

相变储能矿物材料研究现状及其展望

顾晓滨, 秦善*, 牛菁菁

北京大学 地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

摘 要:相变储能材料因为储能密度高, 热导率大, 相变过程近似恒温等特点, 所以被公认为是一种很有前景的储能材料。在相变储能材料中, 矿物储能材料占有重要地位, 被广泛应用于太阳能存储、工业余热回收和各种控温领域。本文首先介绍了相变储能材料的一般概念, 然后以矿物材料为重点, 总结了常见的相变储能矿物材料和矿物复合相变储能材料的来源、物化性质、功能等。最后回顾了目前相变储能矿物材料的主要应用领域, 指出目前相变储能矿物材料研究过程中有待解决的问题, 并展望了其应用和发展前景。

关 键 词:相变储能; 矿物材料; 太阳能; 应用

中图分类号:P574 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-2802(2014)06-0932-09 **doi:**10.3969/j.issn.1007-2802.2014.06.023

Research Status and Prospect on Phase Change Mineral Materials

GU Xiao-bin, QIN Shan*, NIU Jing-jing

*Key Laboratory of Orogenic Belt and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences,
Peking University, Beijing 100871, China*

Abstract:Phase change material (PCM) is known as an ideal energy storage material due to its high energy storage density, good thermal conductivity and characteristics to store heat at a constant temperature (melting point). The phase change mineral material (PCMM), an important kind of PCM, is widely used in fields of solar energy storage, heat recovery from industrial wastes and temperature controlling. This paper introduced the general concepts of PCM and PCMM, summarized the source, thermo-physical properties and applications of common PCMM, and reviewed the current major applications of PCM. In the end, this paper pointed out the problems to be solved and proposed the development prospect of PCM in the future.

Key words:phase change energy storage; mineral material; solar energy; application

能源是人类生存和发展的基础。随着科学技术的发展, 人类对能源的需求日益增加, 可是目前人类赖以生存的化石能源是有限的, 根据 2013 年 6 月发布的 BP 世界能源统计年鉴数据, 世界剩余石油资源只能开采 52.9 年 (Petroleum British, 2008), 因此人们不得不把目光更多地投向了可再生清洁能源, 如太阳能、风能、水能等。然而可再生能源本身的劣势或相关的新能源技术发展过于缓慢等原因, 制约了它们的利用。我们所熟知的太阳能, 具有取之不尽用之不竭且无污染的特点, 被广泛认为是最

有潜力的可再生能源, 然而由于昼夜、季节、气候等原因的限制, 使真正能被人们利用的太阳能很少。为了使太阳能等清洁能源成为连续、稳定的能源, 从而最终成为能够与常规能源相竞争的替代能源, 就必须很好地解决蓄能问题。解决蓄能问题很重要的途径之一就是提高储能材料的性能。高性能储能材料不仅能够解决太阳能受气候和时间影响波动大的问题, 而且能够提高能源系统的效率和稳定性, 从而使太阳能能够得到更加充分的利用。

储能材料按照储能方式可分为化学反应储能、

收稿日期: 2013-10-09 收到, 2013-11-08 改回

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (2132024)

第一作者简介: 顾晓滨 (1988—), 男, 博士研究生, 研究方向: 矿物材料、储能材料。E-mail: XiaobinGu@pku.edu.cn.

* 通讯作者简介: 秦善 (1962—), 男, 教授, 研究方向: 矿物学。E-mail: sqin@pku.edu.cn.

物理储能,而物理储能又可分为显热储能和潜热储能。其中化学反应储能是利用可逆反应的反应热来实现储能的,这种方式虽然储能密度较大,但是技术复杂且使用不便。显热储能是利用储能材料温度变化来进行热量的储存,这种方式虽使用简单,但其材料自身的温度在不断变化,无法达到控温的目的,且储能密度低,导致相应的储能装置体积相对较大,因此应用价值不是很高。相比较而言,潜热储能是利用材料在相变时吸热或放热来储热或释热的,这种储能方式不仅储能密度较高,而且储能装置简单且设计灵活,最重要的是这种材料在相变储能过程中保持近似恒温。因此潜热储能即利用相变储能材料的储能方式最具发展前途,也是目前应用较多的一种储能方式(姜勇等,1999)。图1介绍了热能存储的几种主要方式,本文讨论的相变储能矿物材料主要属于固液相变储能材料的范畴。

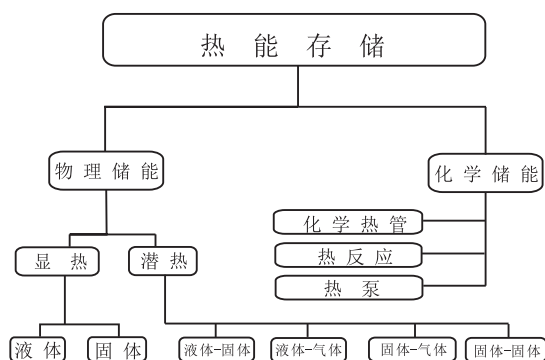


图1 热能存储的不同方式

Fig. 1 Different types of thermal storage

1 相变储能材料概述

1.1 相变储能材料的定义

广义上,相变储能材料(phase change material PCM)是指在物相变化过程中,可以与外界环境进行能量交换,并因此控制环境温度和储存能量的材料(尚燕和张雄,2005)。以固液相变储能材料为例,其由固态变为液态或由液态变为固态的过程称为相变过程,在这个过程中相变储能材料将吸收或释放大量的潜热,且材料温度保持近似恒定(Zalba *et al.*, 2003)。图2是相变储能材料储(放)热过程的模式图,在储热的开始阶段,相变储能材料与显热储能材料类似,吸热时固体温度升高;当达到了相变储能材料的相变点时,相变储能材料开始相变过程,同时吸收大量的热,温度却基本上恒定;当相转变过程完成后,相变储能材料重新开始了随着吸热过程而温度升高的阶段,也即液态显热储能阶段。在放

热阶段,相变储能材料首先经历的同样是显热放热阶段,而当温度达到材料的相变点时,材料并不能马上凝固放热,而要等到温度低于相变点才会结晶,这就是相变储能材料的过冷现象。通常相同温度范围同厚度的相变储能材料储热能力分别约为水、混凝土的3倍和6倍,因此相变储能材料储热性能要明显优于传统建筑材料(David *et al.*, 2011)。

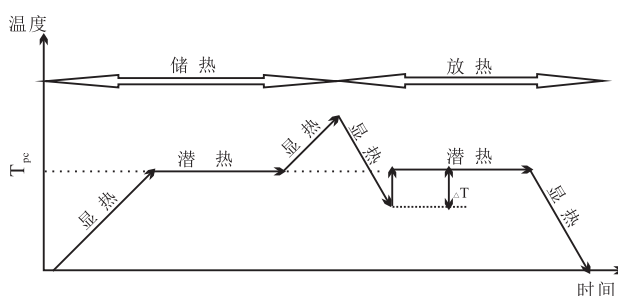


图2 加热和冷却过程中相变储能材料温度变化模式

Fig. 2 Schematic temperature change during heating (melting) and cooling (solidification) of the PCM

1.2 相变储能材料的分类

相变储能材料按照不同的分类标准可以有很多分类体系。根据相态变化,相变储能材料分为液态-气态、固体-固体、固体-液态、固体-气态4类;而根据化学组成,又可分为有机相变储能材料、无机相变储能材料、复合相变储能材料、金属/合金相变储能材料;根据相变温度则分为低温、中温、高温三类相变储能材料。本文关注的相变储能矿物材料是属于固态-液态转变、中低温、无机相变储能材料的范畴。

1.3 相变储能材料的性质

优良的热物性和经济性等是相变储能材料能够很好发挥作用的关键因素。以固液相变材料为例,理想的相变储能材料应具有以下性质:

1.3.1 热性能 ①适合的相转变温度(熔点);②较高的相变潜热;③固体和液体状态都具有较大的热导率。

显然,需要根据具体应用来选择合适的相变储能材料,例如将相变储能材料应用于室内取暖,可选用相变点在20~30℃的相变储能材料;而将其应用于太阳能热水器蓄热罐时,需要60℃左右或者更高的相变储能材料来蓄热,从而满足人们对生活用水的基本需求。与此同时相变潜热应该越大越好,这样就可以降低储热设备的体积,减少占用空间,提高热存储效率。较大的热导率有利于相变储能材料能量存储中蓄放热过程顺利、及时、高效地进行。

1.3.2 物理性能 ①高密度;②相变过程中较小的体积变化率;③较低的蒸汽压。

较大的密度有利于降低储热设备的体积,而相变过程中较小的体积变化率和较低的蒸汽压可以降低对封装容器的性能要求,降低成本。

1.3.3 动力学性质 ①没有或较小的过冷度;②充分的结晶。

过冷现象是指物质冷凝到凝固点却并不结晶,而需要到凝固点以下的一定温度才能开始结晶。过冷问题一直是抑制相变储能材料,特别是无机盐相变储能材料广泛应用的主要问题,因此理想的相变储能材料应采取措施尽可能避免过冷现象的发生。充分的结晶可以实现材料的充分吸放热,更好地发挥储放能作用。

1.3.4 化学性质 ①长期的化学稳定性(无相分离);②与封装相变储能材料的容器有很好相容性;③不易燃,无污染;④无毒,无害。

相变储能材料在长期的、不断的循环熔冻过程中,生成的含较少结晶水的无机盐不溶于水而沉于溶液底部,从而形成分层,这就是相分离现象。相分离现象会很大程度导致材料的储能性能下降,影响材料的使用寿命,因此性能优良的相变储能材料应该最大限度的抑制相分离问题。相变储能材料对封装容器很好的相容性可以大幅度延长储能设备的寿命,使其更好更稳定地发挥作用。而为了安全,相变储能材料应具有无毒、无害,不易燃等性质。

1.3.5 经济性 ①来源广泛;②储量丰富;③价格低廉。来源广泛、储量丰富、价格低廉是相变储能材料实现广泛应用的基础。

2 相变储能材料中的矿物

在相变储能材料领域,矿物扮演着重要的角色:一方面很多矿物本身就是很好的无机相变储能材料,如南极石、芒硝等,它们具有合适的相变点和较大的相变潜热,通过添加成核剂和增稠剂可以制备性能良好的相变储能材料;另一方面具有特定结构或经过简单改性可得到特殊结构的矿物如膨润土、珍珠岩等,内部的孔隙结构可以作为相变储能材料液态时的良好载体,从而制成性能优良的复合定型相变储能材料。

2.1 相变储能矿物材料

目前,在 5000 多种天然矿物中,具有合适相变点而易于实际应用的相变储能材料并不多。表 1 列出了几种相变点适宜的相变储能矿物材料主要性质。水属于广义矿物的范畴,也是人们利用最早、性能较好的相变储能材料。图 3 展示的是表 1 相变储

能矿物材料相变点与相变潜热的关系。从图 3 中可见,绝大部分相变储能矿物材料属于中低温相变储能材料。

本身作为相变储能材料的矿物需要满足一定的条件:①要有较高的相变潜热,因此在相变过程中能够贮藏或放出足够的热量;②相变过程可逆性好,相变过程体积变化小且过冷度低;③本身无毒,无腐蚀性,成本低;④具有合适的相变温度,满足一定的应用需求。常见的作为相变储能材料的矿物有南极石、芒硝、苏打、水氯镁石、明矾等,以下是对几种常见的相变储能矿物材料的详细描述。

2.1.1 南极石- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1963 年,南极石首先被发现于南极维多利亚陆地(Victoria Land),并因此得名(Torii and Ossaka,1965)。它为三方晶系 $P321$; $a=0.7876\text{ nm}$, $b=0.7876\text{ nm}$, $c=0.3954\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $Z=1$ 。南极石的来源丰富,且制取方法多而简便,因此价格低廉。

南极石是一种常见的无机水合盐相变储能材料,它具有适合人类居住环境的相变温度(29°C)以及较大的相变潜热(190.8 kJ/kg)。很多学者都对南极石的过冷性进行了研究,其中 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为防过冷剂很好地抑制了南极石的过冷,使其能够更好地应用于建筑物智能控温领域(刘栋和徐云龙,2007;Carlsson,2009)。

2.1.2 芒硝- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 芒硝系单斜晶系 $P2_1/c$, $a=1.1512\text{ nm}$, $b=1.0370\text{ nm}$, $c=1.2847\text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=107.8^\circ$, $Z=4$ (Levy and Lisensky,1978)。晶体呈短柱状或针状,通常呈致密块状、纤维状集合体。在干燥空气中逐渐失去水分而转变为白色粉末的无水芒硝。中国目前已探明的芒硝总储量约为 200 亿 t(以无水硫酸钠计),主要分布在西藏、内蒙古、黑龙江、山西、吉林等省区。

芒硝是一种典型的无机水合盐相变储能材料,具有适合人类居住的相变温度(32.4°C)和较大的相变潜热(254 kJ/kg),良好的导热性能、稳定的化学性质、无毒、价格低廉,并且是很多化工产品的副产品,广泛应用于贮存太阳能、各种工业和生活废热(许建俊和华泽钊,1997;黄金和柯秀芳,2008)。

2.1.3 泡碱- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 泡碱的空间群是 $C1c1$, $a=1.283\text{ nm}$, $b=0.9026\text{ nm}$, $c=1.344\text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=123^\circ$, $Z=4$ (Taga,1969)。它是天然石碱一类矿物的主要成分,它主要来自于天然碱湖和固体碱矿。在中国,这种天然碱矿物已经发现 152 处,储量近 4 亿 t。以内蒙古的碱湖最多,西藏

表 1 常见的相变储能矿物材料

Table 1 A list of common phase change mineral materials

序号	矿物名称	成分	相变点 (℃)	相变潜热 (kJ/kg)	导热率 (W/m·K)	密度 (kg/m ³)	参考文献
1	水	H ₂ O	0	333	0.612(液态,20℃) 0.61(30℃)	998(液态,20℃) 917(固态,0℃)	(Abhat, 1983)
2	南极石	CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	190.8	0.540(液态,38.7℃) 1.088(固态,23℃)	1562(液态,32℃) 1802(固态,24℃)	(Lane,2000)
3	泡碱	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	32	246.5	0.544	1442	(Patil and Karale, 2012)
4	芒硝	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	254	0.544	1458(固态)	(Abhat, 1983; Hawes <i>et al</i> ,1992)
5	水氯铁石	FeCl ₃ ·6H ₂ O	37	223	0.55(固态,10℃)	1840	(Belton and Ajami, 1973;聂光华 和张志英,2002)
6	钙硝石	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47	153	—	1900	(宋婧等,2007)
7	泻利盐	MgSO ₄ ·7H ₂ O	48.5	202	—	1670	(宋婧等,2007)
8	钠明矾	NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	61	181	—	1670	(宋婧等,2007)
9	明矾	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	80	184	0.55	1725	(Belton and Ajami, 1973; 宋婧,2007)
10	水镁硝石	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89	162.8	0.490(液态,95℃) 0.611(固态,37℃)	1550(液态,94℃) 1636(固态,25℃)	(Abhat, 1983)
11	铵明矾	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	93.7	269	0.55	1757	(Dincer and Rosen, 2002)
12	水氯镁石	MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	168.6	0.570(液态,120℃) 0.694(固态,90℃)	1450(液态,120℃) 1569(固态,20℃)	(Dincer and Rosen,2002)
13	钠硝石	NaNO ₃	307	172	0.51(液态) 0.59 固态)	2260	(Heine and Heess,1980)
14	钾硝石	KNO ₃	336	116	0.5(液态)	2110	(Graeter and Rheinländer,2001)
15	苛性钾	KOH	380	149.7	0.5	2044	(Pilkington,2002)
16	氯镁石	MgCl ₂	714	452	—	2140	(Heine and Heess,1980)
17	石盐	NaCl	800	492	—	2160	(Pilkington,2002)
18	方氟钾石	KF	857	452	—	2370	(Heine and Heess,1980)

注:“—”代表数据未收集到。

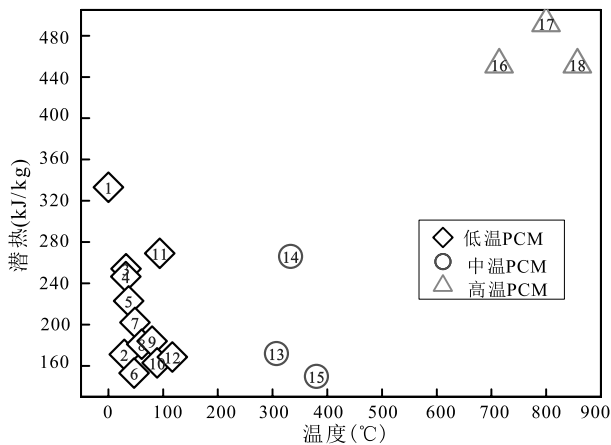


图 3 相变储能矿物材料的分类以及其相变温度和相变潜热

Fig. 3 Classes of PCMM and their typical melting temperatures and melting enthalpies

高原是现代盐湖的集中地,此外南襄盆地和河南吴城也有泡碱分布。

近年来,Na₂CO₃·10H₂O 作为比较有潜力的无机相变储能材料也逐渐受到人们关注,研究(Telkes,1975;田璐和刘星,2010;吴梦一和刘星,2010)。表明它的熔点为 32~36℃,相变潜热约为 246.5 kJ/kg。因为与芒硝具有相近的熔点与相变潜热,因此同样在储存太阳能、建筑物控温等领域有着广阔的应用前景。

2.1.4 铵明矾-NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O 铵明矾是含有结晶水的硫酸铵和硫酸铝的复盐。无色立方晶体 $Pa\bar{3}, a=b=c=1.2240\text{ nm}, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ, Z=4$ (Abdeen,1981)。铵明矾在 120℃时失去 10 分子结晶水,在 250℃时开始进一步失水,280℃以上完全分解。

铵明矾具有较高的相变潜热 269 kJ/kg,合适

的熔点 93.7°C , 较高的导热率 $0.55 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和较小的体积变化率 7% , 而且无毒、价格适中, 在反复融化凝固过程中一般不出现相分离, 是稳定的无机水合盐(赵兰和章学来, 2007)。硫酸铝铵类相变储能材料在电蓄热、回收城市废热等领域, 具有很好的开发价值和市场前景。

2.1.5 水氯镁石- $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与水镁硝石- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐体系 水氯镁石是单斜晶系, 空间群 $C2/m$, $a=0.98607 \text{ nm}$, $b=0.71071 \text{ nm}$, $c=0.60737 \text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90^{\circ}$, $\beta=93.758^{\circ}$, $Z=2$ (Agron and Busing, 1985)。水镁硝石的空间群为 $P2_1/c$, 晶格参数为 $a=0.619 \text{ nm}$, $b=1.261 \text{ nm}$, $c=0.656 \text{ nm}$, $Z=2$, $\alpha=\gamma=90^{\circ}$, $\beta=93^{\circ}$ (Schefer and Grube, 1995)。它们均产于现代和古代盐湖中, 是镁盐矿的主要矿物组分之一, 通常与光卤石、石盐、硬石膏等共生。中国镁盐储量极其丰富, 仅青海钾肥厂就副产水氯镁石约 $2000\times 10^4 \text{ t/a}$, 大量的镁盐因未找到合适的用途而在当地堆积成山, 被公认为“镁害”。如果能够将水氯镁石改性成为良好的相变储能材料有望实现变废为宝。

已有研究表明, 共晶盐相变储能可以通过不同配比来实现对相变材料相变点的调节, 而且在共晶点附近的相变潜热会相对较大, 因此逐渐成为研究热点。据报道, 当按照共晶配比将水氯镁石与水镁硝石混合后, 可以得到具有合适熔点和较大相变潜热值的共晶盐相变储能材料。周权宝等(2011)构建了该体系 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的完整相图(包含多温共晶线, 不同温度的等温线, 共晶点等), 揭示了该体系作为储能材料的原理。该二元共晶组合在 56°C 附近达到共晶点, 具有较大的相变潜热 128 kJ/kg , 并且可以在相变点附近实现相变点的灵活调节, 若应用于太阳能热水器储能水箱, 可以在满足人们生活用水的基础上, 起到减小水箱体积, 节约空间的作用。

2.2 矿物基相变储能材料

作为复合 PCM 载体的矿物首先要求具有稳定的结构形式, 其次要具有较大的内孔容积和较好的导热性能。满足以上要求的矿物主要是二维层状矿物和三维孔道矿物, 它们既能稳定负载大量的 PCM 又具有较好的传导性能。由于矿物基复合相变储能材料拥有众多优势, 逐渐成为现今比较实用的相变储能材料复合方法(李海建等, 2008)。常见的矿物基复合相变储能材料有膨润土复合 PCM、石墨复合 PCM、珍珠岩复合 PCM 等。

2.2.1 膨润土复合 PCM 膨润土是以含蒙脱石为主要矿物品种的黏土矿物共混体, 勘探研究表明, 中

国膨润土的储量世界第一位, 年产量已超过 $350\times 10^4 \text{ t}$, 占世界总量的 60% 。各地膨润土中的蒙脱石含量差别较大, 一般蒙脱石含量在 $20\%\sim 95\%$ 。蒙脱石具有独特的纳米层间结构, 制备膨润土复合 PCM 首先采用“液相插层法”将膨润土进行有机化改性, 再将有机膨润土与用溶剂溶解的液相有机相变储能材料进行混合, 使有机相变储能材料嵌入到膨润土的纳米层间(王志强, 2007)。

由于膨润土纳米层间比表面积大、界面相互作用力强, 因此在储(放)热过程中相变储能材料很难从膨润土的纳米层中解脱出来, 同时膨润土相对一般相变储能材料又具有较高的导热系数, 因此制备的复合 PCM 具有较好的传导性能。它既可以直接作为建材、保温材料原料, 又可二次填充在塑料、纤维、涂料中制成储能制品, 因此在工业、民用领域具有广阔的应用前景。

2.2.2 石墨复合 PCM 石墨是六方晶系, 空间群 $P6_3/mmc$; $a=0.2464 \text{ nm}$, $c=0.6711 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^{\circ}$, $\gamma=120^{\circ}$, $z=4$ 。据国土资源部统计资料, 中国晶质石墨储量 $3085\times 10^4 \text{ t}$, 基础储量 $5280\times 10^4 \text{ t}$; 隐晶质石墨储量 $1358\times 10^4 \text{ t}$, 基础储量 $2371\times 10^4 \text{ t}$, 中国石墨储量占世界的 70% 以上。著名的石墨矿床有黑龙江萝北县白云山石墨矿床, 山东南墅石墨矿床, 内蒙古兴和石墨矿等。石墨为铁黑至钢灰色, 条痕为光亮黑色, 金属光泽, 隐晶集合体呈土状光泽, 不透明。硬度 $1\sim 2$, 性软, 有滑腻感, 染指, 比重 $2.09\sim 2.23$ 。具有良好的导电性(秦善, 2011)。

膨胀石墨具有与天然石墨相似的性能: 耐高温、耐氧化、耐腐蚀、耐辐射、导热性好, 还具有独特的网络状孔隙结构、较大的比表面积和较高的表面活性(赵建国, 2009)。膨胀石墨内部孔隙度可达总体积 90% , 同时却保持很好的机械稳定性, 热导率平行层理方向可达 $20\sim 25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 垂直层理方向为 $5\sim 8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。相比而言, 通常无机相变储能材料的热导率低于 $1.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。因此将相变储能材料渗入到 85% 体积的膨胀石墨空隙, 可以提高热导率 $50\sim 100$ 倍(Mehling and Cabeza, 2008)。综上所述, 膨胀石墨复合相变储能材料在具有良好储热性能的基础上, 改善了材料的导热性能, 具有较好的应用前景。

2.2.3 珍珠岩复合 PCM 珍珠岩是由一种火山喷发的酸性熔岩, 经急剧冷却而成的玻璃质岩石, 因其具有珍珠裂隙结构而得名。中国已在山西、辽宁、内蒙古等十多个省、自治区发现膨胀珍珠岩矿床, 其中产于山西的储量最大。已开发的较大的矿床有: 河

南信阳上天梯、河南罗山、辽宁建平、浙江缙云、吉林九台、山西灵丘等。

珍珠岩复合 PCM 的载体是膨胀珍珠岩,它的使用需综合考虑材料的孔隙度、孔隙连通性、孔隙微观化学环境、颗粒级配、材料成本等因素。膨胀珍珠岩具有高达 80% 的孔隙度,可以吸收超过 70% 体积分量的相变储能材料。用膨胀珍珠岩制备的复合 PCM 是一种储能密度高、耐久性较好的功能建筑材料。这种材料可以储存夜间廉价电力,用于白天的温度调节,从而将白天电力峰值负荷部分转移到夜间电力负荷低谷时段,在电力调峰应用领域具有较好的应用前景(余丽秀, 2007)。

2.2.4 硅藻土复合 PCM 硅藻土是单细胞的藻类死亡后,其残骸在海洋或湖泊中沉积而形成。硅藻土成分以 SiO_2 为主,也还有少量的 Al、Fe、Ca、Mg 等。它具有多孔性、密度小、比表面积大、吸附性好、耐酸、耐碱、绝缘等众多的优良性能(刘洁和赵东风, 2009)。中国硅藻土储量丰富,其中 10 个省(区)有硅藻土矿产出,总储量为 3185 亿 t。仅次于美国,居世界第 2 位。

硅藻土由于具有比表面积大,吸附性好的特点,而被国内外学者大量用作相变储能材料的载体,制备的硅藻土复合 PCM 具有良好的性能。Nomura 等(2009)利用赤藻糖醇为 PCM,硅藻土为载体,采用真空自发浸润方法,制备了复合相变材料。通过一些测试表明,液态赤藻糖醇能完全填充多孔硅藻土陶瓷的空隙中,复合材料的相变潜热达到纯赤藻糖醇(294.4 kJ/kg)的 83%。Karaman 等(2011)对聚乙二醇/硅藻土复合相变储能材料进行了研究。结果表明,制备的复合 PCM 相变温度为 27.7℃,相变潜热为 87.09 kJ/kg,经过多次循环后,保持相对稳定的化学和物理性能。在应用方面,以硅藻土为载体的复合 PCM 已经广泛应用于化工、冶金、电力、通讯和建材等领域(冷光辉等, 2013)。

3 应用及展望

3.1 应用于太阳能领域

太阳能是取之不尽、用之不竭、无污染、应用前景广的清洁能源,但太阳能的释放是被动的,随着日昼、气候、季节的不同,辐射量有较大差别。因此太阳能的合理储存和释放技术是其利用的关键,利用 PCM 在太阳辐射时吸收能量,无辐射时放出能量的特性,使太阳能大量经济的利用具有可能(Steinmann and Tamme, 2008)。以下主要从太阳房、太阳能温室和太阳能灶三个方面介绍相变储能材料在

太阳能存储领域的具体应用:

3.1.1 相变储能材料应用于太阳房 太阳房是指利用太阳能采暖和降温的房子,是一种既可以采暖发电,又可以去湿降温、通风换气的节能环保住宅。随着生活水平的提高,人们对室内环境舒适度的要求也相应提高,因此建筑物能耗(包括制冷、采暖、能耗)也越来越高,这直接导致电力供应高峰不足和低谷过剩的矛盾日益突出,这种矛盾给电网的安全和经济性带来极大的影响。因此,相变储能材料与太阳能技术结合在建筑领域的应用受到了广泛的重视。图 4 是相变储能材料与太阳能技术结合的模式图,从图中可以看出,该系统在有太阳辐射的时间里,集热器以热能的形式把太阳能收集起来,并用于建筑物室内的供暖;而富余的热量则运送到 PCM 储能箱内储存下来;而在没有太阳辐射的时候,PCM 储存下来的热能用于室内供暖,从而降低了电能的消耗,缓解了电力供应的峰谷矛盾。

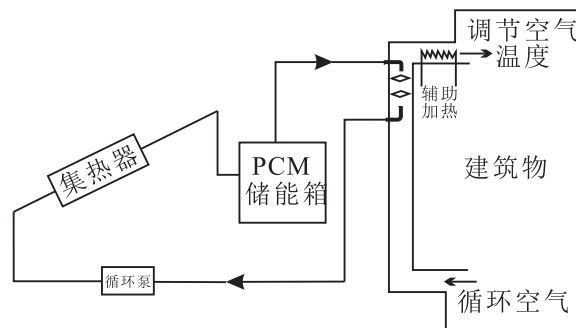


图 4 相变储能材料应用于太阳能收集系统模式

Fig. 4 Schematic diagram of the basic solar energy system using PCM

Feldman 等(1995)和 Hawes 等(1992)对相变储能材料与建筑石膏板混合做了详细的研究。他们将质量分数为 20%~25% 的相变储能材料融入墙体,并与传统建筑墙体做了对比,结果如下:①PCM 墙板能够使墙体储能能力提高 11 倍(在 4℃ 的温度范围内);②多次循环熔冻后,材料的性能没有明显降低;③材料具有很好的耐火性能;④可以与与墙体扣件、油漆和墙纸完全结合。

Kenisarin 和 Mahkamov(2007)综述了相变储能材料在太阳能领域的应用,并对后续的研究和广泛的商业化做出了展望。据 Athienitis 等(1997)报道,浸入了质量分数 25% 硬脂酯丁酯的相变墙板,可使房间的最高温度下降 4℃。Castell 等(2010)研究结果表明,将一定质量的相变储能材料用到砖结构的建筑中,在夏季可以降低能耗 15%,并且这些能耗的减少可以每年降低 1~1.5 kg/m³ 的 CO₂ 排

放量。Lee 等(2000)也研究了含有相变储能材料的混凝土的蓄热能力,并分别试验了含质量分数 4%~8%的相变储能材料的混凝土,结果表明相变储能材料的加入很大提高了墙体的蓄热能力。

3.1.2 相变储能材料应用于温室 目前夜间或冬季果蔬大棚温度低时,常用煤、电设备加温,存在着成本高、易污染、费工费时等缺点,因此相变储能材料在温室中的应用就显得非常迫切。相变储能材料用于温室来储存太阳能开始于 20 世纪 80 年代。温室大棚的储热系统通常是白天时利用相变储能材料将太阳能储存起来,而晚上和阴天时用储存在相变储能材料的能量来对温室供热。根据应用需求不同有短期蓄能和季节性蓄能两种方式。Balli 等(1990)设计了一个将相变储能材料用于面积为 176 m²的温室控温实验,其中相变储能材料是南极石,试验时间分别在二月和三月,结果表明当室外温度分别为 3.8 和 6.6℃时,相变储能材料控温的室内温度分别为 10.9 和 13.5℃,用这种方式提供的能源,占到温室总热负荷的 40%。Levav 和 Zamir(1987)将相变储能材料分别放置于北墙和地板。结果显示,除了个别夜晚,温室室内实际温度均能够达到人们预先设定的温度,该系统的成本回收时间大概 7 年。Marinkovic 等(1998)将复合 PCM 制作成大棚用太阳能自动储热袋,当白天辐射时吸收太阳能,夜间棚温下降时,储热袋自动释放热量,使棚温日昼温度保持在适当的范围,极大地促进了农作物的生长。

3.1.3 相变储能材料应用于太阳能灶 在气候炎热的地区,太阳能灶做饭被认为有很好的应用前景。相变储能材料与太阳灶结合,让太阳能灶在阴天和晚上的使用成为可能。Domanski 等(1995)对含有相变储能材料的太阳能灶在没有太阳辐射条件下的效果进行了实验。他们设计了一个运用多级反射的盒式太阳能灶,并利用六水硝酸镁等来进行热能存储,结果显示这套设计的总体能量利用率比传统的太阳能灶提高 3~4 倍。Buddhi 和 Sahoo(1997)也将相变储能材料应用于太阳能灶,他们利用脂肪酸作为相变储能材料来进行储能,由于具有较好的性能,在印度这种相变储能材料太阳能灶被广泛应用于烹饪米饭。

3.2 应用于工业余热的回收领域

工业余热来源于各种工业窑炉、热能动力装置、热能利用设备、余热利用装置和各种有反应热产生的高能耗化工过程等。目前,各行业的余热总资源约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%(周耘等,2010)。就工业窑炉来讲,热效率一般为 20%~30%,而锻造加热炉仅为 2%~5%。将相变储能材料用于工业窑炉的余热回收,不仅比常规蓄热器节能效果大大提高,而且系统和设备的体积减小,大大节约了空间。在应用相变储热装置的锻造加热系统中,相变储热装置同时与加热炉和热处理炉的助燃空气通道和烟道连接,当加热炉工作时,相变储热装置从加热炉烟气中回收的热量,一部分用于自身助燃空气的预热,另一部分则储存起来,待热处理炉工作时用于炉体和空气的预热,实现了余热的回收利用。相变储热装置还可以同时回收热处理炉的烟气余热,当热处理炉停炉时,未使用完的余热可以在下一个生产周期用于加热炉的空气预热(柯秀芳和张仁元,2003)。如以 100 t 的锻造加热炉,运用以上系统,回收的余热不仅可用于本身的助燃空气加热,多余的能量还可用于锻件的热处理和其他生活用途,这样就比常规换热器的热效率提高 9.1%,单耗多减少 14.5 kg/t 锻件,多节约重油 0.726 t/周期(张仁元,2009)。

3.3 相变储能材料在其他领域的应用

由于相变过程温度保持近似恒定和相变潜热大的特点,相变储能材料广泛应用于以下方面:钟学明等(2004)报道称相变储能材料在太空中应用日趋活跃,可用于航天器仪器仪表的恒温控制、舱外航天服等多个方面。刘太奇等(2009)将硫酸钠为主要成分的相变储能材料用于防护服中,并在此基础上研制出运动衣料,自调温服饰等系列产品,并取得很好效果。吴薇等(2009)设计出一种新型的集热/蓄能/蒸发一体化太阳能热泵热水器,该系统将太阳能集热器、蓄能容器以及热泵系统的蒸发器集于一体,运用相变储能材料对太阳能进行存储,有效解决太阳能的间歇性所带来的系统运行不稳定问题。周近慧等(2013)将相变储能材料应用于医用敷料,从而达到了为伤口提供温暖环境的目的。从以上的描述可以看出,相变科技已经逐渐的进入日常生活的方方面面并且还将会有更加广泛的用途。

3.4 展望

绝大部分的相变储能矿物材料属于无机相变储能材料大类,因此具有来源广泛,储热密度大,价格低等优点,与此同时它们也具有该大类相变储能材料通常存在的 2 个问题:过冷和相分离现象。目前解决过冷的方法有:①加入防过冷剂;②冷手指:即保留一部分冷区,使未融化的部分晶体作为成核剂;而相分离问题的解决办法包括:①加增稠剂;②盛装

相变储能材料的容器采用薄层结构;③摇晃或搅动。

然而,无论是过冷机理还是相分离问题,目前都没有得到很好的解释和解决,因此今后矿物在相变储能材料领域应用急需解决的问题有下:①如何选择合适的封装容器;②如何选择合适的矿物作为复合相变储能材料载体,并得到载体与主体材料的最佳比例;③过冷机理的合理解释以及防止过冷方法的新突破;④相变储能材料导热性低,流动性等问题的解决。

随着世界经济的快速发展,人类对能源的需求越来越高,而地球上的化石能源是有限的,所以储能材料对能源的合理节约利用以及新能源开发就显得越来越重要。相变储能材料为缓解能源危机指明了一个很好的方向。不过目前为止,它的研究尚不成熟,能够商业化的相变储能材料并不多见,一些涉及较深入的工艺方法和技术问题还不够成熟。尽管相变储能材料的研究还处于初级阶段,但我们相信通过科研工作者地不断努力,在不久的将来相变储能材料一定能够融入人们生活的方方面面,并在能源领域起到越来越重要的作用。

参考文献 (References):

- Abhat A. 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials[J]. *Solar energy*, 30(4): 313—332.
- Agron P A, Busing W R. 1985. Magnesium dichloride hexahydrate, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, by neutron diffraction[J]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 41(1): 8—10.
- Athienitis A K, Liu C, Hawes D, Banu D, Feldman D. 1997. Investigation of the thermal performance of a passive solar test—room with wall latent heat storage[J]. *Building And Environment*, 32(5): 405—410.
- Belton G, Ajami F. 1973. *Thermochemistry of salt hydrates*[R]. National Center for Energy Management and Power, Philadelphia, Pa. (USA).
- Boulard T, Razafinjohany E, Baille A, Jaffrin A, Fabre B. 1990. Performance of a greenhouse heating system with a phase change material[J]. *Agricultural and forest meteorology*, 52(3): 303—318.
- Buddhi D, Sahoo L K. 1997. Solar cooker with latent heat storage: design and experimental testing[J]. *Energy Conversion and Management*, 38(5): 493—498.
- Carlsson B. 2009. Phase change behaviour of some latent heat storage media based on calcium chloride hexahydrate[J]. *Solar Energy*, 83(4): 485—500.
- Castell A, Martorell I., Medrano M, Pérez G, Cabeza L F. 2010. Experimental study of using PCM in brick constructive solutions for passive cooling[J]. *Energy and Buildings*, 42(4), 534—540.
- David D, Kuznik F, Roux J J. 2011. Numerical study of the influence of the convective heat transfer on the dynamical behaviour of a phase change material wall[J]. *Applied Thermal Engineering*, 31(16): 3117—3124.
- Dincer I, Rosen M. 2002. *Thermal energy storage: Systems and applications*[M]. Chichester, West Sussex, PO198SQ John Wiley & Sons Ltd.
- Domanski R, El-Sebaï A A, Jaworski M. 1995. Cooking during off—sunshine hours using PCM as storage media[J]. *Energy*, 20(7): 607—616.
- Feldman D, Banu D, Hawes D. 1995. Low chain esters of stearic acid as phase change materials for thermal energy storage in buildings[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 36: 311—322.
- Graeter F, Rheinländer J. 2001. Thermische energiespeicherung mit phasenwechsel im Bereich von 150 bis 400°C[A]. *Proceedings of the Wärmespeicherung Workshop*[C], Germany, Cologne.
- Hawes D W, Feldman D, Banu D. 1992. Latent heat storage in building materials[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 27(2): 103—118.
- Hawes D, Banu D, Feldman D. 1992. The stability of phase change materials in concrete[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 27(2): 103—108.
- Heine D, Heess F. 1980. Chemische und physikalische Eigenschaften von Latent wärmespeichermaterialien für Solarkraftwerke[A]. *Proceedings of the 3rd International Solarforum* [C]. Germany, Hamburg.
- Karaman S, Karaipekli A, Sari A, Bicer A. 2011. Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7): 1647—1653.
- Kenisarin M, Mahkamov K. 2007. Solar energy storage using phase change materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9): 1913—1965.
- Lane G A. 2000. Low temperature heat storage with phase change materials[J]. *International Journal of Ambient Energy*, 1980, 1(3): 155—168.
- Lee T, Hawes D W, Banu D, Feldman D. 2000 Control aspects of latent heat storage and recovery in concrete[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62: 217—237.
- Levav N, Zamir N. 1987. Phase change materials for heat storage in greenhouse[J]. *REUR technical series I-greenhouse heating with solar energy*. CNRE: 163—168.
- Levy H A, Lisensky G C. 1978. Crystal structures of sodium sulfate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (borax). Redetermination by neutron diffraction[J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 34(12): 3502—3510.
- Marinkovic M, Nikolic R, Savovic J, Gadzuric S, Zsigrai I. 1998. Thermochromic complex compounds in phase change materials: Possible application in an agricultural greenhouse[J]. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 51(3-4): 401—411.

- Mehling H, Cabeza L F. 2008. Heat and cold storage with PCM: an up to date introduction into basics and applications[J]. Berlin, Heidelberg, Springer.
- Nomura T, Okinaka N, Akiyama T. 2009. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage [J]. Materials Chemistry and Physics, 115(2): 846—850.
- Patil N D, Karale S R. 2012. Design and Analysis of Phase Change Material based thermal energy storage for active building cooling: a Review[J]. International Journal of Engineering Science and Technology(IJEST), 4(6): 2502—2509.
- Petroleum British. 2008. BP statistical review of world energy[J]. London Kingdom: BP.
- Pilkington . 2002. Solar International, Survey of thermal storage for parabolic trough power plants, ReportNREL1EC24[R].
- Schefer J, Grube M. 1995. Low temperature structure of magnesium nitrate hexahydrate, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A neutron diffraction study at 173 K[J]. Materials research bulletin, 30(10): 1235—1241.
- Steinmann W, Tamme R. 2008. Latent heat storage for solar steam systems[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 130(1): 11004.
- Taga T. 1969. Crystal structure of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 25(12): 2656—2658.
- Telkes M. 1975. Thermal storage for solar heating and cooling[A]. Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings[C]. Charlottesville, Virginia, 16—18.
- Torii T, Ossaka J. 1965. Antarcticite: A new mineral, calcium chloride hexahydrate, discovered in Antarctica[J]. Science, 149(3687): 975—977.
- Zalba B, Marin J M, Cabeza L F, Mehling H. 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications[J]. Applied Thermal Engineering, 23(3): 251—283.
- 黄金, 柯秀芳. 2008. 无机水合盐相变材料 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的研究进展[J]. 材料导报, 22(3): 63—67.
- 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 1999. 相变储能材料的研究进展[J]. 广州化学, 24(3): 48—54.
- 柯秀芳, 张仁元. 2003. 相变储热系统在工业加热过程的应用[J]. 冶金能源, 22(4): 46—49.
- 冷光辉, 秦月, 叶锋, 于翔, 丁玉龙. 2013. 硅藻土基复合相变储热材料研究现状[J]. 储能科学与技术, 2(3): 199—207.
- 李海建, 冀志江, 王静, 辛志军. 2008. 复合相变材料的研究现状[J]. 材料导报, 22: 248—251.
- 刘栋, 徐云龙. 2007. 成核剂对 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相变材料储热性能的影响[J]. 太阳能学报, 28(7): 732—738.
- 刘洁, 赵东风. 2009. 硅藻土的研究现状及进展[J]. 环境科学与管理, 34(5): 104—106.
- 刘太奇, 褚金芳, 师奇松, 杨丽燕, 李潭秋, 杨东辉, 吴晓, 温玉全. 2009. 相变材料的制备及自调温功能服装的研制开发[J]. 化工进展, 28: 422.
- 聂光华, 张志英. 2002. 六水合氯化铁及七水合硫酸亚铁的导热系数的测量研究[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 3: 15.
- 秦善. 2011. 结构矿物学[M]. 北京: 北京大学出版社.
- 尚燕, 张雄. 2005. 相变储能材料的应用及研究现状[J]. 材料导报, 19(11): 265—268.
- 宋婧, 曾令可, 税安泽, 刘艳春, 王慧. 2007. 钾明矾蓄热性能的研究与改善[J]. 人工晶体学报, 36(2): 358—362.
- 田璐, 刘星. 2010. 聚乙二醇的添加对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变行为的影响[A]. 河南省化学会 2010 年学术年会暨成立 70 周年庆祝会[C]. 河南南阳.
- 王志强. 2007. 基于黏土为载体的复合相变储热材料的制备与表征[D]. 武汉: 武汉理工大学.
- 吴梦一, 刘星. 2010. 硼砂用量对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变行为的影响[A]. 河南省化学会 2010 年学术年会暨成立 70 周年庆祝会[C]. 河南南阳.
- 吴薇, 刘兆亮, 陈磊, 程清, 赵亮. 2009. 一种蓄能型一体化太阳能热泵热水器性能分析[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 9(1): 28—34.
- 许建俊, 华泽钊. 1997. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液的特性及其在蓄冷空调技术中的应用[J]. 制冷学报, (1): 1—6.
- 余丽秀, 孙亚光, 张志湘. 2007. 矿物复合相变储能功能材料研究进展及应用[J]. 化工新型材料, 35(11): 14—16.
- 张仁元. 2009. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社.
- 赵建国, 郭全贵, 高晓晴, 魏兴海, 史景利, 要立中, 刘朗. 2009. 石蜡/膨胀石墨相变储能复合材料的研制[J]. 新型炭材料, 24(2): 114—118.
- 赵兰, 章学来. 2007. 硫酸铝铵相变蓄热材料实验研究[J]. 化学工程, 35(10): 46—48, 56.
- 钟学明, 肖金辉, 姜亚龙, 李才生. 2004. 相变贮热材料及其在太空中的应用[J]. 江西科学, 22(5): 399—402.
- 周近惠, 焦晓宁, 于宾. 2013. 相变材料及其在医用敷料上的应用[J]. 产业用纺织品, (2): 1—6.
- 周权宝, 尹霞, 汪琼, 王成. 2011. 体系 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 作为相变储能材料的相图预测[J]. 化学学报, 69(15): 1725—1730.
- 周耘, 王康, 陈思明. 2010. 工业余热利用现状及技术展望[J]. 科技情报开发与经济, (23): 162—164.