复 合 材 料 学 报　　第21 卷　第5 期　10 月　2004 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 5　October　2004

文章编号: 1000-3851(2004) 05-0103-07

颗粒型相变储能复合材料

张　东[1,*], 周剑敏[1], 吴科如[1], 李宗津[2]

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092;
2. 香港科技大学 土木工程系, 香港)

摘　要:　以多孔介质和有机相变物质复合而成颗粒型相变储能复合材料, 研究了其相变储能性能、耐久性能以及该复合材料在建筑物综合节能方面的功效。研究结果表明: 有机相变物质可渗入多孔介质中从亚微米到数百微米的孔径空间内, 占据大部分孔空间, 形成的复合材料具有显著的相变储能功能和优良的耐久性能。复合材料的相变储能性能一方面受到有机相变物质在多孔介质中体积含量的影响, 另一方面受到多孔介质孔结构骨架的影响。与传统保温隔热材料——膨胀珍珠岩相比, 相变储能复合材料具有更强的建筑综合节能功效。

关键词:　相变; 储能; 孔结构; 复合材料
中图分类号:　TU 528　　**文献标识码:** A

GRANULATED PHASE CHANGING COMPOSITE FOR ENERGY STORAGE

ZHANG Dong[1,*], ZHOU Jianmin[1], WU Keru[1], LI Zongjin[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Department of Civil Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong SAR, China)

Abstract:　The porous materials and organic phase-changing materials were selected to fabricate a granulated phase-changing composite for energy storage. The energy-storing performance, durability and heat insulation of this composite were studied. The results show that organic phase-changing materials can penetrate into the porous space of pore diameters from sub-micrometers to several hundreds micrometers, and occupy major part of the porous space. The resulting composite exhibits outstanding energy-storing performance and good durability. The phase-changing behavior is influenced by the volume fraction of organic phase-changing materials and the porous structure. The energy saving performance of the composite for building is superior to that of expanded perlite.

Keywords:　phase-changing; energy storage; porous structure; composite

相变储能复合材料是一种热功能复合材料, 能够将能量以相变潜热的形式储藏在其体内, 实现能量在不同时空位置之间的转换。近年来, 矿物能源枯竭和环境污染等问题越来越突出, 提高能源使用效率和开发可再生能源成为人类面临的重要课题。利用相变材料(Phase Change Materials (PCMs))的相变潜热实现能量的储存和利用, 有助于提高能效和开发可再生能源, 是近年来能源科学和材料科学领域中一个十分活跃的前沿研究方向。与显热储能材料相比, 相变储能复合材料具有储能密度高、体积小巧、温度控制恒定、节能效果显著、相变温度选择范围宽、易于控制等优点, 在航空航天、太阳能利用、采暖和空调、供电系统优化、医学工程、军事工程、蓄热建筑和极端环境服装等众多领域具有广阔的前景[1~4]。

尤其是在建筑领域, 采用相变储能复合材料, 在显著提高建筑物的蓄热能力的同时, 有利于减轻和减薄建筑结构, 具有诱人的应用价值, 受到美国能源部和国际能源机构(International Energy Agency (IEA))等的关注。一些理论分析和模拟研究表明: 采用具有储能功能的地板或天花板, 通过夜间蓄冷(热), 在提高建筑物室内热舒适度的前提下, 可大幅降低建筑能耗和暖通空调的运行费用及其对社会电力的负荷[5,6]。众所周知, 我国电

收稿日期: 2003-08-25; 收修改稿日期:2003-11-18
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50208015); 上海青年科技启明星计划(03QF14050)和上海纳米技术专项(0352nm033)资助研究项目
通讯作者: 张　东, 副研究员, 研究方向: 功能材料、纳米材料、环境材料　E-mail: zhangdng@mail.tongji.edu.cn

力能源比较缺乏，尤其在一些经济比较发达的地区，在夏季往往出现电力能源供不应求的局面。而在社会电力总负荷中，空调负荷占了很大的比重，因此，如能降低空调电力负荷将具有显著的社会意义。

本文中采用有机相变物质作为复合材料的相变储能功能体，以多孔介质颗粒作为有机相变物质的储藏介质，复合而成相变储能功能强、便于在建筑结构上应用、成本低廉、耐久性能良好的颗粒型相变储能复合材料。本文中介绍了颗粒型相变储能复合材料的制备过程，研究了该复合材料的相变储能性能和耐久性能，并借助建筑物实验模型评价了颗粒型相变储能复合材料在建筑节能中的价值。

1　制备方法

相变储能复合材料由有机相变物质和颗粒状多孔介质复合而成，并在其外部涂有低渗透性膜层。制备时首先采用真空浸渗方法将液态有机相变物质渗透到多孔介质颗粒内部孔隙中，晾干后再在颗粒表面浸涂低渗透性膜层。

1.1　原材料

(1)　有机相变物质

可选用的有机相变物质包括石蜡、脂肪酸以及脂肪酸衍生物。这些有机物质具有合适的相变点，相变温度在0 ℃～70 ℃内可系列调整。此外它们的化学稳定性很好，无毒副作用，价格低廉，适合大范围使用。图1 为部分石蜡、脂肪酸和硬脂酸丁酯等相变过程的DSC 曲线。

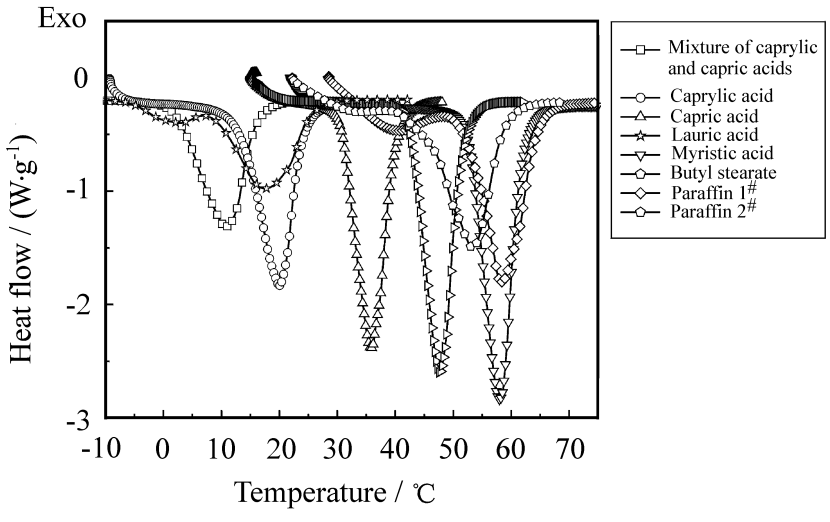

图1　有机相变物质的DSC 曲线

Fig. 1　DSC curves of organic phase-changing materials

(2)　多孔介质材料

选用多孔介质的指标包括孔隙率、孔隙连通性、孔隙微观化学性态、颗粒级配、经济成本等。现存的一些广泛用于建筑材料的多孔介质基本上都符合这些要求，如孔隙率非常高的膨胀珍珠岩(PE)、膨胀粘土材料(SZ 和SL) 以及孔隙率稍低的粉煤灰膨胀材料(FL)，它们的孔隙率在30 %～80 %之间，孔隙具有很好的连通性，孔隙内部呈酸碱中性，与有机相变物质相容性好，而且成本低，颗粒级配合适。图2 为这些多孔介质的孔径分布曲线。图3 为它们孔隙的微观图像。图中深色部分为孔隙，浅色部分为孔骨架，孔空间具有非常好的连通性。孔结构的连通性是有机相变物质能够渗入到多孔介质中的前提条件。

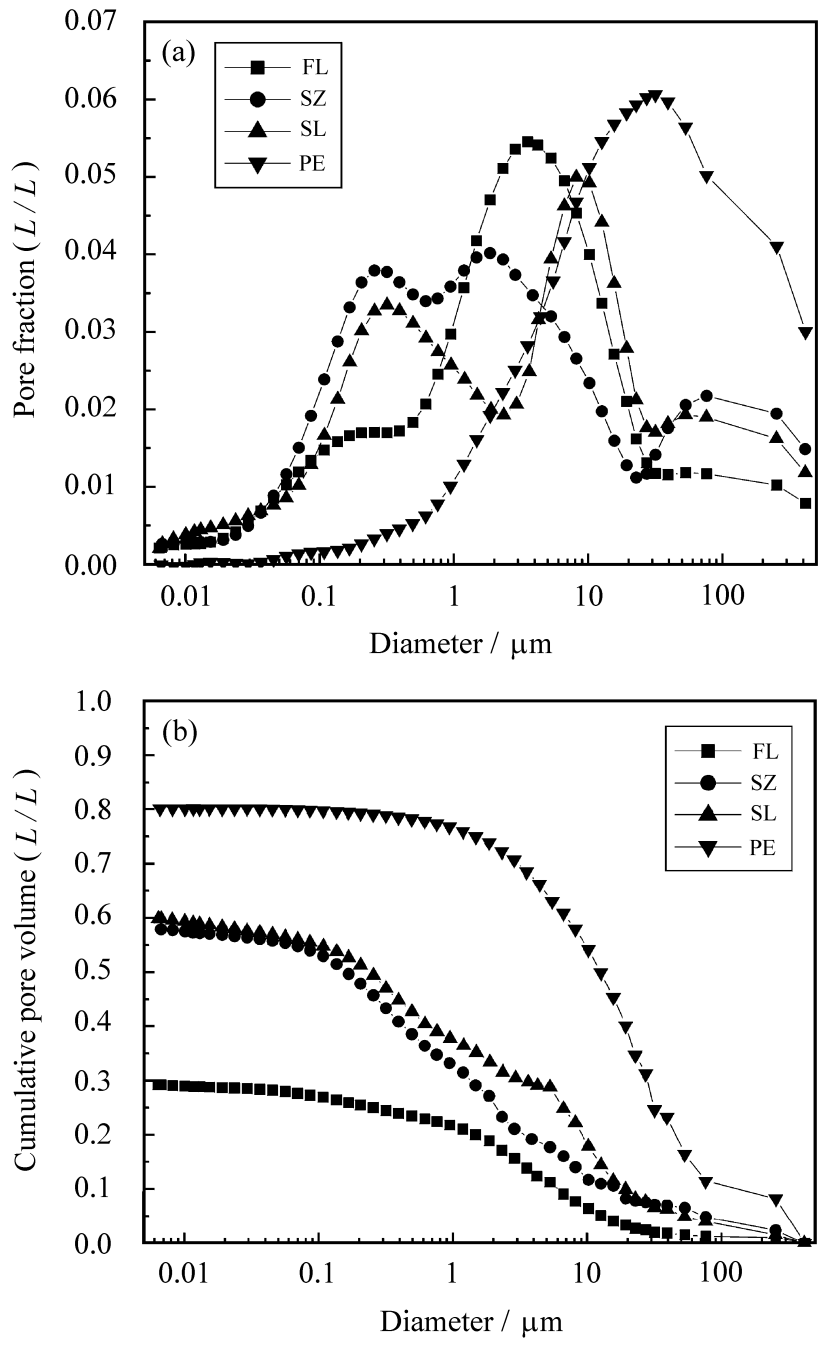

图2　多孔介质的孔径分布曲线

Fig. 2　Pore size distribution of the porous materials

1.2　制备过程

采用真空浸渗方法可以将有机相变物质载入多孔介质中，真空浸渗方法的具体过程请参见文献[7]。以辛酸为例，它在四种多孔介质中的渗入量(重量含量和体积含量) 列于表1。如果将表中体积含量的数据与压汞法得到的孔体积累计曲线相比较，可以看出：有机相变物质在多孔介质中占据了

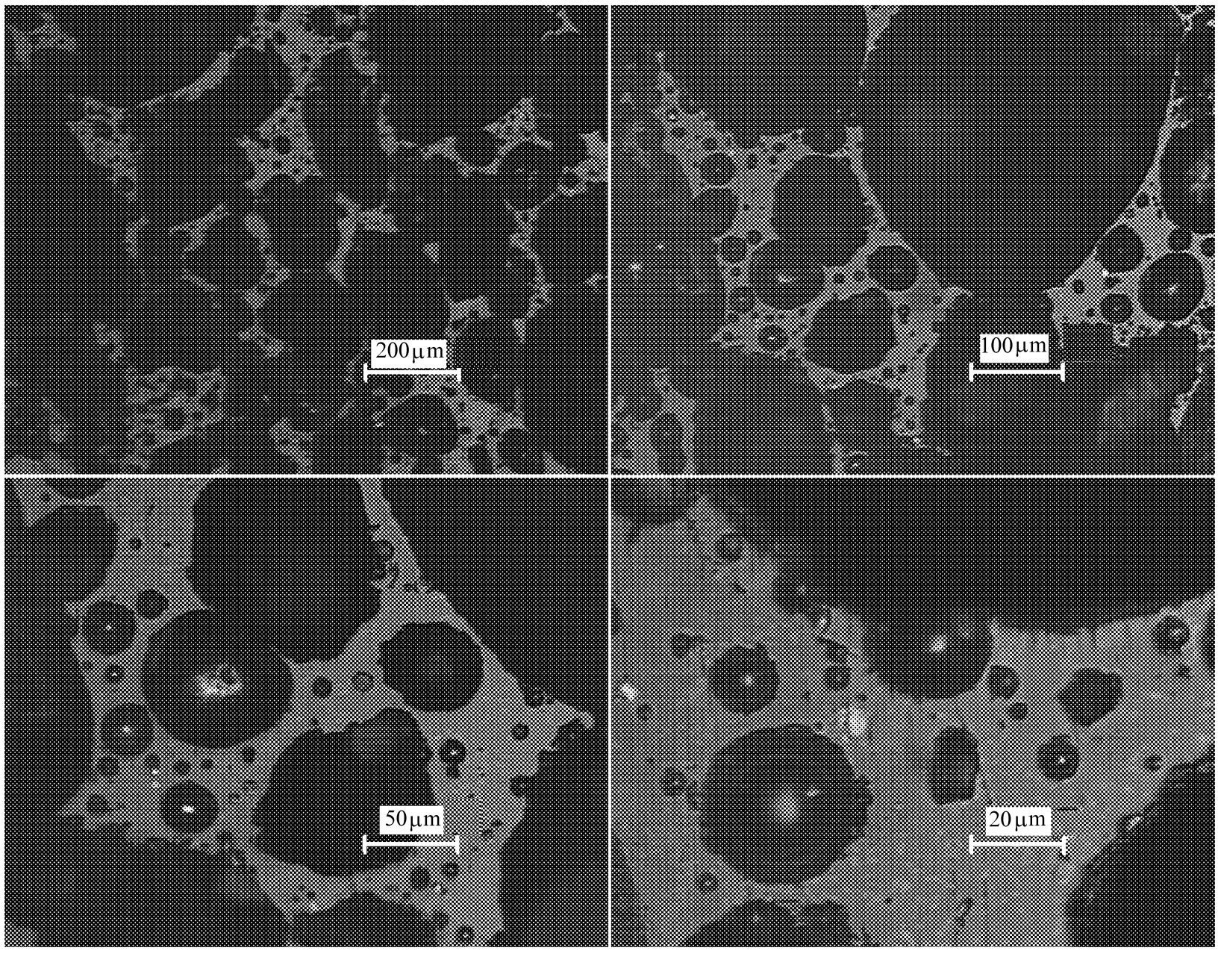

图3　多孔介质孔隙的微观图像

Fig. 3　Mcroscopic images of the pores

绝大多数的孔空间。

表1　辛酸在多孔介质中的载入情况

Table 1　Impregnation amount of caprylic acid in porous materials

	FL	SZ	SL	PE
Mass fraction/ %	24. 3	57. 1	72. 76	454. 4
Volume fraction/ %	25. 9	39. 4	45. 6	67. 5

载入了有机相变物质的多孔介质颗粒在表面晾干和清洁之后, 采用浸涂方法在颗粒表面增加低渗透性涂层。可选用的涂层材料包括聚合物水泥、环氧树脂、硅树脂、聚合物胶乳等。在浸涂过程中, 首先将多孔介质颗粒浸泡在涂料浆液中, 搅拌均匀, 然后取出, 放置在网孔合适的金属网上, 通过滚动和振动使颗粒之间脱离粘结, 并形成均匀膜层。图4 为采用聚合物胶乳 (Latex) 处理过的多孔介质颗粒及其膜层的微观图像。

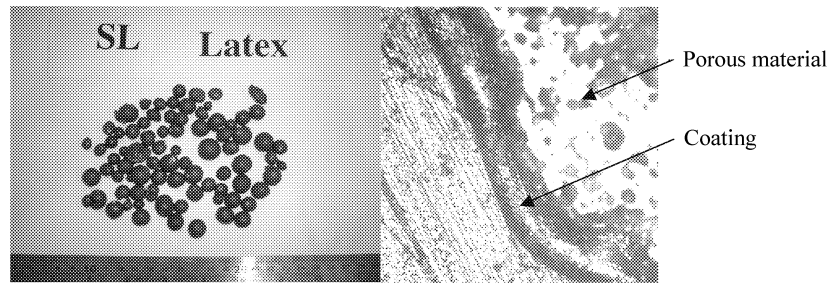

图4　多孔介质颗粒的低渗透性涂层

Fig. 4　Impermeable coating for porous aggregate

2　相变储能复合材料的相变储能性能

采用差示扫描量热法 (DSC) 测量材料的相变储能功能。图5 为采用粉煤灰多孔介质 (FL) 、膨胀粘土多孔介质 (SZ 和SL) 以及膨胀珍珠岩多孔介质 (PE) 等与有机相变物质——辛酸复合而成的相变储能复合材料颗粒以及辛酸的 DSC 曲线。测试过程中, 将相变储能复合材料颗粒破碎成粒径在1 mm～2 mm 间的粗粉末, 然后在 Setaram 90-DSC 仪中测试, 采用铝质坩锅和氮气气氛, 升温速度为5 ℃/ min。

表征相变储能材料的特征分两方面: 一是能量特征, 即相变储能量的大小; 另一个是相变温度特征。随着有机相变物质在多孔介质中体积含量的增

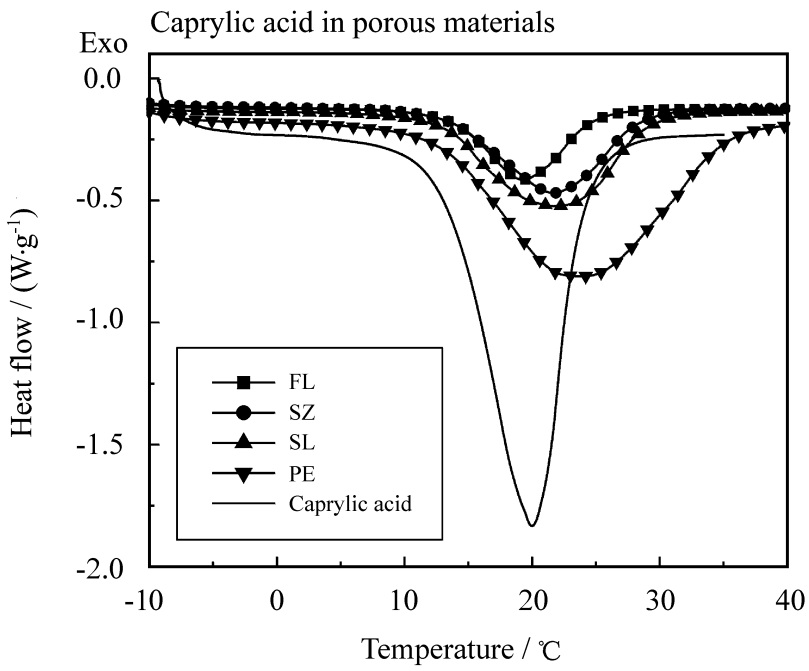

图5　相变储能复合材料和有机相变物质的 DSC 曲线

Fig. 5　DSC curves of phase-changing composites

加，复合材料的储能量变化显著，而其相变温度特征也有明显的改变。我们将其储能量（即 DSC 实验测得的相变焓）以及其相变温度（包括相变起始温度、相变峰点温度和相变终止温度）的变化情况分别绘于图6 和图7。首先观察相变储能量与有机相变物质在复合材料中体积含量的关系，如图6 所示。二者基本上呈现出线性的关系。在相变温度方面，如图7 所示。相变起始温度、峰点温度和终止温度等随相变物质在多孔介质中的体积含量的变化，出现不同的发展规律。其中，相变起始温度随相变物质体积含量的增加基本上保持不变（略有下降）。而峰点温度和终止温度随相变物质体积含量的增加而明显增大。3 种温度的不同变化规律，导致相变过程温度范围随相变物质体积含量的增加

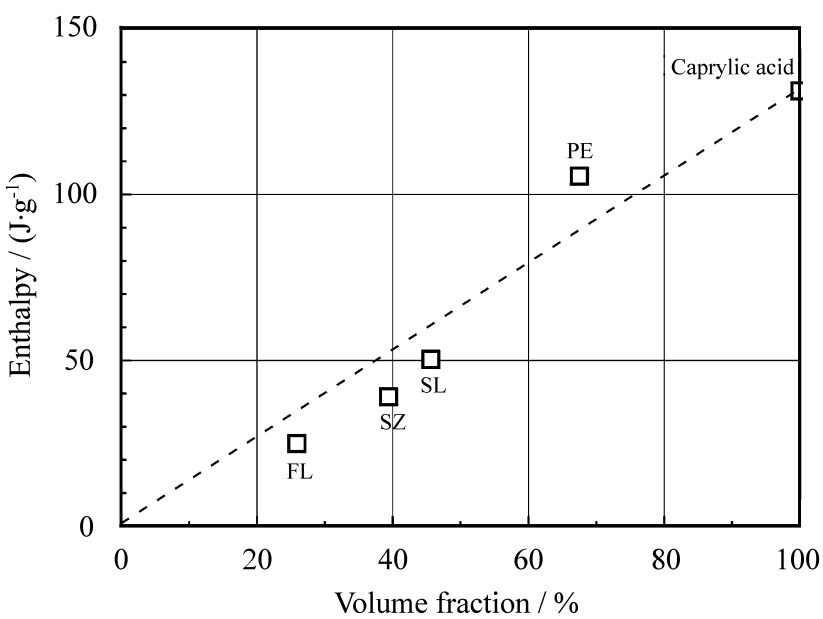

图6　相变储能复合材料的相变焓与有机相变物质体积含量的关系

Fig. 6　Phase-changing enthalpy versus volume fraction of caprylic acid in composites

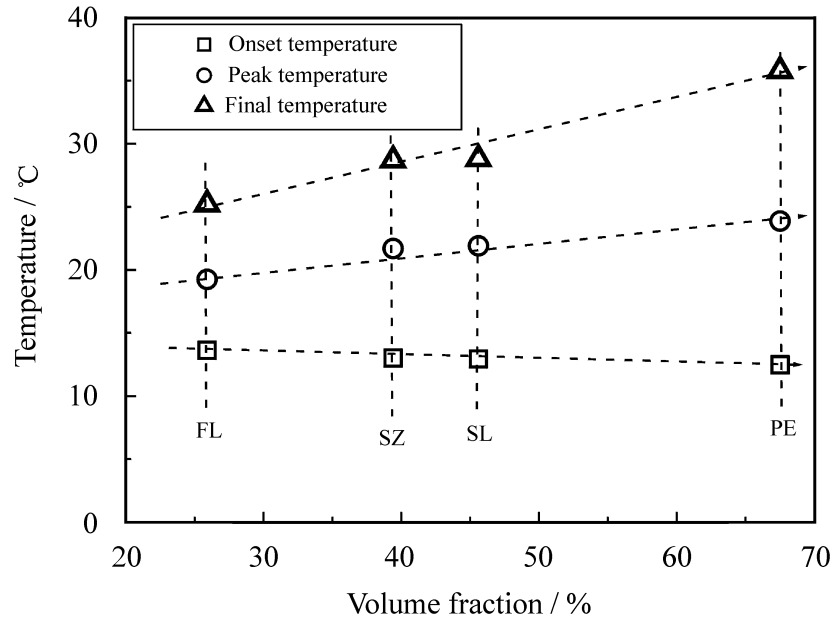

图7　相变储能复合材料的相变温度与有机相变物质体积含量的关系

Fig. 7　Phase-changing temperature versus volume fraction of caprylic acid in composites

而出现宽化趋势，由FL 复合材料的10 ℃左右增加到PE 复合材料的大于20 ℃。究其原因，可能是因为多孔介质骨架不同的导热性能在样品内部形成比较大的温度梯度，导致相变温度范围的宽化。

3　相变储能复合材料的耐久性能

相变储能复合材料在使用过程中，多孔介质中储藏的相变物质不断发生凝固 熔化的循环。凝固 熔化循环常常伴随着体积变化，产生较强的内部压力，对复合材料的结构构成威胁，所以需对相变储能复合材料在多次凝固 熔化循环后的性能进行检测。本文中采用质量损失方法，即测量材料在多次凝固 熔化循环后的质量损失评价其耐久性能。

图8 中 A、B、C 分别为含相变物质 70 %、50 % 和30 % 的带低渗透性膜层的多孔介质颗粒，D、E、F 分别为含相变物质 70 %、50 % 和30 % 的无低渗透性膜层的多孔介质颗粒。从图中可以看出：无低渗透性膜层的颗粒在多次凝固 熔化循环后的质量损失很大，而带低渗透性膜层的颗粒质量损失比较小。3 种带膜层颗粒在100 次循环后质量损失小于5 %，而无膜层颗粒的质量损失最多可达20 % 以上。在循环150 次时，发现个别含相变物质70 % 的带膜层颗粒发生了破坏，而含相变物质 50 % 和30 % 的两种带膜层颗粒保持完好，质量损失增加很小。循环200 次时，含相变物质为70 % 的带膜层颗粒多数发生了破坏，而含相变物质 50 % 和30 % 的两种带膜层颗粒均依旧完好，表现出优良的耐久性能。

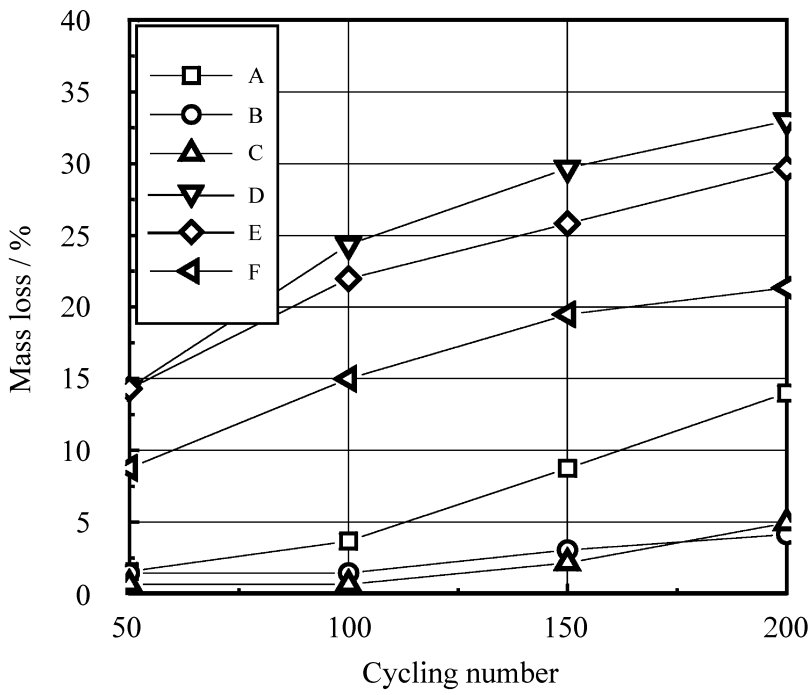

图8　相变储能复合材料的耐久性能

Fig. 8　Cydic perfor mance of the co mposites

4　相变储能复合材料的节能功能的初步分析

为考察相变储能复合材料的节能功能，设计和制作了1 个凉屋顶建筑模型（Cool roof model），其形状和尺寸如图9 所示。其中的右图为模型三维形状，左图为A-A 处的剖面图。模型由上到下依次是厚4 mm 的纸箱板、厚10 mm 的相变储能复合材料层和壁厚4 mm 的纸箱，纸箱的高度×宽度×长度分别为270 mm×320 mm×320 mm。在相变储能复合材料层的中心位置和角位置以及纸箱的中心位置和角位置布置了精密铂电阻温度计。为了比较，还制作了一个对比建筑模型（Control model）。在对比建筑模型中，以多孔介质——膨胀珍珠岩替换相变储能复合材料，膨胀珍珠岩是1 种性能优良的建筑隔热材料。对比模型的参数与凉屋顶建筑模型一致，并且在相同位置上也布置了精密铂电阻温度计。采用微机化多路温度采样仪对二模型内、屋顶和室外空气温度进行测试。

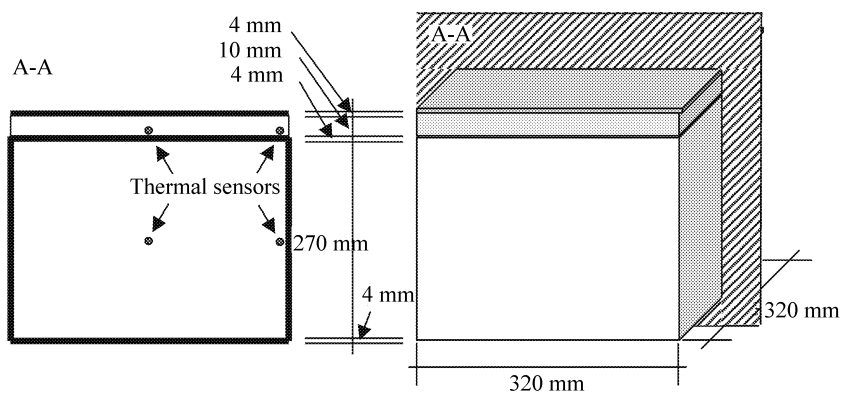

图9　凉屋顶建筑模型

Fig. 9　Cool roof model

采用相变温度为30 ℃的癸酸（Capric acid）作为相变物质，采用膨胀珍珠岩作为多孔介质，以环氧树脂作为低渗透性膜层。相变物质在多孔介质中的载入量为40 %。首先将两个建筑模型放在室温为25 ℃的室内冷却8 h。然后在中午时间，将二者同时转移到室外。实验时间为2003 年7 月29 日，室外天气晴好，无遮拦条件下的露天空气温度达40 ℃以上。

图10 给出了实测的空气温度（实线）、凉屋顶建筑模型的相变储能复合材料层中心位置温度（圆圈连线）和对比建筑模型的多孔介质层中心位置温度（方块连线）。没有采用相变储能复合材料的建筑模型屋顶温度上升很快，并且因为其集热效果，超过了空气温度，接近50 ℃。而采用了相变储能复合材料的凉屋顶建筑模型屋顶温度在很长时间里低于空气温度（2.5 h）和对比建筑模型屋顶温度（4 h）。图11 为二建筑模型室内中心位置温度差值随时间的变化情况。很明显，采用相变储能复合材料作为凉屋顶的建筑模型内中心位置温度在较长时间内比采用多孔介质作为屋顶的对比建筑模型的中心温度低了近3 ℃。相变储能复合材料层发挥了较强的隔热效果。

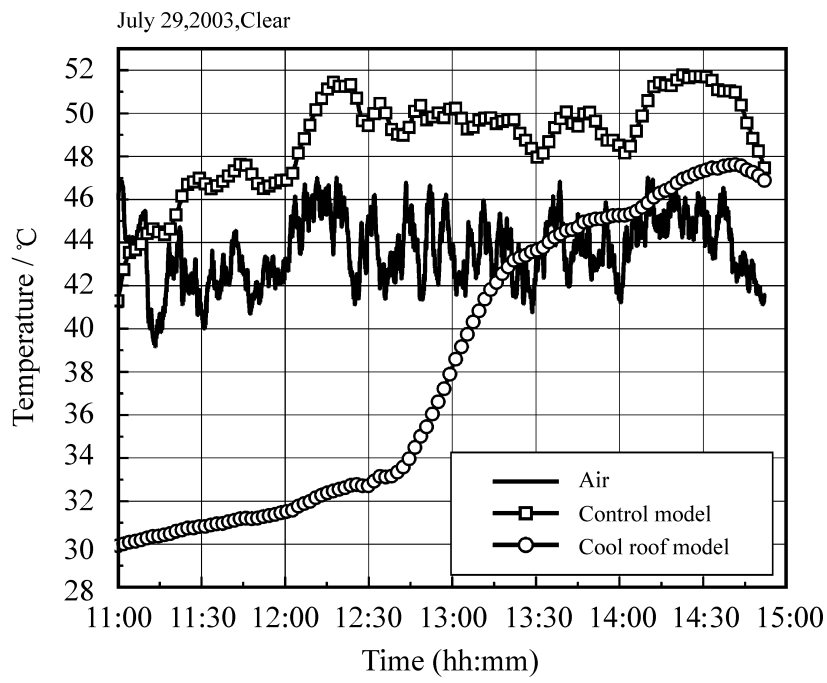

图10　空气温度和模型屋顶中心位置温度

Fig. 10　Air te mperature and roof te mperatures

采用相变储能复合材料制作建筑物模型的屋顶可以有效阻隔和延缓屋顶太阳辐射产生的热量流入建筑模型内部，一些数值研究结果也证实了这一点[8,9]。其机理为：当室外热量通过屋顶向室内流动时，不断被相变物质的相变过程（熔化）所吸收。只有当相变物质完成相变，室外热量才能进入到室

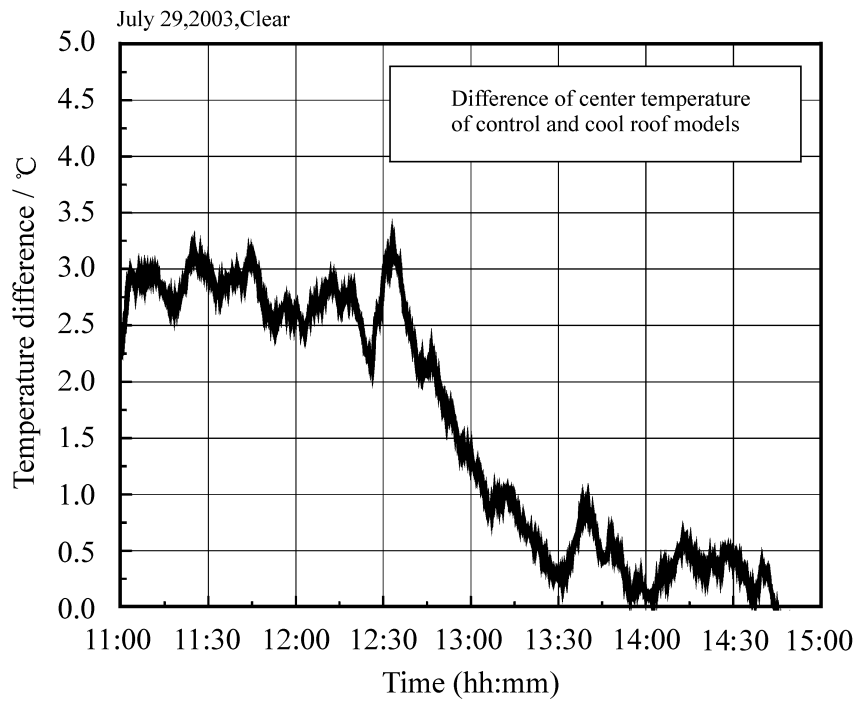

图11　二模型室内中心位置温度差值随时间变化

Fig. 11　Difference of the center temperature of models

内中。因此，在屋顶或墙壁中载入足够的相变物质可有效阻止室外热量。

利用相变储能复合材料的储能功能和隔热功能可以大幅度降低建筑物空调对电能的消耗[10]。例如在凉爽的夜间使用处于电网负荷低谷的廉价电能为相变储能复合材料构成的屋顶制冷，将冷量储藏在其中，用于白天阻隔室外的热量，这对于电力负荷具有削峰填谷的功能。夜间由于室外温度较低，空调的制冷效率(COP)比白天高，因此不仅可利用分时电价而为用户节省了电费，还能真正地减少电能的消耗。Udagawa[11]和Ryu[5]采用数值模型分析了采用相变储能楼板的运行费和电能节省情况。其分析结果显示：在分时电价为1∶3的情况下，运行费可节约27%～47%，而电能可以节约45%～75%。而且，如果在储能屋顶中排列水管，可以将其中蓄存的太阳能转化为热水获得利用，进一步起到提高建筑物的综合节能效果。

5　结束语

本文中采用多孔介质和有机相变物质制备颗粒型相变储能复合材料，并研究其相变储能性能和耐久性能，借助建筑物实验模型评价了该复合材料在建筑物综合节能方面的功效，研究结果可做如下总结。

本文中选用的无机多孔介质孔空间大，孔内酸碱环境中性，与有机相变物质具有良好的相容性。采用真空浸渗方法，可以使有机相变物质进入到多孔介质中从亚微米到数百微米的孔径空间内，占据大部分孔空间，借助毛细管效应和低渗透性膜层可以有效地将有机相变物质封存在无机多孔介质中。所形成的复合材料具有优良的相变储能性能和耐久性能。

相变储能复合材料的相变储能性能一方面受到有机相变物质在多孔介质中的体积含量的影响，另一方面受到多孔介质孔结构骨架的影响。随着体积含量的增加，相变储能量呈线性增加。而相变温度随体积含量的增加却发生不同的变化，其中相变起始温度随体积含量的增加基本保持恒定；而峰点温度和终止温度随体积含量增加而发生明显的增大。3种温度不同的变化规律导致相变过程温度范围随相变物质的体积含量的增加而出现宽化的趋势。

与传统的保温隔热材料——膨胀珍珠岩相比，相变储能复合材料具有更优良的建筑综合节能功效。采用相变储能复合材料制作建筑物模型屋顶可以有效阻隔和延缓太阳辐射产生的热量流入建筑模型内，而其中蓄存的太阳能又可获得有益的应用。

参考文献:

[1] Iirayama Y, Jolly S, Batty W J. Investigation of thermal energy storage within building thermal mass in northern Japan through dynamic building and building services simulation [A]. In: Ochifuji K, Nagano K, eds. Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Energy Storage [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1997. 355-360.

[2] Strumpf H J, Coombs M G. Solar receiver for the space station Brayton engine [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 1988, 110(4): 295-300.

[3] Zalba B, Marin 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(3): 251-283.

[4] 王岐东，张学义，康惠宝. 复合相变储能材料的选择[J]. 北京轻工业学院学报，1997，15(1)：61-65.

[5] Ryu Y. A study on environmental characteristics of the air-conditioning system with floor thermal storage [A]. In: Ochifuji K, Nagano K, eds. Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Energy Storage [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1997. 361-366.

[6] Ismail K A R, Castro J N. PCM thermal insulation in building [J]. International Journal of Energy Research, 1997, 21(14): 1281-1296.

[7] 张　东，周剑敏，吴科如，等. 相变储能混凝土制备技术研究[J]. 建筑材料学报，2003，6(4)：383-389.

[8] 马芳梅，金六一. PCM建筑材料的热特性及计算模型[J]. 华中理工大学学报，1996，24(11)：96-98.

[9] 李峥嵘. 蓄能结构传热过程分析[J]. 同济大学学报，2001，29(3)：338-341.

[10] 张　东，周剑敏，吴科如. 相变储能复合材料及其电力调峰功能的分析[J]. 华东电力，2003，31(9)：27-30.

[11] Udagawa M, Maki N, Roh H, et al. Study on the heat storage type of air-conditioning system using floor slab thermal mass for office building[A]. In: Ochifuji K, Nagano K, eds. Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Energy Storage[C]. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1997. 175-180.

(上接第73页)

类似的文摘还有:

*动力学环境是空间光学遥感器极其组件研制中不可忽视的一个重要因素，因为它会对整机或组件造成结构性的破坏，所以在其研制的不同阶段必须进行充分的动力学环境试验。空间光学系统是执行重要任务的子系统，在结构及其性能、工作精度要求、密封性、可靠性方面均有比较特殊的要求。组件乃至系统必须经历动力学环境试验的严格考核，而且必须在此基础上通过其它相关试验做进一步测试。*针对空间光子组件及系统的特点和要求，对各种因素进行了综合研究并编制了各类组件的动力学环境试验大纲，同时对试验中的控制、监测、试验夹具安全等诸方面技术实施做了分析和探讨。

*纳米材料具有奇异结构和特异功能，使材料的电学、力学、磁学及光学性质发生了巨大的变化。*本文综述了纳米材料的制备及纳米烧结方法，介绍了纳米材料科学研究的最新研究动向，纳米材料研究过程中遇到的问题，并对纳米材料的发展进行了展望。

*管成型以其易于实现零件的轻量化，强韧化，高效精确低耗的特点，而成为先进塑性成型技术发展的一个重要方向。管先进塑性加工技术的的诞生、应用和发展离不开对重要基础问题的研究和掌握。*本文围绕管轴压精密成型和管精确弯曲领域的基础问题进行了研究。

4. 限制文摘只表示新情况，新内容，过去的研究细节可以取消;

5. 不说无用的话，如“本文所谈的有关研究工作是对过去老工艺的一个极大的改进”，“本工作首次实现了...”，“经检索尚未发现与本文类似的文献”等词句切不可进入文摘;

6. 作者在文献中谈及的未来计划不纳入文摘;

7. 尽量简化一些措辞和重复的单元，如:

不用	而用
at a temperature of 250 ℃ to 300 ℃	at 250 ℃- 300 ℃
at a high pressure of 2000 psig	at 2000 psig
at a high temperature of 1500 ℃	at 1500 ℃
discussed and studied in detail	discussed

8. 文摘第一句应避免与题目(Title) 重复。

(二). 文体风格

1. 文摘叙述要完整，清楚，简明。

2. 尽量用短句子并避免句形单调。

3. 用过去时态叙述作者工作，用现在时态叙述作者结论。

如“The structure of dislocation cores in GaP as nvestigated by weak-beam electron microscopy. The dislocations re issociated into two Shokley partials with separations of 80 ±10 and 40 ±10 A in the pure edge and screw cases respectively. The results how hat …”

4. 能用名词做定语不要用动名词做定语，能用形容词做定语就不要用名词做定语。

例如: 用 measurement accuracy　　不用 measuring accuracy

用experimental results　　不用experiment results

可直接用名词或名词短语作定语的情况下，要少用of 句型。

例如: 用 measurement accuracy　　不用accuracy of measurement

用camera curtain shutter　　不用curtain shutter of camera

用equipment structure　　不用structure of equipment

(下转第121页)