定形复合相变储能材料实验研究

方贵银1,李 辉2

(1. 南京大学 物理系, 江苏 南京 210093;

2. 南京大学 材料科学与工程系, 江苏南京 210093)

摘 要:提出了研制一种定形的复合相变储能材料,通过实验分析了所研制的储能材料的融点、融解热、热稳定性及微相结构等性能。该储能材料是由2种相变材料组成,通过物理吸附的方法将其复合在固态支撑材料中。在热分析中,用示差扫描量热仪(DSC)来测定储能材料的融点、融解热,用热重分析仪(TG)测定其热稳定性,并用扫描电镜(SEM)观测了材料的微相结构。测试结果表明,该储能材料具有较高的相变潜热和较好的热稳定性,因此可被应用于储能和热能回收系统中。

关键词: 定形;相变储能;复合材料;热学性能 中图分类号: TB³⁴;O^{414,13} **文献标;**

文献标识码:A

文章编号:1006-7086(2003) 03-0171-04

INVESTIGATION ON SHAPE-STABILIZED THERMAL ENERGY STORAGE PHASE CHANGE COMPOSITE MATERIAL

FANG Gui-yin¹, LI Hui²

(1. Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The shape-stabilized thermal energy storage phase change composite material is presented. The properties of thermal energy storage material include melting point, the heat of fusion, thermal stability and microstructure are investigated. The shape-stabilized thermal energy storage phase change composite material is composed of thermal energy storage material and solid skeleton material by physical adsorption. The Differential Scanning Calorimeter (DSC) was used to determine melting point and heat of fusion of thermal energy storage material. The thermogravimetry (TG) instrument was used to determine the thermal stability of the thermal energy storage material. The microstructure of the thermal energy storage material is viewed by Scanning Electron Microscope (SEM). The results show that the material has higher latent heat and better thermal stability, so it can be used in thermal energy storage and heat recovery system.

Key words: shape-stabilized; phase change thermal energy storage; composite material; thermal properties

1 引 言

节能与环保是能源利用领域中最重要的课题,利用相变材料的相变潜热进行能量的贮存(蓄冷、蓄热)是 一项新型环保节能技术。相变材料在其本身发生相变的过程中,吸收环境的热(冷)量,并在需要时向环境放 出热(冷)量,从而达到控制周围环境温度和节能的目的。它在制冷低温、太阳能利用、建筑节能、热能回收、航 空航天等领域都有广泛的应用前景。

收稿日期:2003-04-21.

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK²⁰⁰³⁰⁷²);南京大学分析测试基金项目(WL²⁻⁴);南京大学人才培养基金项目 (⁰²⁰⁴⁰⁰⁵)。

作者简介:方贵银(1963-),男,安徽省望江县人,博士,副教授,从事制冷低温与蓄冷技术研究。

目前常用的相变储能材料主要包括无机物和有机物两大类。绝大多数无机物相变储能材料具有腐蚀性,而且 在相变过程中具有过冷和相分离的缺点,影响了其储能能力;而有机物相变储能材料不仅腐蚀性小、在相变 过程中几乎没有相分离的缺点,且化学性能稳定、价格便宜。但有机物相变储能材料普遍存在导热系数低的 缺点,致使其在储能系统的应用中传热性能差、储能利用率低,从而降低了系统的效能。因此,研制储能密度 大、性能稳定的复合相变储能材料成为该研究领域的热点和难点。

针对储能材料存在的种种不足,国内外都进行了一些相变储能材料的制备及其性能的研究。文献[1]研究了硬脂酸材料的热性能和相变稳定性。该储能材料的相变温度为 60~61 °C,相变潜热为 186.5 kJ/kg,但 该储能材料需要容器封装,增加了传热热阻。文献[2]研究了癸酸、月桂酸、十五烷混合物的蓄能、释能特性。 该储能材料需要容器封装,增加了传热热阻。文献[2]研究了癸酸、月桂酸、十五烷混合物的蓄能、释能特性。 该储能材料的融解温度为 13.3 °C、融解热为 142.2 kJ/kg。由于该材料的导热性能较差,其凝固过程需要较 长时间,从而使其应用受到一定限制。日本冈山大学的稻叶英男教授对水/油储能材料的储热特性、流动特性 及系统换热特性进行了研究^[5]。水/油系统中,石蜡颗粒直径一般为毫米量级(2~6 mm),在使用该系统时, 必须设法将油水分离。赵镇南等人对研制的潜热型微乳液进行了传热性能测试^[6],研究结果表明:其传热能 力较水有明显增加,但黏性却为水的 10 倍以上。张寅平等人进行了潜热型微乳浆和微胶囊研制及其储传热 机理的研究^[5],研制出了直径为微米量级的十四烷相变微胶囊和微乳浆,其中相变微乳浆黏性比水稍大。文 献[6]制备了一种固态相变材料,该材料的相变温度为 35 °C,相变焓为 73.6 kJ/kg,该材料的相变潜热偏低。 文献[7]研究了水合乙酸钠的相变蓄热性能,该材料的相变点为 58 °C,相变热为 199 kJ/kg,但该材料存在过 冷和分层现象。文献[8]通过对"钙钛矿型"和"塑性晶型"材料的合成、配方及其与环氧树脂、铝粉和室温固化 硅橡胶的共混,得到相变温度 30~40 °C,相变焓大于 100 kJ/kg 的固-固相变材料,该材料可用在蓄热系统 中,但其相变潜热偏低。由于相变储能技术的复杂性和涉及的范围较广,所以国内外的科研人员在各自的研 究领域都进行了不懈的努力,并取得了一些有价值的研究成果。

2 实验部分

2.1 储能材料的制备

该储能材料是由 A 和 B 两种相变材料组成。相变材料 A 是主储能材料,相变材料 B 是辅储能材料,它 主要起调整相变温度和成核剂的作用。首先将相变材料 A 和 B 按 90:10 的质量比装入一只烧杯中,然后将 该烧杯盛入到 70℃的恒温水中加热,边加热边搅拌该储能材料,待其融化成均匀的液态为止。再准备适量的 固态多孔支撑材料,该材料是微小颗粒状,按相变材料与固体支撑材料的质量比为 47:53 倒入盛有液态储 能材料的烧杯中,并使其混合均匀。由于分子间作用力和表面张力的作用,储能材料被吸附在固体支撑材料 中,使相变材料在宏观上失去了流动性,但是在微观上仍是固-液相变的形式。该类相变材料不需容器盛装, 根据需要可以做成各种形状。

2.2 储能材料的融解热

储能材料的融解热采用美国 Perkin-Elmer 公司的示差扫描量热仪 Pyris ¹ DSC 进行测试。该仪器采用 铟作为标准样品,待测样品被密封在一个铝皿里,试样降温过程由一个两级制冷系统完成。试样降温过程从 $60 \degree$ 降至 $-30 \degree$,其降温速率为 $5 \degree$ /min;试样升温过程从 $-30 \degree$ 升至 $60 \degree$,其升温速率为 $5 \degree$ /min。

首先,在DSC 中将样品冷却到其融点温度以下,然后以恒定的速率加热,标准样品的温度也以恒定的速率增加。如果待测样品不发生相变,那么待测样品和标准样品之间的温差将产生一条近似的水平线;如果待测样品发生相变,那么两样品之间的温差将产生一条偏离直线的曲线。直线和曲线之间的面积表示发生相变所消耗的能量,该面积可由 DSC 中的计算程序自动积分求出^[9,10]

2.3 储能材料的热稳定性

为了测试该定形复合储能材料的热稳定性,将其从室温(20℃)加热到70℃,加热速率为10℃/min,然 后在70℃温度下恒温保持20min,测试其质量变化情况,从而确定相变材料在固体支撑材料中的稳定性。

2.4 储能材料的微观结构表征

为了观测相变材料与固体支撑材料的结合情况,采用扫描电镜放大3000倍以观察其微相结构。

3 结果与讨论

图 1 为纯相变储能材料融化过程的 DSC 曲线。由图 1 可知,该相变材料的融化温度为 53 .469 ℃,测试 样品质量为 3 .186 mg,吸热峰面积为 521 .155 mJ,则其融解热为 163 .576 J/g。图 2 为定形复合相变储能材 料融化过程的 DSC 曲线。由图 2 可知,该相变材料的融化温度为 54 .646 ℃,测试样品质量为 11 .499 mg,其 吸热峰面积为 1 355 .291 mJ,则其融解热为 117 .862 J/g。由图 1 和图 2 可以看出,相同质量的相变材料在



图 1 纯相变储能材料融化过程的 DSC 曲线



固体支撑材料中的蓄热能力比纯相变材料强,若将相变材料仅仅简单地与固体支撑材料混合,那么按混合比例计算,其相变潜热值应为 76.881 J/g,而实测值则为计算值的 1.53 倍。这说明样品中的相变材料与固体支撑材料在分子水平上复合形成了定形相变储能材料。分子间作用

力和表面张力有助于改善复合储能材料的蓄热能力。

图 ³ 为定形复合相变储能材料的 TG 曲线。由图 ³ 可见,在恒 温 ⁷⁰ ℃、²⁰ min 的情况下,其失重率仅为 ² .94%。这主要是样品的



图 4 定形复合相变储能材料扫描电 镜图 脱水失重,因为在材料的制 备过程中空气中的少量水气 会吸附在固体支撑材料上, 当其加热时,这部分水气首



图 3 定形复合相变储能材料的 TG 曲线

先要脱附,而固体支撑材料中的相变材料并没有损失。

图 4 为定形复合相变储能材料扫描电镜图。由图 4 可以观察到白 色致密的相变材料吸附在固体支撑材料中,并与支撑材料熔为一体。 这主要是由于固体支撑材料具有较大的比表面积,其界面的相互作用 较强,能将相变材料和支撑材料充分地结合起来。

4 结 论

采用物理吸附的方法将相变材料复合到固态支撑材料中,制得定 形复合相变储能材料。通过 DSC、TG、SEM 的测试分析,表明相变材 料在固态支撑材料中的蓄热能力得到提高,发生相变时其热性能稳 定,并且相变材料能与固态支撑材料很好的结合。测试结果表明,该定

形复合储能材料具有较高的相变潜热和较好的热稳定性,因此可被应用于储能和热能回收系统中。

参考文献:

[1] AHMET SARIT, KAMIL KAYGUSUZ. Thermal energy storage system using stearic acid as a phase change material

[J]. Solar Energy, 2001, 71(6):365~376.

- [2] MARIA NATALIA R. DIMAANO, TAKAYUKI WATANABE. The capric-lauric acid and pentadecane combination as phase change material for cooling applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2002, 22:365~377.
- [3] HIDEO INABA, KENJI SATO. Latent cold heat energy storage characteristics by means of direct-contact-free ing between oil droplets and cold water solution[J]. International Journal of Heat Mass Transfer, 1997, 40(13): 3 189~ 3 200.
- [4] 赵镇南,吴挺,时雨荃,等.相变乳浆液的流变和传热性能研究[J].工程热物理学报,2001,22(5):589~592.
- [5] HU XIANXU, ZHANG YINPING. Novel insight and numerical analysis of convective heat transfer enhancement with microencapsulated phase change material slumes: laminar flow in a circular tube with constant heat flow [J]. Interational journal of Heat Mass Transfer, 2002, 45:3 163~3 172.
- [6] 姜勇,丁恩勇,黎国康.一种新型的相变储能功能高分子材料[J].高分子材料科学与工程,2001,17(3):173~175.
- [7] 徐伟亮.水合乙酸钠相变蓄热研究[J].科学通报,1999,15(4):288~291.
- [8] 陈传福, 习复, 潘增福, 等. 一种新型贮能材料的研制及其应用前景[J]. 中国空间科学技术, 1995, (5): 31~36.
- [9] FELDMAN D, SHAPIRO M M, BANU D, et al. Fatty acids and their mixtures as phase change materials for thermal energy storage[J]. Solar Energy Mat., 1989, 18:201~216.
- [10] CANTOR S. Application of DSC to the study of thermal energy storaga[J]. Thermo Acta, 1978, 26(6):39~46.

(上接第 133 页)

- [39] 陈旭,张启亮,刘庆,等.正压漏孔漏率校准装置的研制.第十届全国质谱分析和检漏会议文集[C].江苏无锡:中国真 空学会质谱与检漏专业委员会,2001.28.
- [40] 张涤新,李得天,张建军,等.正压漏孔校准装置[J].真空科学与技术,2001,(1):55.
- [41] WAELCHLI U, STOECKLI A L, RAPP F, et al. Fundamental leak calibration system for gas leaks with a defined pressure difference over the leak element [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1996, 14(3):1 247.

(上接第159页)

具有局限性,尤其是耐湿、磨损、冷热交变、酸、碱等试验都属于单项加速模拟试验,与实际环境差别较大。如 果条件容许,应做更接近实际工况的联合环境模拟试验。另外需要说明的是,之所以将除霜性能的考察温度 定在-13℃,是由于加热电压不能太高所致。

参考文献:

- [1] 国家标准局·汽车用安全玻璃[S]·中华人民共和国国家标准·1989-03-01 实施.
- [2] 常天海,黄光周,于继荣,等.冰柜门玻璃用低辐射薄膜的防结露性能的理论和实验研究[J].真空科学与技术,2002,22 (1):37~40.
- [3] 常天海,黄光周,于继荣,等,汽车前挡风玻璃用 ITO 薄膜的隔热及节能实验研究[J].真空,2002,(3):18~22.