

DOI: 10.19666/j.rlfed.202211259

# 相变储能材料开发与封装技术研究进展

李国俭

(国家电投集团内蒙古能源有限公司, 内蒙古 通辽 028011)

**[摘要]** 相变储能技术具有储热密度大、温度恒定等优点, 大规模商业化潜力巨大。相变材料的开发对相变储能技术的应用至关重要, 为解决相变材料传热性能差、易泄露等问题, 围绕相变材料的传热和储热强化、封装开展了广泛研究。对比了热储能技术的特点, 概述了潜热储能相变材料的分类与性质; 并从换热面积增大以及热导率、熔化潜热和比热容提高等方面, 讨论传热和储热强化研究进展; 论述了相变材料的封装, 对今后相变储能的发展方向进行了展望。

**[关键词]** 相变储能; 相变材料; 强化传热; 热导率; 封装

**[引用本文格式]** 李国俭. 相变储能材料开发与封装技术研究进展[J]. 热力发电, 2023, 52(2): 23-31. LI Guojian. Progress in development and encapsulation of phase change energy storage materials[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(2): 23-31.

## Progress in development and encapsulation of phase change energy storage materials

LI Guojian

(State Power Investment Group Inner Mongolia Energy Co., Ltd., Tongliao 028011, China)

**Abstract:** Phase change energy storage technology has the advantages of high heat storage density and constant temperature, so it has great potential for large-scale commercialization. The development of phase change materials is very important to the application of phase change energy storage technology. To solve the problems of poor heat transfer performance and easy leakage of phase change materials, extensive research has been conducted based on the heat transfer enhancement and packaging of phase change materials. The characteristics of thermal energy storage technologies are firstly compared. Then, the classification and properties of phase change materials are summarized. The progress of heat transfer and storage enhancement is discussed from the aspects of increasing heat transfer area, thermal conductivity, melting latent heat and specific heat capacity. The packaging of phase change materials is also discussed. Finally, a prospect for the future development direction of phase change energy storage is made.

**Key words:** phase change energy storage; phase change material; heat transfer enhancement; thermal conductivity; encapsulation

随着全球经济的快速发展, 能源需求快速增长。然而, 化石燃料能源快速消耗不仅引发了能源危机, 同时造成了二氧化碳、氮氧化物、硫氧化物的大量排放, 严重破坏了生态环境。因此, 节能降耗减排已成为现阶段能源领域的发展目标。以风电、光电为代表的新能源发电装机总量迅速增长, 但是新能源发电的波动性对电网的冲击也导致了大面积的弃风、弃光现象<sup>[1]</sup>。基于此, 耦合新能源发电的储能技术近年来得到了广泛关注, 其能够克

服风光发电波动性的不利影响, 显著提高能源利用效率, 对于“双碳”绿色发展目标的实现具有重要意义<sup>[2-3]</sup>。储能是指通过介质或设备把能量以某种形式存储起来, 需要时再以特定形式释放出来的过程。其中, 热储能亦称为储热, 是重要的储能形式之一<sup>[4-6]</sup>。热储能可以与光热发电、热电联产、风力发电耦合, 实现电力灵活调峰、清洁供热和清洁能源消纳<sup>[7-8]</sup>, 另外在冷链运输、智能建筑方面也具有重要的应用潜力<sup>[9]</sup>。

收稿日期: 2022-11-02 网络首发日期: 2023-01-19

作者简介: 李国俭(1977), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为能源电力技术, lgjian77@126.com。

热储能的市场发展潜力巨大,2020 年全球热储能系统装机约 234 GW·h,据国际可再生能源署测算,到 2030 年,全球热储能规模将增长 3 倍<sup>[10]</sup>。热储能分为显热储能、相变储能(或称为潜热储能)和热化学储能 3 种方式<sup>[11]</sup>。为了进一步提高热储能系统的效率,不同研究机构针对各类热储能材料和相关技术的开发开展了大量的研究工作,特别是在相变储能材料的开发与封装方面有了重要进展。

本文首先对比了不同热储能技术的特点,然后

针对基于相变储能的材料开发和封装技术发展现状进行了详细论述,最后对相变储能技术发展面临的挑战和今后的发展方向进行了展望。

## 1 热储能技术

热储能是指将热能储存在特定的介质中,并在需要时转化为电能或其他形式能源的技术<sup>[6]</sup>。

表 1 对比了显热储能、相变储能、热化学储能材料的特点。

表 1 热储能材料特点  
Tab.1 Characteristics of the materials for thermal energy storage

	显热储能	相变储能	热化学储能
热储能材料	砾石、土壤、水	石蜡、脂肪酸、多元醇、酯、烷烃、冰、结晶水合盐、金属合金、熔融盐等	金属氢化物、氧化物、氢氧化物、过氧化物、碳酸盐、硫酸盐等
体积储热密度/(kW·h)·m <sup>-3</sup> )	50	100	500
质量储热密度/(kW·h)·kg <sup>-1</sup> )	0.02~0.03	0.05~0.10	0.50~1.00
储能规模/MW	0.001~10.000	0.001~1.000	0.01~1.00
储能周期	数天	数周	长期(数月)
成本/(元·(kW·h) <sup>-1</sup> )	0.8~79.0	79.0~390.0	63.0~780.0
传输距离	短距离	短距离	理论上无限远
技术成熟度	工业应用	中试	实验室研究
技术难度	简单	中等	复杂

显热储能利用材料的吸热升温和放热降温过程来实现储热,具有材料来源丰富、价格低廉、技术简单、成熟度高等优势。显热储能材料有液体和固体 2 类,液体材料主要为水,固体材料主要为砾石和土壤。受限于储能材料能量密度和热导率较低的性质,显热储能技术存在储能周期短、储热量小、无法保持恒温等缺点,无法满足未来大规模跨季节热储能系统的应用需求。

相变储能主要利用材料的相变过程潜热来储存和释放热量,因此又称为潜热储能<sup>[6]</sup>。相变过程中材料自身温度几乎维持不变,相变材料冻结时以潜热的形式释放大量的能量,并在熔化时直接从环境中吸收等量的能量。相比于显热储能,相变储能过程更加可控,材料储能密度也更大,储能周期更长,并且能够满足供热或供冷的需求。但是相变材料的价格较显热储能材料更高,相变储能的技术成熟度也不如显热储能。现有的相变材料种类繁多,相变储能的储热量主要与相变材料的性质有关,受外界条件影响较小,因此相变储能的关键在于强化材料自身导热能力和系统对外换热能力。此外,相变材料还需要具备稳定的化学性能、较强的热稳定性、环境污染小、无腐蚀性等特点。

热化学储能利用可逆的吸、放热化学反应进行储能,能量以化学键的形式存储在化学材料中,化学键断裂则释放能量。热化学储能材料主要包括金属氢化物、氧化物、氢氧化物、过氧化物、碳酸盐、硫酸盐等<sup>[8,12]</sup>。相比于前 2 种蓄热储能方式,热化学储能储热密度最大,可以长距离运输,跨季节储存,并且储存稳定,热量损失低。然而,热化学储能技术复杂度也更高,且面临循环效率低、运维要求高、反应条件苛刻、储能体系寿命短、储能材料对设备的腐蚀性大、一次性投资高等问题。此外,热化学储能正向和逆向反应通常所需的温度、压力等反应条件有较大差别。现阶段,热化学储能技术还处在实验室研究阶段。

## 2 相变材料

由于相变储能温度基本恒定,便于控制,规模化应用潜力巨大,当前研究多聚焦于不同场景下的相变材料。相变材料是指在某一特定温度下发生物理相态变化,以实现能量存储和释放的潜热储能材料。相变温度、潜热、比热容、热导率等是表征相变材料的重要性能指标。相变温度决定了相变储能的应用场景,典型相变材料石蜡、脂肪酸、多元醇、

酯、烷烃、冰、结晶水合盐、金属合金、熔融盐的性质见表 2。

相变材料种类繁多,通常有按照相态、组成成分、相变温度 3 种分类方式。按照相态变化可以分为固-气、液-气、固-固和固-液相变材料。固-气和液-气相变材料在相变过程中体积变化较大,实际应用中会面临较大的安全问题。固-固相变材料是通过其晶体结构变化实现热量的吸收或释放,实际能量转化过程中并不存在相态的变化。例如,季戊四醇、高密度聚乙烯、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  等。固-固相变材料的潜热较低,且不适合与其他材料制备复合相变材料,因此规模化应用潜力较低。相比之下,固-液相变材料在相变过程中体积变化不明显,相变潜热比固-固相变要高,规模化应用的潜力更大。水合盐、石蜡是最为常见的固-液相变材料。但是,固-液相变材料在相变过程中有泄露的风险,循环利用效率低<sup>[13]</sup>。

相变材料按照组成成分可以分为无机相变材料(无机盐、无机盐水合物、冰、金属合金等)、有机相变材料(石蜡、有机酸、多元醇等)和共晶相

变材料(有机和无机材料之间共晶物)<sup>[14]</sup>。无机相变材料廉价易得且热导率较高,但容易发生相分离,循环稳定性较差<sup>[15]</sup>;相比之下,有机相变材料过冷度低,性能较稳定,相变温度较低,但通常热导率较低。共晶相变材料通过多种材料共混形成,其相变温度通常低于所有原料的相变温度,因此可以通过组分调变来控制共晶材料的相变温度,满足不同储能场景的温度要求<sup>[16]</sup>。

相变材料按照相变温度可以分为低温( $<100\text{ }^\circ\text{C}$ )、中温( $100\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ )、高温( $>250\text{ }^\circ\text{C}$ )相变材料。

中低温相变材料包括硅藻土、膨胀蛭石和膨胀珍珠岩等。高温相变材料主要为熔融盐、金属合金等<sup>[8,17]</sup>。其中,熔融盐具有比热容高,对流传热系数高,热稳定性高,饱和蒸气压低,黏度低和价格低的优势,是大规模中高温储热技术的首选。商用光热发电项目通常使用二元硝酸熔融盐作为储热材料,最高储热温度为  $565\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>。全球投运的熔融盐储能项目累计装机 3.4 GW,我国熔融盐储能装机已达 0.5 GW<sup>[10]</sup>。

表 2 典型相变材料性质  
Tab.2 Properties of typical phase change materials

相变材料	热导率/( $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ )	相变温度/ $^\circ\text{C}$	潜热/( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
RT10 石蜡 <sup>[18]</sup>	0.200	9.0	134.90
A16 石蜡 <sup>[19]</sup>	0.180	15.0~17.0	213.00
$\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup>	—	30.0	187.49
$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup>	0.700	32.4	241.00
$\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>[20]</sup>	1.255	78.0	266.00
65% 癸酸+35% 月桂酸 <sup>[21]</sup>	0.143	18.0	140.80
36% 硬脂酸+64% 棕榈酸 <sup>[22]</sup>	0.288	40.0~65.0	
$\text{NaNO}_3$ <sup>[23]</sup>	0.580	306.0	182.00
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>[23]</sup>	2.000	854.0	275.70

### 3 相变材料传热和储热强化技术研究进展

多数相变材料存在导热系数小、传热性能差等问题。基于此,学者通过多种方式强化传热和储热,包括增大换热面积,提高相变材料热导率,提高熔化潜热和提高比热容等。

#### 3.1 增大换热面积

多数相变材料传热性能较差,增大相变材料和传热流体之间的换热面积是强化相变储能材料换热的主要方法之一。增大换热面积,热流量随之增加,从而提高换热速率。加入导热性能好的金属翅

片是常用的方法,翅片的形状包括矩形、Y 型、雪花型、轮状、三角形、树状等。Yildiz 等人<sup>[24]</sup>研究了熔融盐相变材料在矩形翅片和分质翅片矩形容器内自然对流换热,发现 2 种翅片结构自然对流换热效果均明显增强,模拟结果显示自然对流换热效果最高可提高 20%。范宗良等<sup>[25]</sup>对比了光管、平直翅片管和 Y 型纵翅片管中的相变材料熔化过程,结果表明, Y 型翅片管显著增加了换热面积,因而强化换热效果最佳。Wu 等人<sup>[26]</sup>的研究表明,树形翅片能够明显缩短凝固时间。Sheikholeslami 等人<sup>[27-28]</sup>对比了无翅片、简单纵向翅片和雪花翅片优化的储能单元,结果表明,相变材料在雪花翅片储能单元

中的凝固过程比前 2 种翅片快 8.3 倍和 2.0 倍。Kousksou 等人<sup>[29]</sup>基于数值模拟研究了铝制针鳍散热器几何结构优化对石蜡基相变材料相变过程的影响,结果表明,散热器最长工作时间主要取决于翅片的数量、高度、厚度以及临界温度。

除了加入形状各异的翅片,学者们提出使用膨胀金属网或泡沫金属进一步增强相变储热系统的换热效果。Mustaffar 等人<sup>[30]</sup>以盐水合物作为相变材料填充到膨胀铝网的空隙中,形成盐水合物/膨胀铝网复合材料,在 55 °C 加热条件下,复合相变材料的熔化完成时间缩短 14%,如果膨胀铝网层合理平行排列连接时,可使熔化时间缩短 81%。高小建等<sup>[31]</sup>的实验结果表明,在金属铜壳体中布置 15 个导热翅片可以将肉豆蔻酸完全熔化的时间缩短 64.8%。Feng 等人<sup>[32]</sup>将水填充进泡沫金属研究水的冻结过程,发现在泡沫金属与储能系统冷壁的自

然接触、施加压力、用高导热系数黏合剂粘接 3 种接触条件下,泡沫金属/水相变体系具有相似的冻结速率,因此,在实际应用过程中,只需要泡沫金属块嵌入相变材料中即可,无需通过烧结热黏合剂或其他复杂方法将其连接到冷壁,从而降低了储能系统的设备成本。

### 3.2 提高热导率

常用有机相变材料的热导率较低,仅 0.15~0.35 W/(m·K)。为了减少相变储能系统的热能存储和释放的时间和温差,提高相变储能系统效能,提高相变材料的热导率是有效途径。添加高热导率、小尺寸材料形成复合相变材料是提高热导率的主要方法,添加物的微对流效应能够提高相变储能材料的导热能力<sup>[13,33]</sup>。常用的高导热材料包括纳米金属颗粒和碳基材料,表 3 列举了添加不同高热导率材料后对复合相变材料效能的提升效果<sup>[34-40]</sup>。

表 3 高热导率材料添加对相变材料热导率的影响

Tab.3 Effects of high thermal conductivity materials addition on thermal conductivity of phase change materials

相变材料	热导率/(W·(m·K) <sup>-1</sup> )	高热导率材料	复合相变材料热导率/(W·(m·K) <sup>-1</sup> )
石蜡 <sup>[34]</sup>	0.250	泡沫铝	2.480
石蜡 <sup>[35]</sup>	0.250	纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.400
棕榈酸 <sup>[36]</sup>	—	纳米 TiO <sub>2</sub>	0.350
硬脂酸 <sup>[37]</sup>	0.260	膨胀石墨	0.750~3.560
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NaNO <sub>3</sub> <sup>[38]</sup>	0.681	膨胀石墨	5.660
LiNO <sub>3</sub> -KCl <sup>[39]</sup>	0.930	膨胀石墨	5.590
LiNO <sub>3</sub> -NaCl <sup>[39]</sup>	0.800	膨胀石墨	4.710
NaCl-CaCl <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> <sup>[40]</sup>	1.174	膨胀石墨	2.084

#### 3.2.1 加入纳米金属颗粒

金属的热导率非常高,例如常用的铜、铝、镍等金属的热导率在 20 °C 时分别为 381、218、90 W/(m·K)<sup>[23]</sup>。在相变材料中加入纳米金属颗粒,可以提高其熔融性能,且由于球形颗粒各向同性,使得导热系数增强效果几乎不受温度的影响。加入纳米金属颗粒的相变材料亦称为纳米增强相变材料<sup>[41-42]</sup>。刘庆伟等<sup>[34]</sup>利用石蜡和纳米泡沫铝制备成纳米增强相变材料,热导率从 0.25 W/(m·K)提高至 2.48 W/(m·K)。Hosseinizadeh 等人<sup>[35]</sup>制备了石蜡/纳米磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)复合相变材料,对于质量分数 10% 和 20% 的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合相变材料,热导率分别提高了 48% 和 60%。Sharma 等人<sup>[36]</sup>的研究表明,纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)颗粒不影响棕榈酸相变材料的化学结构,同时可以增强棕榈酸的导热性。M. Alizadeh 等<sup>[38]</sup>通过添加 TiO<sub>2</sub>-Cu 杂化纳米颗粒等增

强相变材料的导热性,并研究了纳米增强相变材料在 Y 型翅片、雪花状翅片和树状分支翅片蓄热系统中的凝固过程,对比发现采用 Y 型翅片和纳米颗粒体积分数为 4% 的纳米增强型相变材料分别可以使凝固时间缩短 48.53% 和 44.03%<sup>[43]</sup>。

#### 3.2.2 加入碳基材料

膨胀石墨、石墨烯和碳纳米管等碳基材料在增强相变材料传热性能方面极具潜力,近年来备受关注。其中,膨胀石墨价格低廉、比表面积大,是最为常用的碳基材料,其热导率可达 300 W/(m·K)。Choi 等人<sup>[40]</sup>研究表明,石墨添加体积分数为 5.0% 时,硬脂酸相变材料的传热效率提高了 3.35 倍。Li 等人<sup>[41]</sup>通过熔融浸渍法向硬脂酸中添加了质量分数 2%、6% 和 10% 的膨胀石墨,热导率从 0.26 W/(m·K) 分别提高到 0.75、2.50、3.56 W/(m·K)。Ren 等人<sup>[42]</sup>研究了膨胀石墨对 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> 二元硝酸盐相

变材料的影响,结果表明,加入质量分数7%膨胀石墨可以使热导率提高7倍。此外,膨胀石墨的添加也能明显提高无机共晶相变材料的热导率,以NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>三元共晶相变材料为例,当三者的比例为53.44:14.95:31.61时,共晶相变材料的热导率为1.174 W/(m·K),加入质量分数5%的膨胀石墨可使热导率提高到2.084 W/(m·K)<sup>[43-44]</sup>。

纳米金属颗粒和碳基材料不仅能够提高相变材料的热导率,同时也可用作相变材料封装的基材。需要说明的是,这些高热导率材料并不具备相变能力,他们的加入会导致储能密度的降低。

### 3.3 提高熔化潜热

熔化潜热是相变材料的重要性能参数,决定了潜热储能的容量,因此,提高熔化潜热是增强相变储热能力的重要方法之一。通常情况下,当加入金属基材料的比例较高时会降低相变材料的潜热。Jiang等人<sup>[45]</sup>报道石蜡和硬脂酸加入泡沫铝后潜热分别由141、140 J/g降低到72.9、66.7 J/g。Warzoha等人<sup>[46]</sup>发现,在石蜡中掺入体积分数20%的多壁碳纳米管、Al或TiO<sub>2</sub>制成纳米复合相变材料后,熔化潜热相比纯石蜡降低约15%~17%;但是,当掺入体积分数为20%的石墨烯纳米颗粒(厚度15 nm,直径15 μm)后,熔化潜热可以提高约11%。石蜡、石墨烯-石蜡、多壁碳纳米管-石蜡、Al-石蜡、TiO<sub>2</sub>-石蜡的相变潜热分别为278.20、314.53、289.50、282.50、283.09 J/g。多壁碳纳米管-石蜡、Al-石蜡、TiO<sub>2</sub>-石蜡纳米复合材料在熔融相的绝对相变潜热仅比石蜡大1%;相反,石墨烯-石蜡纳米复合材料在熔体相的绝对相变潜热比石蜡高出约13%。

### 3.4 提高比热容

为了进一步增加相变材料的储能容量,还可以提高材料在储热过程中的显热,即提高材料的比热容。Shin等人<sup>[47]</sup>研究表明,碱金属氯化物盐共晶纳米流体中掺入质量分数1%直径20~30 nm的SiO<sub>2</sub>纳米颗粒,可以使材料的比热容提高14.5%。Shin等人<sup>[47]</sup>推测比热容增加的原因有:首先,与块体材料相比,纳米SiO<sub>2</sub>具有更高的比表面能;其次,由于纳米颗粒极高的比表面积,纳米颗粒与附着液体分子之间的界面相互作用(如界面热阻和电容)导致额外的热量储存;再次,附着在纳米颗粒上的半固态液体层具有增强比热容的能力。Shin等人<sup>[48]</sup>又通过在共晶混合物中分散粒径为2~20 nm的纳米SiO<sub>2</sub>颗粒,所得纳米复合材料(固相)的比热容比

纯共晶材料提高38%~54%,纳米流体(液相)的比热容比纯共晶材料提高118%~124%。Chieruzzi等人<sup>[49]</sup>研究了纳米颗粒对NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>(质量比60:40)混合盐的比热增强作用,结果表明,添加质量分数1.0%的纳米颗粒可使固相比热提高15%~57%,液相比热容提高1%~22%。

综上,为了强化相变材料的换热与储热,可以通过布置翅片增加换热面积;也可以通过添加纳米金属颗粒或碳基材料提高相变材料的热导率;同时,碳基材料的添加还可能使得材料的熔化潜热也随之增加;此外,对相变材料比热容的增加也可以进一步提高相变材料的储能容量。

## 4 相变材料封装技术研究进展

为了解决相变材料泄露的问题,需要将相变材料封装在一定的基体材料中,将相变材料与周围环境隔离,减少环境影响,增强相变材料的热稳定性和机械稳定性,提高频繁相变的灵活性,同时可以增强相变材料的热导率。根据封装后相变材料的尺寸将封装相变材料分为宏观(>1 mm)、微观(1~1 000 μm)和纳米封装(0~1 000 nm);根据封装方法还可分为胶囊封装和多孔骨架封装等<sup>[11,50]</sup>。

### 4.1 宏观封装

宏观封装是相变储能应用中常用的封装方法。封装容器的形状可以是球形、管状、圆柱形或矩形。最常用的封装材料通常为塑料,当对导热要求较高时,则需要使用金属材料封装。需要注意的是,封装材料的选取还需要考虑其与相变材料的兼容性。

现阶段已经报道了多种宏观封装材料,其中,镀锡食品罐和塑料瓶是最便宜的宏观封装容器。Sari<sup>[51]</sup>制备了石蜡/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料作为固-液相变储能材料,实验中选用了熔点分别为42~44 °C(P1型)和56~58 °C(P2型)的石蜡材料,潜热分别为192.8 J/g和212.4 J/g,制备的P1/HDPE和P2/HDPE复合相变材料的潜热分别为147.6 J/g和162.2 J/g,相应的熔点分别为37.8 °C和55.7 °C。Cai等人<sup>[52]</sup>利用双螺杆挤出机技术,将HDPE、石蜡、有机蒙脱土和膨胀阻燃剂制备成稳定的相变材料,表征结果显示蒙脱土的层状结构没有发生变化。Chen等人<sup>[53]</sup>采用本体聚合法直接合成了一系列具有高潜热和宽相变温度范围(20~65 °C)的新型形态稳定的石蜡基/聚氨酯复合材料,对于正十八烷石蜡来说,最大包封率约为25%,*n*-环氧

烷石蜡质量分数为 25% 时, 复合材料的潜热高达 141.2 J/g。对于宏观囊体来说, 囊体尺寸较大使得相变材料重心和边界的温差也较大, 当材料边界呈固体时, 中心部分可能仍为液体状态, 从而限制了传热<sup>[54]</sup>。高小建等<sup>[31]</sup>研究表明, 向金属铜封装的肉豆蔻酸相变材料中添加翅片或泡沫铜, 可以将完全相变时间减少 64.8%, 有效解决大容量宏观封装传热慢的问题。

#### 4.2 微观封装

微观封装相变材料的尺寸小于 1 000  $\mu\text{m}$ , 亦称为微胶囊相变材料, 其比宏观封装相变材料的传热速率高, 但制作难度也更大。微胶囊相变材料具有非常高的比表面积, 能够承受相变过程中体积的变化, 较高的传热速率使得微胶囊相变材料能够快速熔化和凝固<sup>[55]</sup>。在热稳定性和化学稳定性方面, 微胶囊相变材料比宏观封装更可靠, 但微胶囊相变材料可能导致过冷度增加, 使得相变材料即使在冰点以下也能保持液相状态, 因此需要加入成核剂防止过冷<sup>[56]</sup>。Fan 等人<sup>[57]</sup>测试了不同成核剂对正十八烷微胶囊的影响, 添加质量分数 6% 的氯化钠和 9% 的 1-十八醇可以防止过冷, 但会使微胶囊表面变得粗糙; 添加质量分数 20% 的石蜡, 不仅可以防止过冷, 还可以保证材料表面优良的光洁度。此外, 囊壁材料的热导率对相变材料相变完全所需时间具有一定的影响, 热导率越高相变完全时间越短<sup>[58]</sup>。聚苯乙烯、脲醛树脂、密胺树脂、 $\text{SiO}_2$  4 种囊壁材料的热导率依次升高 (0.080~1.296  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ), 其制备的微胶囊完全熔化时间由 0.18 s 逐渐降低到 0.13 s。Qiu 等人<sup>[59]</sup>以不同交联甲基丙烯酸甲酯基聚合物为壳制备了一系列正十八烷微胶囊, 表征结果显示, 以季戊四醇四丙烯酸酯为交联剂制备的正十八烷微胶囊相变材料具有最高的熔融潜热 (156.4 J/g) 和结晶潜热 (182.8 J/g), 并表现出最高的热稳定性和外壳机械强度。

#### 4.3 纳米封装

当封装后材料尺寸降低到 1 000 nm 以下后, 就得到了纳米胶囊相变材料<sup>[60]</sup>。Sukhorukov 等人<sup>[61]</sup>对 10 nm 和 10  $\mu\text{m}$  尺寸的聚电解质胶囊施加相同的力, 观察到 10 nm 胶囊的变形比 10  $\mu\text{m}$  胶囊小得多。这表明, 与宏观和微观封装相比, 纳米胶囊在结构上更加稳定, 在热储能应用中具有巨大的潜力。Sari 等人<sup>[62]</sup>采用乳液聚合法合成了聚苯乙烯/四氢呋喃-十八烷共晶混合物的微/纳米胶囊相变材料,

表征结果表明, 胶囊表面并非完全球形, 颗粒粒径分布在 0.01~115  $\mu\text{m}$  内, 共晶混合物含量最高的胶囊熔点温度为 25.96  $^{\circ}\text{C}$ , 潜热为 156.39 J/g, 且该微纳米胶囊具有相当高的热导率。热循环试验证实, 该微/纳米胶囊在 5 000 次热循环后具有良好的热可靠性和热耐久性。研究表明无定形  $\text{SiO}_2$  是良好的纳米封装材料, 且具有较高的储热能力和导热性。Belessiotis 等人<sup>[63]</sup>利用溶胶凝胶法制备了石蜡芯的纳米  $\text{SiO}_2$  球, 该复合相变材料的潜热约为 156 J/g。受限于制备技术, 纳米胶囊相变材料的研究还停留在实验室水平, 而微胶囊和宏观封装相变材料已成功商业化。

#### 4.4 多孔骨架封装

多孔骨架封装是指以大比表面积的多孔介质作为骨架载体材料, 利用毛细作用力和表面吸附效应将液态相变材料禁锢在孔道中, 即使相变时材料也很难从孔道中泄露出来。此外, 高导热性多孔材料还可以同时增强复合相变材料的导热性, 并且多孔骨架封装在高温复合相变材料制备中发挥着重要作用。常用的多孔介质包括膨胀石墨、多孔  $\text{SiO}_2$ 、气凝胶、陶瓷、金属泡沫、硅藻土、膨胀珍珠岩等。尹少武等<sup>[64]</sup>以膨胀石墨为多孔骨架, 制备了石蜡基定形复合相变材料, 加入质量分数 8% 的膨胀石墨, 泄漏率小于 0.3%, 同时还将热导率提高了 4.85 倍。Sari 等人<sup>[65]</sup>指出当以棕榈酸为相变材料, 利用质量分数 20% 膨胀石墨进行定形封装, 显著减弱了泄露, 热导率提高 2.5 倍。李军<sup>[66]</sup>利用还原氧化石墨烯气凝胶制备了二十烷复合相变材料, 50 次循环实验后依然具有良好热稳定性, 热导率和潜热分别可达 0.422  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  和 214.8 J/g。Qian 等人<sup>[67]</sup>以熔融  $\text{LiNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为相变材料, 利用放射状介孔  $\text{SiO}_2$  制备高温复合相变材料, 相变材料可以承载 70% 的熔融  $\text{LiNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  并且不会泄露, 同时该复合相变材料经 100 次循环实验后仍具有良好的热稳定性。氧化镁 ( $\text{MgO}$ ) 和氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 陶瓷材料也常用来封装高温相变材料。

综上所述, 利用高热导率的多孔材料对相变材料进行封装, 可同时解决热导率低和泄露的问题, 是未来发展的重要方向。

## 5 结 语

本文重点综述了相变储能系统相变材料的传热强化和封装所取得的研究进展。学者们从增加换

热面积、提高热导率、提高熔化潜热、提高比热容方面对相变材料的相变过程传热强化开展了一系列研究,提高了相变材料换热性能。另外,介绍了各种封装技术解决相变过程材料泄露问题的效果,指出利用高热导率的材料可以同时实现传热强化和相变材料的封装,是今后重要的发展方向。今后还需要对相变材料的稳定性、导热性能进行进一步优化,以实现新型相变材料的商业化应用。

### [参考文献]

- [1] 毛翠骥, 余雄江, 徐进良, 等. 耦合熔融盐储热的火电机组灵活调峰系统关键技术研究进展[J]. 热力发电, 2023, 52(2): 10-22.  
MAO Cuiji, YU Xiongjiang, XU Jinliang, et al. Research progress on key technologies of flexible peak shaving system of thermal power unit coupled with molten salt heat storage[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(2): 10-22.
- [2] KOUSKSOU T, BRUEL P, JAMIL A, et al. Energy storage: applications and challenges[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120: 59-80.
- [3] 高岩, 李少彦, 辛颂旭, 等. 2021年中国储能发展现状与展望[J]. 水力发电, 2022, 48(9): 1-4.  
GAO Yan, LI Shaoyan, XIN Songxu, et al. Status and prospect of China's energy storage development in 2021[J]. Water Power, 2022, 48(9): 1-4.
- [4] 李亚溪, 李传常, 白开皓, 等. 热储能技术及其工程应用[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2022, 19(3): 1-19.  
LI Yaxi, LI Chuanchang, BAI Kaihao, et al. Thermal energy storage technologies and its engineering applications[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2022, 19(3): 1-19.
- [5] SARBU I, SEBARCHIEVICI C. A comprehensive review of thermal energy storage[J]. Sustainability, 2018, 10(1): 191.
- [6] DINCER I, ROSEN M A. Thermal energy storage: systems and applications[M]. John Wiley & Sons, 2021: 23.
- [7] 曹钰, 房磊. “双碳”背景下热电机组-储热联合运行消纳弃风策略[J]. 中国电力, 2022, 55(10): 142-149.  
CAO Yu, FANG Lei. Combined operation strategy of chp unit and heat accumulator for eliminate abandoned wind under “Double Carbon” background[J]. Electric Power, 2022, 55(10): 142-149.
- [8] 杨天锋, 向铎, 袁鹏, 等. 高温储能金属氧化物研究综述及其与超临界二氧化碳循环耦合研究[J]. 热力发电, 2022, 51(2): 1-11.  
YANG Tianfeng, XIANG Duo, YUAN Peng, et al. A review on studies on metal oxides for high-temperature energy storage and its coupling with supercritical carbon dioxide power cycle[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(2): 1-11.
- [9] 樊智轩, 赵运超, 丁云飞, 等. 相变储能材料用于建筑墙体的研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(7): 225-228.  
FAN Zhixuan, ZHAO Yunchao, DING Yunfei, et al. Development of PCM applied in building walls[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(7): 225-228.
- [10] IRENA. Innovation outlook: thermal energy storage[R]. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2020: 47.
- [11] KANT K, SHUKLA A, SHARMA A. Advancement in phase change materials for thermal energy storage applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 172: 82-92.
- [12] 汪德良, 张纯, 杨玉, 等. 基于太阳能光热发电的热化学储能体系研究进展[J]. 热力发电, 2019, 48(7): 1-9.  
WANG Deliang, ZHANG Chun, YANG Yu, et al. Research progress of thermochemical energy storage system based on solar thermal power generation[J]. Thermal Power Generation, 2019, 48(7): 1-9.
- [13] YANG T, WILLIAM W P, MILJKOVIC N. Phase change material-based thermal energy storage[J]. Cell Reports Physical Science, 2021, 2(8): 100540.
- [14] 黄玥铭, 吴子华, 王嘉伟, 等. 有机复合相变材料光热转换和储热性能研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(增刊2): 22070275.  
HUANG Yueming, WU Zihua, WANG Jiawei, et al. Research progress in photothermal conversion and heat storage capacity of organic composite phase change materials[J]. Materials Reports, 2022, 36(Suppl.2): 22070275.
- [15] LI C, LI Q, LU X, et al. Inorganic salt based shape-stabilized composite phase change materials for medium and high temperature thermal energy storage: ingredients selection, fabrication, microstructural characteristics and development, and applications[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 55: 105252.
- [16] NOOHI Z, NOSOUHIAN S, NIROUMAND B, et al. Use of low melting point metals and alloys ( $T_m < 420\text{ }^\circ\text{C}$ ) as phase change materials: a review[J]. Metals, 2022, 12(6): 945.
- [17] 刘伟, 李振明, 刘铭扬, 等. 高温相变储热材料制备与应用研究进展[J/OL]. 储能科学与技术, 1-33. (2022-10-27)[2022-12-01]. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0521.  
LIU Wei, LI Zhenming, LIU Mingyang, et al. Review of high temperature phase change heat storage materials preparation and applications[J/OL]. Energy Storage Science and Technology, 1-33. (2022-10-27)[2022-12-01]. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0521.
- [18] QU M, TANG Y, ZHANG T, et al. Experimental investigation on the multi-mode heat discharge process of a PCM heat exchanger during TES based reverse cycle defrosting using in cascade air source heat pumps[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 151: 154-62.
- [19] 王长君, 闫君, 董勇, 等. 相变储能技术在热泵系统中的应用综述[J]. 综合智慧能源, 2022, 44(4): 51-64.  
WANG Changjun, YAN Jun, DONG Yong, et al. Application of phase-change energy storage technology in heat pump systems[J]. Integrated Intelligent Energy, 2022, 44(4): 51-64.
- [20] LANE G A. Low temperature heat storage with phase change materials[J]. International Journal of Ambient Energy, 1980, 1(3): 155-68.
- [21] DONG J, LI S, YAO Y, et al. Defrosting performances of a multi-split air source heat pump with phase change thermal storage[J]. International Journal of Refrigeration, 2015, 55: 49-59.
- [22] DA CUNHA J P, EAMES P. Compact latent heat storage

- decarbonisation potential for domestic hot water and space heating applications in the UK[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 134: 396-406.
- [23] 赵新波, 李传常, 谢宝珊, 等. 熔融盐/金属复合相变储热材料的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2019, 38(12): 1177-1185.  
ZHAO Xinbo, LI Chuanchang, XIE Baoshan, et al. Research progress of molten salt/metal composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Materials China*, 2019, 38(12): 1177-1185.
- [24] YILDIZ Ç, ARICI M, NIŽETIĆ S, et al. Numerical investigation of natural convection behavior of molten PCM in an enclosure having rectangular and tree-like branching fins[J]. *Energy*, 2020, 207: 118223.
- [25] 范宗良, 高轩, 张飞龙, 等. Y型纵翅片管式相变蓄热过程模拟[J]. *甘肃科学学报*, 2017, 29(2): 74-78.  
FAN Zongliang, GAO Xuan, ZHANG Feilong, et al. Process simulation of phase-change heat storage of Y type longitudinal finned tube[J]. *Journal of Gansu Sciences*, 2017, 29(2): 74-78.
- [26] WU S, HUANG Y, ZHANG C, et al. Role of tree-shaped fins in charging performance of a latent heat storage unit[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(6): 4800-4811.
- [27] SHEIKHOLESAMI M, LOHRASBI S, GANJI D D. Numerical analysis of discharging process acceleration in LHTESS by immersing innovative fin configuration using finite element method[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 107: 154-166.
- [28] SHEIKHOLESAMI M, LOHRASBI S, GANJI D D. Response surface method optimization of innovative fin structure for expediting discharging process in latent heat thermal energy storage system containing nano-enhanced phase change material[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 67: 115-125.
- [29] KOUSKSOU T, MAHDAOUI M, AHMED A, et al. Melting over a wavy surface in a rectangular cavity heated from below[J]. *Energy*, 2014, 64: 212-219.
- [30] MUSTAFFAR A, HARVEY A, REAY D. Melting of phase change material assisted by expanded metal mesh[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 90: 1052-1060.
- [31] 高小建, 李双欣, 连纪峰. 火墙环境下有机相变材料封装盒体的导热增强[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(6): 138-142.  
GAO Xiaojian, LI Shuangxin, LIAN Jifeng. Heat transfer improvement of macro encapsulation box of organic phase change material under hot wall environment[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(6): 138-142.
- [32] FENG S, ZHANG Y, SHI M, et al. Unidirectional freezing of phase change materials saturated in open-cell metal foams[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 88: 315-321.
- [33] HUANG J, LUO Y, WENG M, et al. Advances and applications of phase change materials (PCMs) and PCMs-based technologies[J]. *ES Materials & Manufacturing*, 2021, 13: 23-39.
- [34] 刘庆祎, 肖桐, 孙文杰, 等. 纳米二氧化钛强化的相变储能研究进展[J]. *化工学报*, 2022, 73(5): 1863-1882.  
LIU Qingyi, XIAO Tong, SUN Wenjie, et al. Progress in the research of phase change energy storage enhanced by titanium dioxide nanoparticles[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(5): 1863-1882.
- [35] HOSSEINIZADEH S F, DARZI A A R, TAN F L. Numerical investigations of unconstrained melting of nano-enhanced phase change material (NEPCM) inside a spherical container[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2012, 51: 77-83.
- [36] ŞAHAN N, FOIS M, PAKSOY H. Improving thermal conductivity phase change materials: a study of paraffin nanomagnetite composites[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 137: 61-67.
- [37] SHARMAR K, GANESAN P, TYAGI V V, et al. Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO<sub>2</sub> composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM)[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 99: 1254-1262.
- [38] ALIZADEH M, PAHLAVANIAN M H, TOHIDI M, et al. Solidification expedition of phase change material in a triplex-tube storage unit via novel fins and SWCNT nanoparticles[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 28: 101188.
- [39] HOSSEINIZADEH K, ALIZADEH M, GANJI D D. Solidification process of hybrid nano-enhanced phase change material in a LHTESS with tree-like branching fin in the presence of thermal radiation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 275: 909-925.
- [40] CHOI D H, LEE J, HONG H, et al. Thermal conductivity and heat transfer performance enhancement of phase change materials (PCM) containing carbon additives for heat storage application[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2014, 42: 112-120.
- [41] LI C, ZHANG B, XIE B, et al. Stearic acid/expanded graphite as a composite phase change thermal energy storage material for tankless solar water heater[J]. *Sustainable Cities and Society*, 2019, 44: 458-464.
- [42] REN Y, XU C, YUAN M, et al. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub>/expanded graphite composite as a novel shape-stable phase change material for mid- to high-temperature thermal energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 163: 50-58.
- [43] TIAN H, WANG W, DING J, et al. Thermal conductivities and characteristics of ternary eutectic chloride/expanded graphite thermal energy storage composites[J]. *Applied Energy*, 2015, 148: 87-92.
- [44] ZHONG L, ZHANG X, LUAN Y, et al. Preparation and thermal properties of porous heterogeneous composite phase change materials based on molten salts/expanded graphite[J]. *Solar Energy*, 2014, 107: 63-73.
- [45] JIANG J, ZHU Y, MA A, et al. Preparation and performances of bulk porous Al foams impregnated with phase-change-materials for thermal storage[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(5): 440-444.
- [46] WARZOHA R J, FLEISCHER A S. Improved heat recovery from paraffin-based phase change materials due to the presence of percolating graphene networks[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 79: 314-323.
- [47] SHIN D, BANERJEE D. Enhanced thermal properties of SiO<sub>2</sub> nanocomposite for solar thermal energy storage applications[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 84: 898-902.
- [48] SHIN D, BANERJEE D. Enhanced specific heat capacity of nanomaterials synthesized by dispersing silica nanoparticles in eutectic mixtures[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2013, 135(3): 032801

- [49] CHERUZZI M, CERRITELLI G F, MILIOZZI A, et al. Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 448.
- [50] 方桂花, 张文涛, 于孟欢. 定形相变储能材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(8): 39-42.  
FANG Guihua, ZHANG Wentao, YU Menghuan. Research and development of shapestabilized PCM for energy storage[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(8): 39-42.
- [51] SARI A. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(13): 2033-2042.
- [52] CAI Y, HU Y, SONG L, et al. Preparation and flammability of high density polyethylene/ paraffin/ organophilic montmorillonite hybrids as a form stable phase change material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(2): 462-469.
- [53] CHEN K, YU X, TIAN C, et al. Preparation and characterization of form-stable paraffin/polyurethane composites as phase change materials for thermal energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 77: 13-21.
- [54] FARID M M, KHUDHAIR A M, RAZACK S A K, et al. A review on phase change energy storage: materials and applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(9/10): 1597-1615.
- [55] SU W, DARKWA J, KOKOGIANNAKIS G. Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 48: 373-391.
- [56] ZHU Y, LIANG S, WANG H, et al. Morphological control and thermal properties of nanoencapsulated *n*-octadecane phase change material with organosilica shell materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 119: 151-162.
- [57] FAN Y F, ZHANG X X, WANG X C, et al. Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material[J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 413(1): 1-6.
- [58] 陈甜甜, 刘赞, 李永华. 中温相变微胶囊研究现状与进展[J]. *华北电力大学学报(自然科学版)*, 2020, 47(3): 83-98.  
CHEN Tiantian, LIU Yun, LI Yonghua. Research advances in medium temperature phase change microcapsules[J]. *Journal of North China Electric Power University (Natural Science)*, 2020, 47(3): 83-98.
- [59] QIU X, LI W, SONG G, et al. Fabrication and characterization of microencapsulated *n*-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 98: 283-293.
- [60] DE MATTEIS V, CANNAVALE A, MARTELOTTA F, et al. Nano-encapsulation of phase change materials: from design to thermal performance, simulations and toxicological assessment[J]. *Energy and Buildings*, 2019, 188: 1-11.
- [61] SUKHORUKOV G, FERY A, MÖHWALD H. Intelligent micro- and nanocapsules[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(8): 885-897.
- [62] SARI A, ALKAN C, DÖĞÜŞCÜ D K, et al. Micro/nano encapsulated *n*-tetracosane and *n*-octadecane eutectic mixture with polystyrene shell for low-temperature latent heat thermal energy storage applications[J]. *Solar Energy*, 2015, 115: 195-203.
- [63] BELESSIOTIS G V, PAPADOKOSTAKI K G, FAVVAS E P, et al. Preparation and investigation of distinct and shape stable paraffin/SiO<sub>2</sub> composite PCM nanospheres[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 168: 382-394.
- [64] 尹少武, 李鸿坤, 王立, 等. 80#石蜡/膨胀石墨定形复合相变材料的特性表征与分析[J]. *化工进展*, 2019, 38(3): 1494-1500.  
YIN Shaowu, LI Hongkun, WANG Li, et al. Characteristics and analysis of 80# paraffin/expanded graphite composite phase change material[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(3): 1494-1500.
- [65] SARI 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(5): 571-576.
- [66] 李军. 基于胶体团聚法制备多孔骨架/相变材料及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021: 25-34.  
LI Jun. Preparation and properties of porous skeleton/phase change materials based on colloidal agglomeration[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021: 25-34.
- [67] QIAN T, LI J, MIN X, et al. Radial-like mesoporous silica sphere: a promising new candidate of supporting material for storage of low-, middle-, and high-temperature heat[J]. *Energy*, 2016, 112: 1074-1083.

(责任编辑 杨嘉蕾)