

复合相变储热材料的制备与应用研究

刘 俊

云南省交通运输综合行政执法局工程质量监督支队，云南 昆明

收稿日期：2025年5月13日；录用日期：2025年6月6日；发布日期：2025年6月16日

摘 要

随着工业全球化程度的持续发展，能源消耗不断增加，能源生产与需求之间的差距越来越大。化石能源的不可再生性以及清洁能源的低利用率使人们越来越关注节能和高效能源的使用，因此储能技术的发展受到人们越来越多的重视。相变材料可以在相变过程中储存/释放能量，在建筑节能、工业废热余热利用和太阳能利用、电子元器件热保护等诸多领域都拥有广泛的应用前景。制备复合相变储热材料的方法主要有：熔融共混法、溶胶-凝胶法、静电纺丝法、原位聚合法、物理吸附法、超声波法、真空浸渍法等。

关键词

复合相变储热材料，溶胶-凝胶法，熔融共混法，原位聚合法，应用

Research on the Preparation and Application of Composite Phase Change Heat Storage Materials

Jun Liu

Engineering Quality Supervision Detachment of Yunnan Provincial Administration of Transportation
Comprehensive Administrative Law Enforcement, Kunming Yunnan

Received: May 13th, 2025; accepted: Jun. 6th, 2025; published: Jun. 16th, 2025

Abstract

With the continuous development of the degree of industrial globalization, energy consumption is increasing, and the gap between energy production and demand is widening. The non-renewability of fossil energy and the low utilization rate of clean energy make people pay more and more attention to the use of energy-saving and efficient energy, so the development of energy storage technology has been paid more and more attention. Phase change materials can store/release energy in the

process of phase change, and have a wide range of application prospects in many fields such as building energy conservation, industrial waste heat utilization and solar energy utilization, and thermal protection of electronic components. The main methods for preparing composite phase change thermal storage materials are melt blending, sol-gel, electrospinning, in-situ polymerization, physical adsorption, ultrasonic, and vacuum impregnation.

Keywords

Composite Phase Change Heat Storage Material, Sol-Gel Method, Melt Blending Method, *In Situ* Polymerization, Apply

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

储能技术是提高能源利用效率和可靠性的重要手段，尤其在解决清洁能源利用在时间与空间上不匹配的问题中扮演着重要的角色。储热技术不但能回收工业余热以减少生产能耗，还能高效地吸收利用太阳能、地热能等清洁能源，降低化石能源使用的负担[1]，在储能技术中具有很大的潜力。储热技术一般分为显热储能、潜热储能和热化学储能[2]，与显热储能相比，潜热储能具有较高的能量密度和较稳定的储放热温度[3]，优良的储热性能和显著的节能效果使其广泛应用于军事、建筑、纺织、工业余热废热利用、航空航天等领域。

储能材料是储能技术的关键，相变储能因其具有储能密度高、储能量大、相变过程中温度保持恒定等优点而被广泛关注。相变材料是指随温度变化而改变物质状态并能提供潜热的物质。转变物理状态(固-固、固-液、固-气、液-气等)的过程称为相变过程，这时相变材料将吸收或释放大量的潜热。相变储热材料应满足的主要条件有：适宜的相变温度；能一致熔融；相变速度快；热导率高；热膨胀系数小；过冷度低；能反复使用等[4]。由于固-固相变的相变焓过低，固-气和液-气相变过程中产生气体而导致体积变化过大的缺点，固-液相变成为学者们研究的重点。相变材料按组成成分分为无机相变材料、有机相变材料和复合相变材料三大类，目前的大多数无机相变储能材料具有腐蚀性且相变过程中容易出现相分离和过冷现象，从而影响其储放热能力。有机相变储能材料因其腐蚀性小、过冷度低，不容易出现相分离现象而受到了广泛的关注，但由于其热导率低、传热速度较慢，也很难直接投入使用[5]。为了保留二者各自的优点，又能尽量克服其缺点，复合相变储热材料得到了学者们更广泛的研究和关注。

2. 复合相变储热材料

复合材料是指由两种或两种以上具有不同物理化学性质的物质组合而成的材料，它是材料发展的必经之路。目前的复合相变储热材料主要是指由相变材料和基体材料复合而成，且相变过程中形状和体积基本保持不变的储热材料。其中相变材料是通过相变来完成储放热过程，也是复合材料的核心物质，脂肪酸类相变材料来源广泛，廉价易得，具有共熔和共结晶的特点，且相变焓较高，因而使用较多。但为了克服其热导率低、传热性能差、相变时出现液体而导致泄漏等缺点，需要对相变材料进行封装定型。因此基体材料的作用是保证相变材料在固-液相变过程中整体形状结构不发生太大的变化，从而保持其原有的性能，同时能在一定程度上提高复合材料的热导率。目前应用较多的基体材料有膨胀石墨、金属、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管等。

近年来,有机相变材料与无机基体材料进行复合形成的复合相变储热材料成为许多学者研究的热点,它能有效克服有机材料存在的传热性能差、相变时出现液体导致体积变化且易发生泄漏、有可燃性等问题。在复合相变储热材料中,将不同的有机相变材料和无机基体材料复合,可以获得不同的优良性能。如蒙脱土的纳米片层结构使复合材料的机械强度显著增加,且片层的表面张力和毛细作用能有效克服相变材料在相变过程中产生液体发生泄漏的问题[6];如膨胀石墨疏松多孔蠕虫状结构和较高的导热系数可以明显提高复合材料的储能密度和导热性能[7]。

Yi [8]等人通过带正电的蒙脱土纳米片在负硬脂酸聚合物表面上在强静电力吸引下自组装制备了硬脂酸/二维蒙脱土纳米片复合相变材料,相变潜热高达 184.92 J/g,具有超高的潜热储存能力、优异的结构稳定性和出色的循环性能。Li [9]等人采用真空浸渍法制备了月桂酸/石墨烯复合相变材料,热导率比纯月桂酸增加了 352.1%,且具有低过冷度和优异的热循环稳定性。Wen [10]等人以癸酸和月桂酸共晶体为相变材料,以膨胀珍珠岩和膨胀蛭石为基体材料制备了两种复合相变材料,结果表明脂肪酸共晶体不与两种基体材料发生化学反应,只是简单的物理嵌合。实验测得复合相变材料的熔化温度在 21℃~23℃,相变潜热在 81~117 J/g,且具有良好的热循环稳定性,在热能储存系统中存在巨大的发展潜力。K. R. Suresh Kumar [11]等人采用水性沉淀法制备了 CuO 纳米颗粒,并将棕榈酸嵌入粒子中制成纳米粒子嵌入相变材料(NEPCM)。结果表明添加 0.3%、0.5%和 0.8%的 CuO 纳米粒子后,NEPCM 的熔化时间比传统 PCM 分别减少了 8.93%、16.87%和 24.72%,凝固时间减少了 11.71%、19.90%和 27.59%,且相变材料热导率有所提高,CuO/棕榈酸 NEPCM 在建筑物保温和其他太阳能加热领域具有广泛的应用前景。

3. 复合相变储热材料的制备方法

复合相变储热材料在提高能源利用率方面扮演着重要的角色,制备优良性能的复合相变储热材料也具有重要意义。目前,制备复合相变储热材料的方法主要有:熔融共混法、溶胶-凝胶法、静电纺丝法、原位聚合法、物理吸附法、超声波法、真空浸渍法等。

3.1. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指将金属醇盐或某些氢氧化物、配合物等作为前驱物溶于水或有机溶剂中形成均匀溶液,溶质与溶剂发生水解或醇解反应生成纳米级溶胶,溶胶经加热蒸发干燥等步骤转变为凝胶,再通过相应的后续处理得到相应的化合物的工艺方法。溶胶-凝胶法制备复合相变材料的优点是反应条件温和,不同相分布均匀,水解过程中形成纳米级胶粒能轻松改变反应组分含量来制备不同性能的复合相变材料。缺点是反应时间较长、材料可能存在小孔、有机溶剂对人体有害。王宇[12]等人以癸酸-硬脂酸低共熔物为相变材料,以多孔二氧化硅为基体材料,通过溶胶-凝胶法制备了脂肪酸/二氧化硅复合相变储热材料,结果表明该复合相变储热材料兼具了脂肪酸的高相变焓、无毒、无过冷现象和二氧化硅的良好热导性的特点,且多孔二氧化硅的毛细作用力和表面张力阻止了脂肪酸在固-液相变过程中可能存在的泄漏问题的产生。郭强[13]等人利用溶胶-凝胶法制备了 $\text{NaNO}_3/\text{SiO}_2$ 复合相变材料,结果表明相变材料 NaNO_3 和基体材料 SiO_2 仅仅是简单的物理方式结合形成复合材料,制备过程中无化学反应,制备的复合相变材料具有良好的热学性能,相变焓为 143.53 J/g,熔化温度 302.3℃,凝固温度 301.2℃,且经过 100 次热循环后,复合相变材料的相变焓和相变温度无明显变化。

3.2. 熔融共混法

熔融共混法是指将共混所用组分在它们的熔点以上进行熔化形成均匀共熔体,再经过搅拌、冷却等处理得到组分均匀的复合材料的工艺方法。熔融共混法制备复合相变材料的优点是原料准备及操作较简单,适合工业化生产。缺点是冷却速度过慢或不搅拌的情况下会出现不同组分先后转变为固体而分层导

致复合材料组分不均匀。李奕怀[14]等人利用熔融共混法制备甘露醇/二氧化硅复合相变材料,其相变温度在 135℃~175℃,且具有较高的相变潜热和良好的热循环稳定性。Cheng [15]等人采用熔融共混法制备硬脂酸/膨胀石墨和硬脂酸/碳纳米管复合相变材料,随着碳添加剂含量从 1.0 wt%增加到 9.0 wt%,硬脂酸的泄漏率逐渐下降。结果表明随着掺入的膨胀石墨或碳纳米管的增加,复合相变材料的相变温度几乎保持不变,相变潜热略微降低,但热导率显著提高,且在提高材料电导率方面,膨胀石墨比碳纳米管更具潜力,硬脂酸/膨胀石墨复合相变材料在低温太阳能储存方面非常有应用前景。

3.3. 原位聚合法

原位聚合法是以相变材料为芯材,可溶解单体通过聚合反应生成的不溶性聚合物为囊壁材料,将芯材包裹制成微胶囊的方法。其优点是操作容易掌握、反应易控制、成本低、适合进行工业化生产,缺点是此法制备的微胶囊的热稳定性较低,使用寿命不足。Zeng [16]等人以不含乳化剂和掺杂剂的原位聚合法制备了以棕榈酸为核心材料,聚苯胺为壳材料新型微胶囊化相变材料。结果表明,当在高于具有中等氧化剂浓度的棕榈酸的熔点的温度下开始聚合,然后在低温下不加入酸掺杂剂相对缓慢地完成聚合时,可以获得球形微胶囊化相变材料。Chen [17]等人通过原位聚合法制备了具有十二烷醇核的微颗粒和由氧化石墨烯和碳纳米管杂化填料改性的三聚氰胺-甲醛树脂壳,结果表明添加氧化石墨烯和碳纳米管大大提高了微颗粒的导热性,并且氧化石墨烯-碳纳米管杂化填料优于单独的氧化石墨烯或碳纳米管。

4. 复合相变储热材料的应用

近年来,随着复合相变储热材料研究的不断深入和发展,其在热能储存领域得到了极大的应用,已广泛应用于建筑的保温隔热、工业余热废热利用、太阳能利用、电子元器件的热保护等多个领域。

4.1. 建筑节能

在建筑节能领域,相变材料能起到热能储存和调节温度的作用。向墙体、天花板等建筑材料中加入相变材料,当温度升高时,相变材料吸热熔化,降低了室内升温速率,当温度降低时凝固放热,一定程度上维持了室内环境的温度,起到了调节室内温度的作用。将相变材料加入到地板材料中,不仅能在白天吸收太阳能进行储热,还能有效减少室内热量的散失,起到节能环保的作用。周卫兵[18]等人将熔融共混法与真空吸附法制备的月桂酸-硬脂酸/改性膨胀蛭石复合相变材料掺入砂浆中制成蓄热砂浆,结果表明复合材料的热循环稳定性好,且复合相变材料掺量 30%的蓄热砂浆的强度仍达到 9.2 MPa,在作为建筑物围护结构来调控室内温度方面具有良好的应用前景。付露露[19]采用真空吸附法制备了 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /膨胀珍珠岩复合相变材料,并对材料的形貌结构和热性能进行表征和测试。结果表明膨胀珍珠岩对 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的最大吸附量为 55 wt%,相变材料与基体材料直接是简单的物理嵌合,所得复合相变材料的相变温度为 27.4℃,相变焓值 87.46 J/g。1000 次热循环后仍具有良好的热稳定性,是具有实用价值的建筑方面的相变储热材料。

4.2. 废热余热利用

在工业生产的过程中,大量热能都没有得到有效利用,而是以热量散失的方式浪费掉了。如果能利用储热技术将废热余热储存,在需要的时候再释放,就能极大降低能耗、节约成本。目前,高温余热回收技术已趋于成熟,但中低温余热的回收利用技术还有待提高。张素凌[20]等人采用熔融共混法和物理吸附法制备了硬脂酸-乙酰胺/膨胀石墨复合相变材料,结果表明该材料的熔化温度 66.9℃,凝固温度 58.0℃,相变焓为 187.8 J/g,热导率 5.93 W/(m·K),且具有良好的热循环稳定性,在工业余热回收利用方面极具潜力。王娟[21]针对 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 存在过冷和相分离问题,制备了含 3%铜粉和 3%氧化镁的 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

的复合相变储热材料,显著降低了复合材料的过冷度,该材料可用于移动蓄热技术进行工业废热余热的回收利用。

4.3. 太阳能利用

太阳能是理想的清洁能源,如何高效利用太阳能是学者们一直以来的研究热点。相变材料在相变过程中能储存/释放大热量,是作为太阳能储存利用的理想材料。李勇[22]等人以 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 作为相变材料,膨胀石墨作为导热增强材料制备了无机盐/膨胀石墨相变复合材料,增强了复合材料的导热系数,使其在大规模储热场合,尤其是太阳能的吸收利用上极大提高了单位时间的蓄热量,适合作为太阳能储存利用的相变材料。刘玮[23]等人以石蜡作为相变材料,以膨胀石墨作为基体材料制备了石蜡/膨胀石墨复合相变材料,并将其用于相变材料太阳能热水储热系统,结果表明添加膨胀石墨后的相变材料储放热性能得到了极大提高,在太阳能利用领域具有很大的潜力。

5. 结语与展望

本文综述了复合相变储热材料的制备与应用研究现状。

1) 有机相变材料与无机基体材料进行复合形成的复合相变储热材料能有效克服有机材料存在的传热性能差、相变时出现液体导致体积变化且易发生泄漏、有可燃性等问题。在复合相变储热材料中,将不同的有机相变材料和无机基体材料复合,可以获得不同的优良性能。

2) 目前,制备复合相变储热材料的方法主要有:熔融共混法、溶胶-凝胶法、静电纺丝法、原位聚合法、物理吸附法、超声波法、真空浸渍法等。

3) 随着复合相变储热材料研究的不断深入和发展,其在热能储存领域得到了极大的应用,已广泛应用于建筑的保温隔热、工业余热废热利用、太阳能利用、电子元器件的热保护等多个领域。

参考文献

- [1] 李彦山,汪树军,史全,等. 储能相变材料制备方法研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(6): 6008-6014+6019.
- [2] 吴娟,龙新峰. 太阳能热化学储能研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(12): 3238-3245.
- [3] Xu, S., Zou, L., Ling, X., Wei, Y. and Zhang, S. (2014) Preparation and Thermal Reliability of Methyl Palmitate/Methyl Stearate Mixture as a Novel Composite Phase Change Material. *Energy and Buildings*, **68**, 372-375. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.09.038>
- [4] Sari, A. (2004) Form-Stable Paraffin/High Density Polyethylene Composites as Solid-Liquid Phase Change Material for Thermal Energy Storage: Preparation and Thermal Properties. *Energy Conversion and Management*, **45**, 2033-2042. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.10.022>
- [5] 黄平,丁益民,胡婷,等. 复合相变储能材料的制备及应用研究进展[J]. 化学教育, 2016, 37(24): 1-4.
- [6] 王月祥,王执乾. 硬脂酸-月桂酸/蒙脱土复合相变储能材料的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 67-69.
- [7] 李云涛,晏华,汪宏涛,等. 月桂酸复合相变材料的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(11): 64-66.
- [8] Yi, H., Zhan, W., Zhao, Y., Qu, S., Wang, W., Chen, P., et al. (2019) A Novel Core-Shell Structural Montmorillonite Nanosheets/Stearic Acid Composite PCM for Great Promotion of Thermal Energy Storage Properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **192**, 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.015>
- [9] Mu, B. and Li, M. (2019) Synthesis of Novel Form-Stable Composite Phase Change Materials with Modified Graphene Aerogel for Solar Energy Conversion and Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **191**, 466-475. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.11.025>
- [10] Wen, R., Zhang, X., Huang, Y., Yin, Z., Huang, Z., Fang, M., et al. (2017) Preparation and Properties of Fatty Acid Eutectics/Expanded Perlite and Expanded Vermiculite Shape-Stabilized Materials for Thermal Energy Storage in Buildings. *Energy and Buildings*, **139**, 197-204. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.01.025>
- [11] Suresh Kumar, K.R. and Kalaiselvam, S. (2017) Experimental Investigations on the Thermophysical Properties of Cu-

- Palmitic Acid Phase Change Material for Heating Applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **129**, 1647-1657. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6301-9>
- [12] 王宇, 李琳. 溶胶-凝胶法制备脂肪酸/SiO₂ 复合储能相变材料研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 64-66.
- [13] 郭强, 王涛. NaNO₃/SiO₂ 复合定形相变材料的溶胶-凝胶法制备与表征[J]. 过程工程学报, 2015, 15(2): 346-349.
- [14] 李奕怀, 吴子华, 王元元, 等. 熔融共混法制备甘露醇/二氧化硅复合相变材料与热物性研究[J]. 上海第二工业大学学报, 2017, 34(3): 170-175.
- [15] Cheng, X., Li, G., Yu, G., Li, Y. and Han, J. (2017) Effect of Expanded Graphite and Carbon Nanotubes on the Thermal Performance of Stearic Acid Phase Change Materials. *Journal of Materials Science*, **52**, 12370-12379. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1350-9>
- [16] Zeng, J., Sun, S., Zhou, L., Chen, Y., Shu, L., Yu, L., *et al.* (2017) Preparation, Morphology and Thermal Properties of Microencapsulated Palmitic Acid Phase Change Material with Polyaniline Shells. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **129**, 1583-1592. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6352-y>
- [17] Liu, Z., Chen, Z. and Yu, F. (2019) Enhanced Thermal Conductivity of Microencapsulated Phase Change Materials Based on Graphene Oxide and Carbon Nanotube Hybrid Filler. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **192**, 72-80. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.014>
- [18] 周卫兵, 韦钧, 李康, 等. 掺月桂酸-硬脂酸/膨胀蛭石复合相变材料建筑砂浆的制备和性能表征[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(1): 92-97.
- [19] 付露露. CaCl₂·6H₂O/膨胀珍珠岩复合相变材料的制备及其储热建筑材料研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [20] 张素凌, 方玉堂, 汪双凤. SA-AC/膨胀石墨的制备及性能研究[J]. 工程热物理学报, 2017, 38(12): 2691-2696.
- [21] 王娟. 针对低温余热的移动式蓄热材料的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [22] 李勇, 郭蓓, 黄官飞, 等. 太阳能热发电复合相变蓄热材料的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2014, 48(3): 49-53+95.
- [23] 刘玮, 周志华, 郭卫星, 等. 塑料球封装相变材料太阳能热水系统蓄热性能实验研究[J]. 建筑节能, 2018, 46(7): 125-127+133.