiency and protect environment. The disadvantage of familiar organic phase change material (PCM) is its low thermal conductivity, which reduces the energy efficiency of the whole system. In this paper, the recent research on the enhancement of heat transfer performance of organic PCM is described. The four main enhancement methods are analyzed, including microencapsulation, PCM adsorbed to the porous matrix, adding of micro/mm particles or nanoparticles, respectively. In addition, the preliminary research results of the authors are presented. The application of PCM is introduced in developing new energy, improving the energy efficiency and heat keeping.

**Key words:** phase change materials; heat storage; thermal conductivity; nanoparticle

自 1973—1974 年能源危机的爆发,储热技术引起人们的广泛关注。储热技术是开发新能源、提高能源利用率的重要途径,由于采用相变储能材料的潜热储存具有储热密度高、储热放热近似等温等特点<sup>[1]</sup>,在太阳能利用、电力的“削峰填谷”、废热和余热回收等领域<sup>[2-3]</sup>具有广泛应用前景。

相变储能材料种类繁多,一种良好的相变材料应具有以下特征<sup>[4]</sup>:合适的相变温度、高的潜热、良好的传热性、长期的化学稳定性、成本较低、原料易得、无腐蚀性、不易燃、无过冷和相分离现象。但完全具备上述条件的相变材料是不存在的,无机类相变材料存在过冷、热循环性差、易腐蚀设备等问题,而有机相变材料具有固体状态成型性好、不容易出现过冷和相分离现象、材料的腐蚀性较小、性能比较

稳定、毒性较小等优点,但其导热系数较低,致使其在系统中的传热性能受到很大影响。为了提高有机相变材料的导热性能,研究者进行了大量的工作<sup>[5-6]</sup>。本文对近年来国内外在改善储热材料导热性能方面的工作进行总结,介绍了作者在提高石蜡导热性能方面所做的工作,并展望了储热材料在开发新能源、提高能源利用率以及保温 3 个方面的应用前景。

## 1 研究现状

Zalba<sup>[7]</sup>整理了近 20 年来相变储热材料及其传热、应用的发展,并指出有机相变材料具有潜热值较高、传热系数较低的特点,许多学者也针对如何提高材料的传热性能进行了大量研究,主要工作集中在以下 4 个方面。

收稿日期:2009-07-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20346001);广州市科技计划项目(2008Z1-1061)

作者简介:吴淑英(1981-),女,博士生;朱冬生(1964-),男,教授,博士生导师,主要从事空调、蓄能方面研究,通讯联系人,Shuying.Wu@mail.scut.edu.cn。

### 1.1 相变材料吸附到多孔基质中

该方法利用多孔基质空隙小的特点,通过微孔的毛细作用力,将相变材料吸附到微孔内,形成一种外形上具有不流动性的多孔基质相变储热材料。采用的多孔基质多为石膏、膨胀黏土、膨胀珍珠岩(EP)、膨胀石墨(EG)等,这些基质具有大孔径结构及优良的吸附特性。张正国<sup>[8]</sup>利用 EG 与石蜡共混制得了石蜡质量分数分别为 50%、60%、70% 和 80% 的 EG/石蜡复合相变储热材料。研究得出,EG 吸附石蜡后依然保持原来的疏松多孔蠕虫形态,石蜡被 EG 均匀吸附;其相变温度与纯石蜡相似;其相变潜热与基于复合材料中对应石蜡含量的相变潜热计算值相当。由于 EG 具有优异的导热性能,使得复合相变储热材料的储(放)热时间比石蜡明显缩短。Karaipekli 等利用此技术制备了多种相变材料,如 EP/癸酸<sup>[9]</sup>、EG/软脂酸<sup>[10]</sup>、EP/石蜡<sup>[11]</sup>等,这些复合相变材料的导热性能均比纯相变材料好,放热速率得到明显提高。

### 1.2 胶囊化技术

发生相变的物质被封闭在球形胶囊中,从而可有效解决相变材料的泄漏、相分离等问题,有利于改善相变材料的应用性能。方玉堂等<sup>[12]</sup>采用超声波辅助原位聚合法,以偶氮二异丁腈为引发剂、正十二硫醇为链转移剂、SDS 和辛酚聚氧乙烯醚为复合乳化剂,制备出 PSt 为囊壁、正十八烷为囊芯的纳米胶囊。Alkan 等<sup>[13]</sup>制备了以正二十二烷为相变材料、聚甲基丙烯酸甲酯为囊壁的纳米胶囊,热分析和红外结果都表明,所制得的材料具有很好的热循环稳定性及适合的相变温度、潜热,可用于储能和余热回收系统。尽管胶囊化技术可克服相变材料的渗漏、腐蚀等问题,但胶囊体材料大都采用高分子物质,其热导率较低,从而降低了相变材料的储热密度和热性能。此外,囊壁包裹的制备工艺复杂、成本高、胶囊化效率也不高,从而制约了胶囊化相变材料的工业化生产。

### 1.3 添加微米/毫米级粒子

金属的热导率高于一般的物质,因此在材料中添加金属粒子是一种改善材料传热性能的有效途径。自从 Maxwell 理论发表以来,许多研究者进行了此方面的理论和实验研究,并取得了大量成果。Mettawee 等<sup>[14]</sup>将粒径为 80  $\mu\text{m}$  的铝粉添加到石蜡中,并运用于太阳能储能系统中。添加质量分数为 0.5% 的铝粉后,复合材料的储能时间比纯石蜡减少了 60%,平均传热效率也得到很大提高;复合材料

所储存的热量随铝粉质量分数的增加而增加;石蜡每天的工作效率是 32.0% ~ 54.8%,而复合材料的效率为 82% ~ 94%。Fukai 等<sup>[15]</sup>研究了在石蜡中加入碳纤维(CNF)对石蜡传热性能的影响,发现在石蜡的融化过程中,由于 CNF 对自然对流的抑制,使传热性能有所下降,但当 CNF 含量较高时,当量热导率的增加会补偿这种下降。在凝固过程中,石蜡的当量热导率总是随着碳纤维含量的增加而增加。张寅平等<sup>[16]</sup>通过在石蜡中加质量分数为 5% ~ 20% 的铝粉和铜粉,石蜡的导热系数分别提高了 20% ~ 56% 和 10% ~ 26%,储热系统的传热也得到明显强化。然而,这些毫米或微米级粒子由于重力作用,易在融化的相变材料中发生沉降,在实际应用中也容易引起热交换设备磨损及堵塞等不良结果,大大限制了其在工业中的应用。

### 1.4 添加纳米粒子

美国 Argonne 国家实验室 Choi 等<sup>[17]</sup>提出了纳米流体的概念,即以一定的方式和比例在液体中添加纳米级金属或金属氧化物粒子,形成新的强化传热工质。基于添加微米/毫米级粒子的研究成果及 Choi 教授的思想,研究者将纳米粒子分散在有机相变储热介质溶液中并形成稳定的纳米悬浮液,有望提高储热材料的传热性能。由于是将纳米粒子分散到液相中,所以这种纳米复合材料也称为“纳米流体”。目前采用此方法改善储热材料传热性能的研究小组还很少,列于表 1 中。可以看出,添加纳米粒子可以提高储热材料在固态和液态时的导热性能,材料的相变温度和相变潜热将略有减小。笔者认为,储热材料导热性能的提高,主要是由于纳米粒子的加入改变了热量传递的途径,强化了体系内部的能量传递过程,从而使材料的导热系数得到提高。纳米颗粒不同于毫米/微米级结构的颗粒,由于纳米颗粒尺度较小,在液体介质中的布朗运动能抵御重力引起的聚沉,从而可以长时间稳定,因此将纳米粒子添加到储热材料中提高其传热性能有着广阔的发展前景。

## 2 笔者课题组开展的改性工作

### 2.1 符合热泵储热的相变材料

笔者课题组进行的工作是家用相变储能热泵热水器的研发,通过制冷剂 R-22、石蜡和水三者之间的换热达到减小现有热泵热水器体积和储能的目的。对于家用热泵热水器而言,出水温度越高越好,但同时考虑制冷工质 R-22 冷凝温度最高只达 65 ~ 70℃,

表1 添加纳米颗粒改善有机储热材料传热性能

参考文献	颗粒/材料	粒径/nm	研究结果
[18-19]	CNT/石蜡	30	CNT质量分数为2%时,固体和液体导热系数分别提高35%和40%
	CNT/软脂酸	30	CNT质量分数为5%时,固体和液体导热系数分别提高36%和56%,相变温度和潜热分别降低了3.86%和13.2%
[20]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /十八烷	33	相变温度、相变潜热变化不大,Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量分数为5%和10%时,导热系数分别提高1.5%和7.7%
[21-23]	Ag/十四醇		导热系数提高;相变温度、相变潜热稍降低
	MWNTs/PA	30	导热系数最大分别提高26.3%(不加分散剂)、19.4%(CTAB)、10.74%(SDBS);相变潜热稍降低
	MWNTs/十四醇	30	导热系数提高30%以上
[24]	AlN/PEG/SiO <sub>2</sub>		相变潜热稍有降低,但导热性能明显提高。当添加的AlN质量分数从5%增加到30%时,复合材料的导热系数从0.3847 W/(m·K)增加到0.7661 W/(m·K)
[25]	CNF/石蜡	100	CNF质量分数为3%时,导热系数提高了25.1%

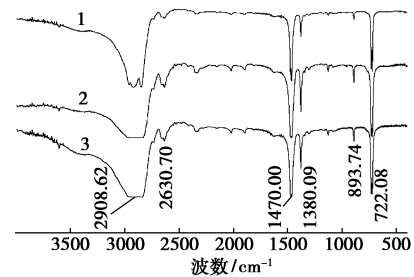
保持换热温差约10℃,因此,选用的相变材料相变温度应控制在55~60℃,且应具有高潜热。通过对大量相变材料的遴选,选定58#石蜡为该系统的储能材料,可使热泵热水器的出水温度在45℃左右,可满足用户用水需求。但石蜡和其他许多有机相变材料一样,固态和液态的导热系数小,传热性能较差,因此笔者先对改善石蜡传热性能的途径进行了实验研究。

## 2.2 储热材料的制备

储热材料制备是其应用中关键的一步,当储热材料处于液态时,在纳米悬浮液中,由于纳米颗粒的表面活性使它们容易发生团聚。因此如何使纳米颗粒均匀、稳定地分散于融化的液体石蜡中显得尤为重要。纳米悬浮液的制备方法有2种:一步法和两步法。针对有机相变型体系,目前常用两步法进行制备:首先制成颗粒,再通过超声波振荡、添加活性剂或分散剂的方法,使颗粒均匀稳定地分散在基液中。在笔者课题组的工作中,将Cu纳米粒子直接添加到融化的液体石蜡中,形成纳米粒子悬浮液,然后添加不同的分散剂,在高于石蜡熔点温度(58℃)的水浴中超声2h后,即获得均匀分散的纳米悬浮液。其中分散剂与纳米Cu颗粒质量比控制在3:1左右。将所配制的纳米悬浮液倒入试管中并移入65℃水浴中进行沉降,悬浮液在不同分散剂下悬浮12h后凝固。结果表明,在所选的5种分散剂中,Hitensol BC-10作为分散剂效果最好。这主要是由于Hitensol BC-10分子不仅具有很长的碳链,且分子中有一个苯环<sup>[26]</sup>,使该分散剂的空间位阻较大,阻止了粒子的相互靠近,使纳米Cu粒子稳定分散于体系中。

## 2.3 储热材料的物性

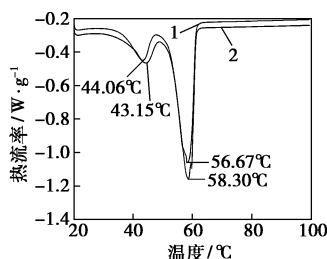
将纯石蜡和质量分数为1%的Cu/石蜡做红外测试(IR),其谱图如图1所示,其中曲线1为纯石蜡的红外光谱,2和3分别为质量分数为1%的Cu/石蜡第1次和循环加热300次之后的红外光谱。从曲线1、2可以看出,复合材料中没有新的基团生成,纳米Cu、分散剂与石蜡三者之间仅是物理复合的关系,没有新的物质生成。比较曲线2、3,可见2条曲线的所有峰都非常相似,说明纳米复合材料在循环加热300次之后,仍具有良好的热循环稳定性<sup>[27]</sup>。



1—纯石蜡;2—1% Cu/石蜡(第1次循环);  
3—1% Cu/石蜡(第300次循环)

图1 样品的红外光谱

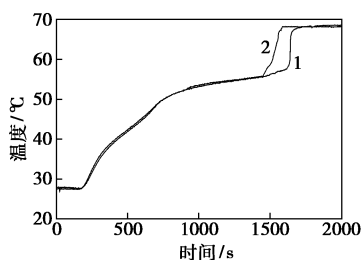
用差示扫描量热仪(DSC)测定纯石蜡和质量分数为1%的Cu/石蜡储热材料的相变潜热和相变温度,升温速率2℃/min,见图2。纯石蜡和质量分数为1%的Cu/石蜡相变温度分别为58.67℃和58.3℃,相变潜热分别为206.5 J/g和201.3 J/g,两者的相变温度和潜热值变化很小。因此,纳米粒子的添加并未对相变材料的相变温度和潜热产生太大影响,加入纳米颗粒之后的相变材料依然保留了其合适的相变温度和高潜热。



1—石蜡;2—Cu/石蜡

图 2 样品的 DSC 曲线

为了确定纳米粒子对石蜡传热性能的影响,先对纯石蜡和浓度较低的质量分数为 0.1% 的 Cu/石蜡进行了温度-时间曲线测试,如图 3 所示。可以看出,从相等的初始温度到相等的末温,纯石蜡用时 1 710 s,而 Cu/石蜡用时 1 584 s,节省时间 7.4%。这说明,加入纳米粒子可达到提高石蜡传热性能的目的,与 Khodadadi 等<sup>[28]</sup>数值模拟结果相同。



1—石蜡;2—Cu/石蜡

图 3 样品的升温曲线

### 3 有机相变储热材料的应用

作为缓解能源危机的一种途径,相变储热材料可在以下 3 个方面得到广泛应用。

#### 3.1 开发新能源

太阳能是地球上一切能量的主要来源,地球每天接收的太阳能相当于全球一年所消耗的总能量的 200 倍,且太阳能资源丰富,既可免费使用,又无需运输,对环境无任何污染,因此各国都在积极发展太阳能产业。但太阳能受地域、时间等制约,表现出间断性和不稳定性等缺点,为保证供热或供电装置的稳定不间断地运行,人们进行了太阳能相变储能研究。Kotb 等<sup>[29]</sup>指出,石蜡相变材料非常适用于太阳能热储能材料。国内上海锦立新能源科技有限公司开发的即热式无水箱相变蓄热型太阳热水器,采用其自主研发的中温相变蓄热材料 SXC-CZ 作为相变材料制成的蓄热管,每根相变集热蓄热管能蓄积热量 1.08 MJ,可有效地储存太阳能。

#### 3.2 提高能源利用率

提高能源利用率是能源开发的另一方面,主要体现在工业余热利用和电力调峰。余热是在能源利用设备中没有被利用的能源,如高温废气余热、炉渣余热、烟气余热等。据调查,各行业的余热总资源占其燃料消耗总量的 17%~67%,可回收利用的余热资源约为余热总资源的 60%,因此余热回收引起各行各业广泛关注。中国石油化工股份有限公司对余热回收的相变蓄热装置进行了研制,在相同体积的蓄热装置条件下,采用相变材料所蓄的热量是同体积水蓄热的 6 倍,蓄热装置的体积明显减小。另外,受能源危机的影响,相变储热在电力移峰填谷方面的技术得到迅速发展,如德国 Olsberg 公司开发了利用低谷电蓄热的电暖气。目前,笔者所在的课题组现正与广州万宝集团合作进行相变储热热泵热水器的研发,该热水器通过纳米相变储能材料在低谷用电期利用电能产生 3~4 倍的热量,在高峰用电期将其潜热蓄热释放,实现“移峰填谷”,以期提供一种安全、高效、节能并对环境友好的热水器。

#### 3.3 保温

相变保温材料可广泛应用于建筑、运输及日常生活中。国内清华大学张寅平教授在定形相变材料蓄热地板采暖系统方面做了大量的研究工作。德国 BASF 公司将石蜡封装在微胶囊内,研制出相变石蜡砂浆及含质量分数为 10%~25% 可以蓄热的微粒状石蜡,目前已将其应用于德国的建筑节能工程中,抹在内隔墙上 2 cm 厚的这种砂浆,其蓄热能力相当于 20 cm 厚的砖木结构墙。在美国和欧洲市场上出现的 outlast 纤维,就是将相变材料微胶囊植入腈纶纤维内开发的智能调温新型纤维,基于相变材料固液相变进行调温所研制的产品,已广泛用于服装、室内装饰及医疗用品等领域。

### 4 结语

相变储热技术不仅能有效提高能源利用率,在开发太阳能、工业余热利用和供暖系统中都具有广泛的应用前景,因此该技术是一种值得研究和推广的绿色环保技术。但在选择相变储热材料时,应综合考虑材料的性能、制备工艺和成本等因素。为提高储热材料的导热性能,可通过相变材料胶囊化、向相变材料中添加固体颗粒等技术来实现。今后,笔者所在课题组将就纳米粒子/石蜡体系的制备方法和条件、该复合储热材料的结构与性能、纳米粒子对材料储热性能的影响机制以及纳米粒子/石蜡体系

在热泵热水器中的应用进行深入研究。

### 参考文献

- [1] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [2] 王守涛. 蓄能式空调系统中有机相变材料的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2008.
- [3] Mondal S. Phase change materials for smart textiles: An overview[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, 28: 1536 – 1550.
- [4] Sharma S D, Sagara K. Latent heat storage materials and systems: A review[J]. *International Journal of Green Energy*, 2005, 2: 1 – 56.
- [5] 邹得球, 宋文吉, 肖睿, 等. 石蜡乳状液储热技术研究进展与应用前景[J]. *现代化工*, 2008, 28: 12 – 15.
- [6] 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.
- [7] Zalba B, Marín J M, Cabeza L F, *et al.* Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23: 251 – 283.
- [8] Zhang Z G, Fang X M. Study on paraffin/expanded graphite composite phase change thermal energy storage material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47: 303 – 310.
- [9] Sarl A, Karaipekli A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109: 459 – 464.
- [10] Sarl A, Karaipekli A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid-expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93: 571 – 576.
- [11] Karaipekli A, Sarl A, Kaygusuz K. Thermal characteristics of paraffin/expanded perlite composite for latent heat thermal energy storage[J]. *Energy Sources: Part A. Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2009, 31: 814 – 823.
- [12] 方玉堂, 匡胜严, 张正国, 等. 纳米胶囊相变材料的制备[J]. *化工学报*, 2007, 58: 771 – 7751.
- [13] Alkan C, Sarl A, Karaipekli A, *et al.* Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93: 143 – 147.
- [14] Mettawee E B S, Assassa G M R. Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system[J]. *Solar Energy*, 2007, 81: 839 – 845.
- [15] Fukai J K M, Kodama Y, Miyatake O. Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers[J]. *Energy Conversion and Management*, 2000, 41: 1543 – 1556.
- [16] 张寅平. 相变储能: 理论和应用[M]. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 1996.
- [17] Choi S U S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles[J]. *ASME FED*, 1995, 231: 99 – 103.
- [18] Wang J F, Xie H Q, Xin Z. Thermal properties of heat storage composites containing multiwalled carbon nanotubes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104: 113537.
- [19] Wang J F, Xie H Q, Xin Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes[J]. *Thermochemica Acta*, 2009, 488: 39 – 42.
- [20] 高志远. 直立矩形容器内添加氧化铝微粒之相变化材料熔解现象之实验研究[D]. 台湾: 国立成功大学, 2008.
- [21] Zeng J L, Sun L X, Xu F, *et al.* Study of a PCM based energy storage system containing Ag nanoparticles[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 87: 369 – 373.
- [22] Zeng J L, Cao Z, Yang D W, *et al.* Effects of MWNTs on phase change enthalpy and thermal conductivity of a solid-liquid organic PCM[C]. 5th International/7th China-Japan Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis and Exhibition, 2008, Dalian, China.
- [23] Zeng J L, Liu Y Y, Cao Z X, *et al.* Thermal conductivity enhancement of MWNTs on the PANI/tetradecanol form stable PCM[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91: 443 – 446.
- [24] Wang W L, Yang X X, Fang Y T, *et al.* Enhanced thermal conductivity and thermal performance of form-stable composite phase change materials by using beta-Aluminum nitride[J]. *Applied Energy*, 2009, 86: 1196 – 1200.
- [25] Shaikh S, Lafdi K, Hallinan K. Carbon nanoadditives to enhance latent energy storage of phase change materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103: 094302.
- [26] 高濂. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [27] Karaipekli A, Sari A, Kaygusuz K. Thermal properties and thermal reliability of capric acid/stearic acid mixture for latent heat thermal energy storage[J]. *Energy Sources: Part A. Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2009, 31: 199 – 207.
- [28] Khodadadi J M, Hosseinzadeh S F. Nanoparticle-enhanced phase change materials (NEPCM) with great potential for improved thermal energy storage[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2007, 34: 534 – 543.
- [29] Kotb E M, Sharkawy E A. Thermal characteristics of paraffin wax for solar energy storage[J]. *Energy Sources: Part A. Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2006, 28: 1132 – 1126. ■

### 《现代化工》入选中国科学引文数据库核心期刊

《现代化工》创刊于1980年,为中国化工信息中心主办的综合性化工技术类期刊。经过近30年的发展,《现代化工》已经在化工领域有了很大的影响,一直入编《中文核心期刊要目总览》。今年,《现代化工》入编《2009—2010年中国科学引文数据库核心期刊》。目前,《现代化工》既是中文核心期刊也是科学引文数据库核心期刊。读者和相关单位可登陆中科院中国科学文献服务系统(<http://sdb.csdl.ac.cn/>),点左下角“中国科学数据库来源期刊”查证。

——《现代化工》编辑部