

建筑用石蜡类相变储能材料的改性研究进展

史琛¹, 王平¹, 杨柳²

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西安建筑科技大学建筑学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 随着人们对热舒适需求的日益增加, 建筑能耗也随之增大, 目前已经成为世界上最大的耗能产业。针对热能储存系统的研究对促进更有效、更环保的能源利用具有重要意义。石蜡类相变储能材料因具有优良的热物理性能而成为建筑节能方面的研究热点, 如蓄热密度高、熔点范围宽、经济适用性好等, 但仍存在固-液相变时易发生渗漏及导热性能差等问题。近年来, 研究人员致力于开发性能稳定、相变潜热高和导热性能优异的复合相变材料, 以使其在建筑领域具有更广阔的发展前景。通过将石蜡与不同高导热材料复合, 可以大大提高该复合相变材料的导热性能, 且不会发生泄漏。基于目前的研究进展, 首先介绍了石蜡类相变储能材料的基础热物理性能, 并根据石蜡的化学结构介绍了含不同碳原子数的石蜡的相变温度及相变过程。针对其渗漏的问题, 讨论了宏观封装、微胶囊封装和多孔材料吸附 3 种改进方式; 针对其导热性能差的问题, 讨论了添加高导热材料、使用不同种类无机化合物包裹以及浸入多孔高导热材料中 3 种强化传热的方式。最后, 对石蜡类相变储能材料在建筑领域的发展前景进行了展望, 以期研发出吸附效果及导热增强效果更好的高导热吸附材料, 使得石蜡复合相变材料具有更好的使用性能。

关键词: 石蜡; 相变储能材料; 导热性能; 封装; 建筑应用

中图分类号: TU599 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)08-0607-10

引用格式: 史琛, 王平, 杨柳. 建筑用石蜡类相变储能材料的改性研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(8): 607-616.

SHI C, WANG P, YANG L. Research Progress on Modification of Paraffin-Based Phase Change Energy Storage Materials for Construction [J]. Materials China, 2022, 41(8): 607-616.

Research Progress on Modification of Paraffin-Based Phase Change Energy Storage Materials for Construction

SHI Chen¹, WANG Ping¹, YANG Liu²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. School of Architecture, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Building energy consumption is increasing with the growth demand for thermal comfort. At present, it has become the largest energy consuming industry in the world, and the research of thermal energy storage system is of great significance to promote more effective and environmentally friendly energy utilization. Paraffin-based phase change energy storage materials have become a research hotspot in building energy conservation because of its excellent thermophysical properties, such as high heat storage density, wide melting point range, good economic applicability and so on. However, the application of paraffin-based phase change materials in building materials is still limited due to the problems of easy leakage when solid-liquid phase change occurs and poor thermal conductivity. In recent years, researchers have been committed to the development of composite phase change materials with stable performance, high latent heat and excellent thermal conductivity, making them more promising in the field of construction. At present, the thermal conductivity of composite phase change materials can be greatly improved without leakage by compounding paraffin with different high thermal conductivity materials. The basic thermophysical properties of paraffin-based phase change materials are summarized, and the phase change temperatures of paraffin with different carbon atoms are introduced

according to the chemical structure of paraffin. In addition, the phase change process of paraffin is described in detail, and the three ways of macro encapsulation, microcapsule encapsulation and porous material adsorption are mainly discussed for the leakage of paraffin. For the problem of poor thermal conductivity of paraffin, three ways of heat transfer enhancement are discussed, including adding high thermal

收稿日期: 2021-02-11 修回日期: 2021-05-26

基金项目: 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(19JS044);
中国博士后科学基金项目(2020M673352)

第一作者: 史琛, 女, 1985 年生, 副教授, 硕士生导师,
Email: shichen@xauat.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202102009

conductivity materials, using different kinds of inorganic compounds wrapped and immersed in porous high thermal conductivity materials. This lays a foundation for the better application of paraffin-based phase change materials in building materials. In addition, the development prospect of paraffin-based phase change materials in architecture is prospected, and the research direction of paraffin-based phase change materials in architecture is pointed out, so as to provide reference for the preparation of new composite phase change materials suitable for large-scale application in architecture.

Key words: paraffin; phase change energy storage materials; thermal conductivity; encapsulation; architectural application

1 前言

建筑能耗已经成为世界上最大的耗能产业,随之而来的是巨大的化石燃料消耗,对气候变化产生了严重影响,严峻的形势促使人们寻找提高能源利用效率的新方法。针对热能储存系统的研究对于促进更有效、更环保的能源利用具有重要的意义^[1],其中将相变材料应用于建筑围护结构可以有效提高围护结构的储能能力。

从实际应用的角度出发,只有固-液相变材料适用于建筑结构。根据化学成分不同可以将固-液相变材料分为有机类相变材料 and 无机水合盐类相变材料。无机水合盐类相变材料由于易出现过冷和相分离现象,因此其发展受限。而在有机类相变材料中,石蜡由于物理和化学性质稳定、熔点范围广、并已工业化生产,同时具有蓄热密度大、无过冷现象、来源广泛等优点,成为近年来相变储热材料的研究热点^[2]。

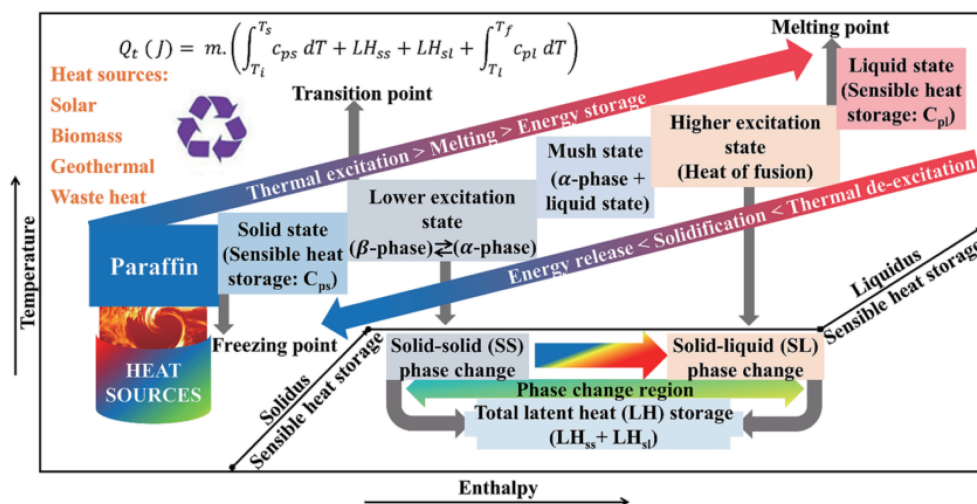
从 20 世纪 80 年代开始,人们已经对石蜡类相变储能材料进行了一定的研究,但直到 21 世纪初才进行了更深入的探究。石蜡类相变储能材料存在的固-液相变时易发生泄露及导热系数低的问题,严重阻碍了其在建筑中的应用。导热系数低的问题会导致石蜡蓄/放热效率大大降低,且将石蜡直接应用于建筑材料中时,在蓄热过程中液态石蜡很容易渗入到周围环境中。学者们对石蜡类相变储能材料上述缺点进行了改进。Luo 等^[3]以水玻璃为前驱体,采用化学沉淀法制备了石蜡/SiO₂ 复合相变材料,研究发现其在建筑材料中具有很好的应用前景。秦鹏华等^[4]以聚乙烯为支撑材料制备了定形相变材料,探究了材料中石蜡掺混比例的临界值,并将定形相变材料与混凝土掺混,实验结果表明,掺混后获得的材料的单位体积蓄热量有了一定的提高。吴陶俊^[5]采用多孔粉煤灰陶粒吸附混合石蜡,以吸附石蜡的陶粒作为粗骨料制备相变混凝土,实验结果表明,该相变混凝土试块升温/降温速率较空白试件缓慢,石蜡相变材料起到了一定的调温作用。张博^[6]使用陶粒吸附石蜡,并将其应用于轻骨料混凝土中,研究发现,当采用吸附了石蜡的陶粒 100% 取代粗骨料时,该组混凝土柱中心点最高温度降低了 4.7 °C。陈淑莲等^[7]采用分层施工的方法,将石蜡微胶囊外墙保温砂浆和普通砂浆分别施工于两房间外墙表面,发现石蜡微胶囊外墙保温砂浆的保温

隔热性能优于普通砂浆。

众多研究者针对石蜡类相变储能材料的不足进行了改进,但目前关于提高石蜡类相变储能材料导热系数方法及优化封装方式的综述文章很少。因此,本文首先对石蜡类相变储能材料的热物理性能进行了综述,随后,分析比较了增强其导热系数的方法及解决渗漏问题的封装方式,并展望了石蜡类相变储能材料的研究方向,为更好地改善其热物理性能及其广泛应用于建筑节能领域提供了指导。

2 石蜡类相变储能材料的基础热物理性能

石蜡是一种有机烃的混合物,通常从石油、页岩油或其他沥青矿物油的某些馏出物中提取出来,作为有机相变材料被广泛使用^[8]。石蜡一般为直链烷烃的混合物,可用化学式 C_nH_{2n+2} 表示,随着碳原子数的增加,正构烷烃链间的诱导偶极引力增大,石蜡的熔融温度随之升高^[9]。根据碳原子数可以对石蜡的热物理性能进行分类,进一步确定其熔融温度范围,预测其状态和相应的热物理性能。例如 n 为 1~4 时,石蜡在室温下是以气态存在的纯烷烃; n 为 5~17 时,石蜡在室温下为液态; n 大于 17 时,石蜡在室温下以蜡状固体形式存在^[10]。石蜡的相变现象发生在两个温度范围内,第一个是固-固相转化温度,第二个是固-液相转化温度。一些石蜡的固-固相变是由晶体结构变化引起的,这是导致差示扫描量热曲线出现小峰的原因^[11, 12]。在固-固相变过程中,还存在另外两种相:第一种为 β 相,存在于较低温度下,其转变温度被称为过冷点;第二种为 α 相,其存在温度高于 β 相存在温度,但远低于石蜡的熔点,石蜡相变过程如图 1 所示^[13]。由图 1 可见,在固-固相变过程中,熔融态之前,低温 β 相转变为较高温度的 α 相;随后,在接近熔点之前,熔融态由 α 相和液相组成。将相变热(固-固相变化时的潜热)和熔解热(固态完全转化为液态时的潜热)相加,产生了整体储存/释放的总潜热。此外,各种烷烃的晶体结构也不同,例如在室温下, C19~C29 范围内的奇数烷烃具有正交结构, C18~C26 范围内的偶数烷烃具有三斜结构, C28~C36 范围内的偶数烷烃具有单斜结构。而在高温下,无论碳的数量是多少,均只存在六方和正方结构,烷烃晶体结构的不同也会对石蜡的热物理性能产生影响。

图 1 石蜡相变过程示意图^[13]Fig. 1 Schematic diagram of paraffin phase transition process^[13]

不同类型石蜡的热物理性质如表 1 所示^[14-19]。从表 1 可以看出, 直链烷烃的熔点随碳原子数的增加而逐渐增加; 而其相变焓随碳原子数的变化则相对复杂一些, 由于空间的影响, 奇数和偶数碳原子烷烃的相变焓变化规律有所不同, 相比于奇数碳原子烷烃, 偶数碳原子烷烃的同系物有较高的相变焓, 分子链更长时, 相变焓变

表 1 含不同碳原子数的石蜡的热物理性质^[14-19]Table 1 Thermophysical properties of paraffin with different number of carbon atoms^[14-19]

Chemical formula	Phase transition temperature/℃	Phase transition enthalpy/(J·g ⁻¹)
C ₁₆ H ₃₄	18.0	210.0~238.0
C ₁₇ H ₃₆	19.0	240.0
	20.8~21.7	171.0~172.0
C ₁₆ H ₃₄ ~C ₁₈ H ₃₆	20.0~22.0	152.0
C ₁₇ H ₃₆	21.7	213.0
C ₁₈ H ₃₈	28.0	244.0
C ₁₈ H ₃₈	28.0	200.0~245.0
	28.0~28.1	245.0, 247.7~250.0
C ₁₉ H ₄₀	32.0~33.0	222.0
C ₂₀ H ₄₂	36.0~37.0	247.0
C ₂₁ H ₄₄	39.0~41.0	201.0
C ₂₂ H ₄₆	44.0	251.0
C ₂₃ H ₄₈	47.5	234.3
C ₂₄ H ₅₀	50.6	249.0
C ₂₆ H ₅₄	56.3	255.2
C ₂₇ H ₅₆	58.8	234.7

化较小。此外, 不同石蜡可以混合在一起形成所需熔点的相变材料。如 Sun 等^[20]将 2 种熔点不同(-48.3 和 47.1℃)的石蜡混合, 得到熔点约为 29.9℃的适用于建筑领域的石蜡。田国华^[21]以徐州地区为例, 测得墙体外侧空气温度在 21.1~44.5℃之间波动, 普通墙体外表面温度在 23.6~39.5℃之间波动, 相变墙体外表面温度在 24.2~38.0℃之间波动; 普通墙体内表面温度在 26.0~26.7℃之间波动, 相变墙体内表面温度在 25.9~26.5℃之间波动。这说明将相变材料应用于墙体对于减小墙体温度波动有积极效果。

石蜡较宽的相变温度范围使其在中、低温相变领域均有广泛的应用, 但石蜡导热系数低的问题大大降低了石蜡的能量储存/释放速率^[22, 23]。王大伟等^[24]研究发现, 从 20 升高到 70℃, 纯石蜡需 2000 s, 膨胀石墨(expanded graphite, EG)-石蜡复合相变材料需 1500 s; 而从 70 降低到 20℃, 纯石蜡需 4000 s, EG-石蜡复合相变材料所需时间为 1200 s。可以看出, 相比于纯石蜡, 高导热材料的加入能大大缩短蓄/放热时间。穆林等^[25]研究发现, 相变蓄热墙体的导热系数直接影响其储存热量, 随着导热系数的提高, 相变蓄热墙体的储存热量增大。可见导热系数的提高对于相变蓄热墙体的蓄/放热性能具有较大的提升作用。同时, 石蜡应用于建筑材料中发生固-液相变时会出现渗漏现象。郑立辉等^[26]采用浸渍法, 将石膏板浸入加入 1% (若无特意说明, 均为质量分数) 硬脂酸钠的相变石蜡中, 石膏板中石蜡的容留量仅是 23.1%, 大部分石蜡会因为渗漏而损失。李乔明^[27]采用浸泡法将多孔的石膏板浸入到加热融化的石蜡中, 在经过多次冷热循环后, 浸泡后的石膏板表面出现了大量从石膏基体中渗出的石蜡, 其相变焓在循环 100 次后由 39.7 降

低到 $35.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见将石蜡直接与石膏板复合, 石蜡会在热循环过程中因渗漏导致复合相变储能墙体的性能受到影响。葛文彬^[28]将固体石蜡以颗粒形式掺入石膏中制备了石膏/石蜡颗粒试件, 由于固体石蜡颗粒会在受热后相变为液体发生渗漏, 石蜡颗粒原先占据的位置处形成孔洞缺陷, 增加了石膏基体的孔隙率, 使其抗压强度由 7.02 下降至 4.61 MPa, 可见石蜡的渗漏不仅会对建筑墙体热工性能造成不利影响, 而且会降低墙体材料的力学性能。

由以上文献可以看出, 石蜡导热系数低的问题会导致其在应用过程中因相变不及时造成蓄/放热效率缓慢, 从而减弱其能量的储存/释放能力。同时, 在固-液相变时发生的渗漏现象不仅会造成材料相变潜热的损失, 也会对建筑材料产生不利影响。因此, 提高石蜡类相变储能材料的导热系数以提高其蓄/放热效率, 并采取措施防止其在应用中发生渗漏具有重要的意义。

3 石蜡类相变储能材料的封装

3.1 宏观封装

宏观封装是以一种高效简便的方式将相变材料封装到不同形状和尺寸的外壳中, 使相变材料免受外界环境影响。相较于其他封装方式, 宏观封装首先能够最大程度地保证相变材料自身特有的热物理性能, 避免复合相变材料潜热降低的问题; 其次, 不需要考虑封装材料对相变材料的吸附能力, 宏观封装材料容积更具优势。因此采用宏观封装的储能材料储能密度更大、储能效果更佳。图 2 总结了常用于构建建筑围护结构的不同相变材料宏观封装形式, 主要包括面板状、砖块状、平板状、袋状、球体状和管状等^[29-35]。根据几何形状的不同, 这些形式可以进一步分为 3 类: 矩形、球形和圆柱形。但宏观封装方式对于材料盛装容器的依赖性较强, 且将其应用于建筑中时受建筑本身结构影响较大。

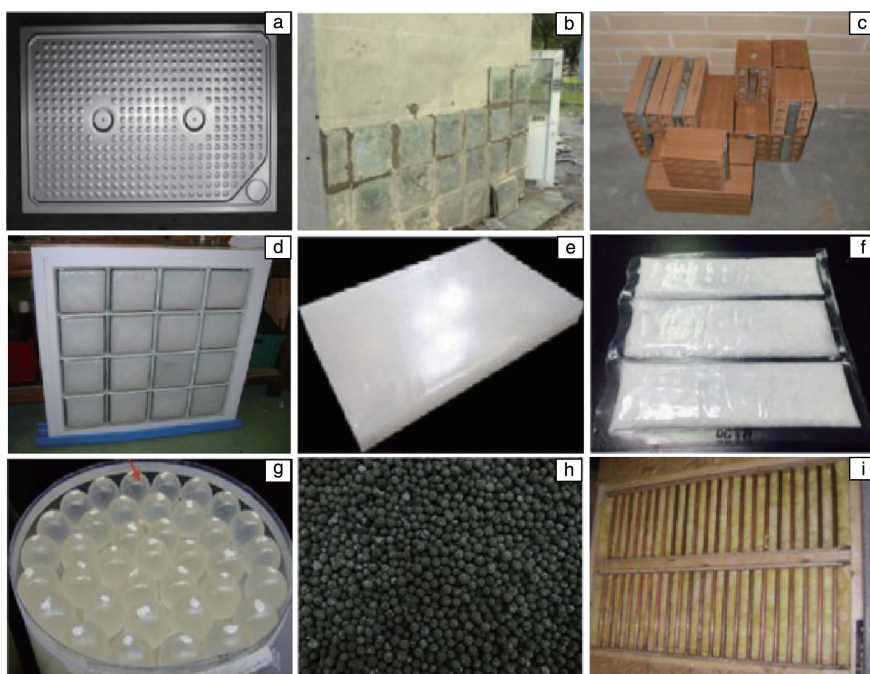


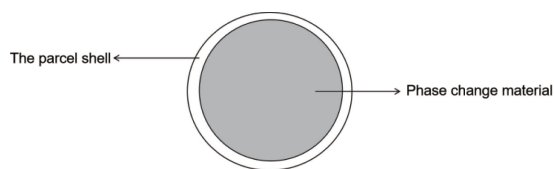
图 2 常用于建筑围护结构的相变材料的宏观封装形式: (a, b) 面板状^[29, 30], (c, d) 砖块状^[31, 32], (e) 平板状^[29], (f) 袋状^[33], (g, h) 球体状^[34], (i) 管状^[35]

Fig. 2 Common macro phase change energy storage materials encapsulation forms for building envelope: (a, b) panel^[29, 30], (c, d) brick^[31, 32], (e) flat^[29], (f) bag^[33], (g, h) sphere^[34], (i) tube^[35]

3.2 微胶囊封装

微胶囊封装是将固体石蜡颗粒或石蜡液滴包覆在均匀或非均匀基质中, 形成具有许多特性的小胶囊的过程, 该胶囊结构可以在相变材料和建筑材料之间提供物理屏障^[36]。微胶囊封装后的石蜡复合相变材料主要由 2 部分组成, 分别为壳结构和核结构, 核结构主要由相变材料石蜡组成, 作为芯材; 壳结构主要由有机、无机或复合

材料组成, 作为壁材。复合相变材料微胶囊具有多种形态^[37], 而石蜡类相变储能材料微胶囊封装形态主要以球形居多, 如图 3 所示^[38]。微胶囊封装方法通常分为两类: 物理方法和化学方法。物理方法主要有喷雾干燥、离心和流化床工艺。化学方法主要有界面聚合法、原位聚合法、简单或复杂凝聚法、相分离法、悬浮液聚合法等^[39]。

图3 石蜡类相变储能材料微胶囊封装形态示意图^[38]Fig.3 Schematic diagram of microcapsules encapsulation morphology of paraffin-based phase change energy storage material^[38]

石蜡的微胶囊封装主要采用化学方法，有机微胶囊主要包括密胺树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等；无机微胶囊主要包括 TiO_2 、 SiO_2 、 CaCO_3 等^[4]。Alay 等^[40]采用不同的交联剂乳液聚合的方法合成了聚甲基丙烯酸甲酯/正十六烷微胶囊，该微胶囊中正十六烷含量最大为 61.42%，相变焓为 $145.61 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Cao 等^[41]采用溶胶-凝胶法制备了二氧化钛壳石蜡微胶囊，该石蜡微胶囊渗漏率为 14.5%，相变焓为 $144.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，接近于纯石蜡的 $161.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，可作为形状稳定的储能材料用于建筑材料。彭飞飞^[42]采用乳液聚合法，将乳化剂十二烷基硫酸钠与石蜡结合制备的石蜡相变微胶囊渗漏率为 35.71%，相变焓为 $110.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，可较好应用于建筑节能。苑坤杰^[43]利用纤维素自组装过程合成了有机乙基/甲基纤维素包裹有机石蜡的相变微胶囊，结果表明，该相变微胶囊石蜡的渗漏率为 14.6%，相变焓为 $152.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，在 100 次冷热循环前后的封装效率、相变温度和相变焓几乎无变化。可见微胶囊封装的方法可有效抑制石蜡的渗漏，并保证复合相变材料在经过多次冷热循环后仍具有稳定的相变潜热，将其应用于建筑节能可发挥有效作用。一些微胶囊封装石蜡复合相变材料渗漏率如表 2 所示^[37, 40-43]。相变微

表2 部分微胶囊封装石蜡的工艺及渗漏情况^[37, 40-43]Table 2 Technology and leakage of microencapsulated paraffin^[37, 40-43]

Microcapsule	Packaging technology	Leakage rate/%
Low-density polyethylene Ethylene vinyl acetate	Spray drying	38.00~63.00
Silicon dioxide Polycarbamate	Sol-gel	13.00~70.00
Urea formaldehyde Melamino-formaldehyde	Interfacial polymerization	12.00~85.00
Polymethyl methacrylate	Emulsion polymerization with different crosslinkers	38.58
Titanium dioxide	Sol-gel	14.50
The emulsifier sodium dodecyl sulfate	Emulsion polymerization	35.71
Organic ethyl/methyl cellulose	Self assembly of cellulose	14.60

胶囊技术的研究已经进行得较为深入，并且取得了一定的应用成果。但因成本较高、制备工艺复杂等问题，限制了该技术在建筑领域的普及应用。

3.3 多孔材料吸附

多孔材料吸附是利用具有较大比表面积的无机多孔或层状材料作为吸附介质，通过微孔毛细管作用或离子浓度差作用，将液态相变材料吸入微孔结构或层状结构中制备复合相变材料^[44]。无机吸附介质强度较高，对相变材料有很好的支撑保护作用，并且可在毛细作用下限制液态相变材料渗漏，保证相变材料的循环利用。

近年来，研究发现了许多不同的多孔支撑材料，包括硅藻土、膨润土、膨胀珍珠岩、EG 等，均对固-液相变材料具有很好的吸附性^[45-47]。其中，石墨是制备复合相变材料最常用的材料之一，主要以 EG 和剥离纳米石墨薄片的形式出现。EG 和剥离纳米石墨薄片的高吸收能力使得相变材料的大量加入成为可能，复合材料中吸附的相变材料的质量分数最高可达到 90%^[48, 49]。夏莉等^[50]利用 EG 在 90 °C 下吸附石蜡（熔点为 48~52 °C），研究发现，当 EG 为 7% 时，对石蜡吸附效果最好。尹少武等^[51]以 80# 石蜡为相变材料，研究得出当 EG 的添加量达到整体组分的 8% 时，复合定形相变材料的相变温度为 80.86 °C（吸热）和 76.08 °C（放热），相变潜热为 $130.12 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，且渗漏率小于 0.3%。Zhang 等^[52]使用正十八烷/EG 复合材料，Kim 等^[53]使用正十六烷/剥离纳米石墨薄片复合材料分别制备出胶凝型储热砂浆，由研究结果可知，这种储热砂浆非常有利于降低建筑室内温度变化，并且延迟了室内温度达到峰值的时间。部分多孔材料吸附石蜡类相变储能材料的渗漏情况如表 3 所示^[51, 54-56]。

表3 部分多孔材料吸附石蜡类相变储能材料的渗漏情况^[51, 54-56]Table 3 Leakage of paraffin-based phase change materials adsorbed by some porous materials^[51, 54-56]

Phase change material	Cellular material	Encapsulation way	Leakage rate/%
Paraffin	Expanded graphite (8%)	Multilayer adsorption and mould pressing	0.300
Heptadecane	Peel nano graphite flakes	Direct adsorption	No leakage
	Expanded graphite (5%)		13.45
Paraffin	Expanded graphite (8%)	Direct	3.68
	Expanded graphite (10%)	adsorption	3.07
	Kieselguhr		15~88

4 石蜡类相变储能材料导热性能的改进

导热系数是材料导热能力的量度，其定义为单位温度

梯度在单位时间内经单位导热面所传递的热量, 可以表示为热流速率。因此, 石蜡完全凝固或融化所需的时间取决于它的导热系数。石蜡的导热系数为 $0.1 \sim 0.35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 因此其蓄热/放热效率较低^[57]。这主要是由于石蜡自身存在以下问题: ① 石蜡作为直链烷烃的混合物, 是非晶体物质, 在建筑中应用石蜡时一般温度不高, 因此非晶体的导热系数较小; ② 由于建筑用石蜡的应用环境, 石蜡作为非晶体物质其光子的导热贡献可以忽略不计, 而其内部也没有有效连接的传热路径, 因此导致其导热系数较低。

以上原因导致石蜡导热性能差, 而提高石蜡的传热效率有两种途径: 一种是改变其化学结构, 另一种是通过物理方法增强其导热系数^[58]。因为石蜡没有官能团, 因此改变其化学结构难以实现, 所以目前对于石蜡导热系数的提高主要通过物理方式使其与其他高导热材料形成复合材料, 具体方法集中在以下 3 个方面。

4.1 添加不同种类高导热材料

有研究表明, 具有高导热系数的材料, 包括碳纳米纤维(carbon nanofibers)、碳纳米管(carbon nanotubes)和石墨烯/石墨纳米薄片(graphene/graphite nanoplatelets)、金属及其氧化物颗粒等, 均可提高石蜡的导热性能^[59-62], 即使在低含量(10.0%)下, 也可对石蜡的导热性能有明显的增强作用。Fukai 等^[63]的研究表明, 添加碳纳米纤维(体积分数为 2.0%)可将石蜡的导热系数提高 6 倍。Wang 等^[64]研究发现, 2.0%的多壁碳纳米管添加至固相和液相石蜡中, 可分别将石蜡的导热系数提高约 35.0%和 40.0%。此外, Jesumathy 等^[65]研究发现, 10.0%的 Al_2O_3 和 CuO 纳米颗粒分散添加在石蜡中, 石蜡的导热系数分别提高了 6.0%和 13.0%; Wu 等^[66]将 1.0%的 Al 和 Cu 纳米颗粒添加至石蜡中, 液相石蜡的导热系数分别增加了 17.00%和 11.32%, 固相石蜡的导热系数分别增加了 10.0%和 7.74%。加入不同高导热材料对石蜡导热系数的增强效果如表 4 所示^[63-73]。

4.2 使用不同种类无机化合物

由于一些无机化合物如 CaCO_3 、 SiO_2 等具有较高的导热系数, 因此将其与石蜡结合制得的复合相变材料不仅可以防止液态石蜡渗漏, 而且可以提高石蜡的导热系数^[74]。例如, SiO_2 的导热系数是 $1.296 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 在 SiO_2 壳中封装 50.0%的正十八烷, 该复合相变材料导热系数增至 $0.6213 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[75]。此外, 复合相变材料的尺寸也对其导热系数有很大影响, Alshannaq 等^[76]的研究表明, 将复合相变材料的粒径从 2.4 增加到 26.9 μm , 其表观导热系数分别从 0.062 增加到 0.189 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这是因为与大尺寸复合相变材料相比, 小尺寸复合相变材

表 4 不同高导热材料对石蜡的导热增强效果^[63-73]

Table 4 Thermal conductivity effect for paraffin by different high thermal conductivity materials^[63-73]

Phase change material	High thermal conductivity material	Dosage	Thermal conductivity enhancement effect
Paraffin	Carbon nanofiber	2.0 (vol%)	6 times
Paraffin	Multiwalled carbon nanotube	2.0 (wt%)	40.0% (liquid) 35.0% (solid)
Paraffin	Aluminum oxide and copper oxide nanoparticles	10.0 (wt%)	6.0% (Al_2O_3) 13.0% (CuO) Al: 17.0% (liquid) 10.0% (solid) Cu: 11.32% (liquid) 7.74% (solid)
Paraffin	Aluminum and copper nanoparticles	1.0 (wt%)	7.74% (solid)
<i>n</i> -Decosanediane	Graphene	10.0 (wt%)	2.0 times
Paraffin	Graphene microsheets	5.0 (wt%)	2.7 times
Octadecane	Aluminum	1.0 (wt%)	17.0% (liquid) 10.0% (solid)
Paraffin	Copper	1.0 (wt%)	11.32% (liquid) 7.74% (solid)
<i>n</i> -Octadecane	Aluminiumoxide	5.0~10.0 (wt%)	2.0~6.0%
Paraffin	Nanometer aluminium oxide	10.0 (wt%)	43.0%
Paraffin	Copperoxide	10.0 (wt%)	13.0%
Octadecane	Copperoxide	10.0 (wt%)	9.3%
Paraffin	Ferricoxide	10.0~20.0 (wt%)	48.0%~60.0%

料有更高的热阻。另外, 石蜡和包裹壳体的体积/质量分数也会影响复合相变材料的导热系数。不同种类无机化合物对石蜡导热系数的增强效果如表 5 所示^[75, 77-81]。

4.3 浸入不同种类多孔导热材料

将石蜡浸渍在多孔导热材料中, 例如多孔碳基材料、多孔金属骨架材料等^[82], 是大幅度提高石蜡导热性能的有效方法。Li 等^[83]的研究表明, 在各种复合材料中, 孔隙率为 47.0%的铜粉烧结框架对纯石蜡的导热系数提高最大, 达 781.5 倍。Mesalhy 等^[84]将石蜡浸渍到碳泡沫基质中, 发现相比于纯石蜡, 该复合材料的导热系数提高了 46.7 倍。Li 等^[85]将正十八烷/聚苯乙烯颗粒填充到具有 3 种不同孔隙率(86%, 90%, 96%)的多孔泡沫铜中, 尽管低孔隙率泡沫具有较少的潜热, 但它显示出较高的导热系数, 这表明在多孔泡沫铜和相变材料之间形成了更多的界面传热面积。Cheng 等^[86]研究了石墨添加剂

表 5 不同种类无机化合物对石蜡导热系数的增强效果^[75, 77-81]Table 5 Enhancement of thermal conductivity of paraffin by different inorganic compounds^[75, 77-81]

Inorganic compound	Paraffin wax phase change materials	Inorganic compound and paraffin mass ratio	Thermal conductivity enhancement effect
Silicon dioxide	<i>n</i> -Octadecane	50.0/50.0	4.0 times
		67.7/32.3	10.9 times
Calcium carbonate	<i>n</i> -Octadecane	57.5/42.5	8.7 times
		47.4/52.6	8.3 times
Silicon dioxide	Octadecane	34.5/65.5	2.0 times
PDA-Ag-SiO ₂		36.4/36.6~87.0/13.0	4.0~9.0 times
SiO ₂	<i>n</i> -Octadecane	30.0/70.0	2.5 times
Porous quartz ceramics	Paraffin	25.0/75.0	1.6 times

(石墨粉(graphite powder, GP)和 EG)对石蜡/高密度聚乙烯导热性能的影响。当 GP 和 EG 的含量为 16.0% 和 4.6% 时,复合相变材料的导热系数从 0.31 分别增加到 0.52 和 1.36 W·m⁻¹·K⁻¹。可见虽然 EG 掺量小于 GP,但其对复合材料导热系数的提高效果明显优于 GP。史巍等^[87]将 GP 加入石蜡中,发现在静置状态下,复合相变材料中 GP 较多沉淀在瓶底,说明石蜡和 GP 分布不均匀。而 Liu 等^[88]通过对吸附石蜡后 EG(EG 和石蜡的质量比为 2:8)微观形貌的分析得出,石蜡被均匀地吸附在蠕虫状 EG 的孔隙中,EG 表面没有出现块状现象。综合以上研究结果可知,与 GP 相比,EG 蠕虫状结构形成的传热通道更有利于复合材料导热性能的提高。不同多孔导热材料对石蜡导热系数的增强效果如表 6 所示^[86, 89-93]。

5 结 语

本文对石蜡类相变储能材料的基本热物理性能进行了介绍,确定其具有增强建筑结构储热能力的良好潜力,并综述了提高石蜡导热系数以及防止石蜡泄露的方法。

大量实验研究已经成功验证了石蜡类相变储能材料在节能及环保方面的重要性。虽然众多学者针对石蜡类相变储能材料进行了大量研究,但仍有一些亟待解决的问题,关于未来石蜡类相变储能材料的研究,建议主要集中在以下几点:

(1)探索吸附效果及导热增强效果更好的高导热吸附材料,并研究它们与石蜡之间最佳的配比,使其能大幅度提高石蜡复合相变材料的导热性能,同时保持或增加石蜡的相变潜热。

表 6 不同多孔材料对石蜡导热系数的增强效果^[86, 89-93]Table 6 Enhancement of thermal conductivity of paraffin by different porous materials^[86, 89-93]

Phase change material	High thermal conductivity material	Dosage /wt%	Thermal conductivity enhancement effect
Paraffin	Carbon foam matrix	—	46.7 times
<i>n</i> -Octadecane	Polystyrene granule	—	—
Paraffin/ high-density polyethylene	Expanded graphite	4.6	4.39 times
Heptadecane	Bentonite/expanded graphite	5	2.0 times
Paraffin	Graphene oxide flakes	52.7	3.0 times
		4	17.0~291.0 times
Paraffin	Expanded graphite	10	43.8 times
		20	12.5 times
<i>n</i> -Docosanediane	Expanded graphite	10	3.7 times

(2)提高建筑材料在加入相变材料后的强度及耐久性,使其可以更好地应用于实践中。

(3)针对不同地区实际气候情况,研究如何更好地将石蜡类相变储能材料应用到当地建筑结构中^[94]。

(4)研究复合相变材料在建筑结构的的不同使用位置对室内热环境的影响,确保其安全性、可靠性和实用性^[95]。

参考文献 References

- [1] KUZNIK F, DAVID D, JOHANNES K, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2011, 15(1): 379-391.
- [2] 张森景,李青达,张文杰,等. 陶瓷学报[J], 2018, 39(5): 529-538.
ZHANG S J, LI Q D, ZHANG W J, *et al.* Journal of Ceramics[J], 2018, 39(5): 529-538.
- [3] LUO R L, WANG S F, WANG T Y, *et al.* Energy and Buildings[J], 2015, 108: 373-380.
- [4] 秦鹏华,杨睿,张寅平,等. 清华大学学报(自然科学版)[J], 2003(6): 833-835.
QIN P H, YANG R, ZHANG Y P, *et al.* Journal of Tsinghua University(Science and Technology)[J], 2003(6): 833-835.
- [5] 吴陶俊. 新型建筑材料[J], 2016, 43(12): 91-93.
WU T J. New Building Materials[J], 2016, 43(12): 91-93.
- [6] 张博. 多孔材料基储能建筑构件的热-力性能研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2020.
ZHANG B. Thermal Mechanical Properties of Porous Material Based Energy Storage Building Components[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2020.

- [7] 陈淑莲, 晏华, 胡志德, 等. 功能材料[J], 2014, 45(S1): 169–171.
CHEN S L, YAN H, HU Z D, *et al.* Journal of Functional Materials [J], 2014, 45(S1): 169–171.
- [8] 杨嵘晟, 朱俊芳. 石化技术[J], 2019, 26(9): 340.
YANG R S, ZHU J F. Petrochemical Industry Technology[J], 2019, 26(9): 340.
- [9] SARIER N, ONDER E. Thermochimica Acta[J], 2012, 540: 7–60.
- [10] 闫全英, 王威. 太阳能学报[J], 2006(8): 805–810.
YAN Q Y, WANG W. Acta Energiæ Solaris Sinica[J], 2006(8): 805–810.
- [11] 邹复炳, 章学来. 能源技术[J], 2006(1): 29–31.
ZOU F B, ZHANG X L. Power and Energy[J], 2006(1): 29–31.
- [12] KIM S, DRZAL L T. Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2009, 93(1): 136–142.
- [13] GULFAM R, ZHANG P, MENG Z N. Applied Energy[J], 2019, 238: 582–611.
- [14] PRATHIK K, MUTHADHI A. Innovative Infrastructure Solutions[J], 2021, 6(1): 00399.
- [15] CABEZA L F, CASTELL A, BARRENECHE C, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2011, 15(3): 1675–1695.
- [16] ABHAT A. Solar Energy[J], 1983, 30(4): 313–332.
- [17] KAHWAJI S, JOHNSON M B, KHEIRABADI A C, *et al.* Energy [J], 2018, 162: 1169–1182.
- [18] FAN L W, KHODADADI J M. Journal of Heat Transfer[J], 2012, 134(9): 092301.
- [19] 邹复炳. 石蜡类相变材料传热性能研究[D]. 上海: 上海海事大学, 2006.
ZOU F B. Study on Heat Transfer Performance of Paraffin Phase Change Materials[D]. Shanghai: Shanghai Maritime University, 2006.
- [20] SUN Z M, ZHANG Y Z, ZHENG S L, *et al.* Thermochimica Acta [J], 2013, 558(20): 16–21.
- [21] 田国华. 相变储能建筑墙体传热特性及能耗影响研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
TIAN G H. Study on Heat Transfer Characteristics and Energy Consumption of Phase Change Energy Storage Building Wall[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2018.
- [22] YANG G J, YIM Y J, LEE J W, *et al.* Molecules[J], 2019, 24(11): 24112055.
- [23] POMIANOWSKI M, HEISELBERG P, ZHANG Y P. Energy Build [J], 2013, 67: 56–69.
- [24] 王大伟, 余荣升, 晏华, 等. 材料导报[J], 2014, 28(24): 70–73.
WANG D W, YU R S, YAN H, *et al.* Materials Reports[J], 2014, 28(24): 70–73.
- [25] 穆林, 雷勇刚, 宋翀芳, 等. 华侨大学学报(自然科学版)[J], 2017, 38(6): 830–835.
MU L, LEI Y G, SONG C F, *et al.* Journal of Huaqiao University (Natural Science)[J], 2017, 38(6): 830–835.
- [26] 郑立辉, 宋光森, 韦一良, 等. 新型建筑材料[J], 2006(1): 49–50.
ZHENG L H, SONG G S, WEI Y L, *et al.* New Building Materials [J], 2006(1): 49–50.
- [27] 李乔明. 相变储能石膏基材料制备及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
LI Q M. Preparation and Properties of Phase Change Energy Storage Gypsum Based Materials[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011.
- [28] 葛文彬. 复合相变材料的制备及其在石膏制品中的应用[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2015.
GE W B. Preparation of Composite Phase Change Materials and Its Application to Gypsum-Based Products[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2015.
- [29] LEE K O, MEDINA M A, RAITH E, *et al.* Applied Energy [J], 2015, 137: 699–706.
- [30] KONG X F, LU S L, LI Y R, *et al.* Energy and Buildings[J], 2014, 81: 404–415.
- [31] ZHOU G B, PANG M M. Energy Conversion and Management[J], 2015, 105: 178–188.
- [32] LEE K O, MEDINA M A. Energy and Buildings [J], 2015, 86: 86–92.
- [33] RAJ V A A, VELRAJ R. Renewable and Sustainable Energy Reviews [J], 2010, 14(9): 2819–2829.
- [34] CUI H, MEMON S A, LIU R. Energy and Buildings[J], 2015, 96: 162–174.
- [35] ARKAR C, VIDRIH B, MEDVED S. International Journal of Refrigeration[J], 2007, 30(1): 134–143.
- [36] GHARSALLAOUI A, ROUDAUT G, CHAMBIN O, *et al.* Food Research International[J], 2007, 40(9): 1107–1121.
- [37] ZHAO C Y, ZHANG G H. Renewable and Sustainable Energy Reviews [J], 2011, 15(8): 3813–3832.
- [38] JAMEKHORSHID A, SADRAMELI S M, FARID M. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2014, 31: 531–542.
- [39] KONUKLU Y, OSTRY M, PAKSOY M O, *et al.* Energy and Buildings[J], 2015, 106: 134–155.
- [40] ALAY S, ALKAN C, GÖDE F. Thermochimica Acta[J], 2011, 518 (1): 1–8.
- [41] CAO L, TANG F, FANG G. Energy and Buildings[J], 2014, 72(2): 31–37.
- [42] 彭飞飞. 面向建筑节能的石蜡相变微胶囊的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
PENG F F. Study on the Preparation and Performance of Paraffin Phase Change Microcapsules for Building Energy Conservation [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [43] 苑坤杰. 高性能包覆型和微胶囊型复合相变材料的制备及其热特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
FAN K J. Preparation and Thermal Properties of High Performance Encapsulated and Microencapsulated Phase Change Composite Materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [44] 冷光辉, 秦月, 叶锋, 等. 储能科学与技术[J], 2013, 2(3): 199–207.

- LENG G H, QIN Y, YE F, *et al.* Energy Storage Science and Technology[J], 2013, 2(3): 199–207.
- [45] 赵思懿, 晏华, 李云涛, 等. 化工新型材料[J], 2017, 45(9): 89–91.
- ZHAO S X, YAN H, LI Y T, *et al.* New Chemical Materials[J], 2017, 45(9): 89–91.
- [46] WEI H T, LI X Q. Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2017, 166: 1–8.
- [47] 付路军, 董发勤, 何平, 等. 功能材料[J], 2013, 44(10): 1465–1468.
- FU L J, DONG F Q, HE P, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2013, 44(10): 1465–1468.
- [48] 华维三, 章学来, 丁锦宏, 等. 太阳能学报[J], 2017, 38(7): 1755–1760.
- HUA W S, ZHANG X L, DING J H, *et al.* Acta Energetica Sinica[J], 2017, 38(7): 1755–1760.
- [49] JEONG S G, SEONG J C, WE S H, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2015, 139: 65–70.
- [50] 夏莉, 张鹏, 周圆, 等. 太阳能学报[J], 2010, 31(5): 610–614.
- XIA L, ZHANG P, ZHOU Y, *et al.* Acta Energetica Sinica[J], 2010, 31(5): 610–614.
- [51] 尹少武, 李鸿坤, 王立, 等. 化工进展[J], 2019, 38(3): 1494–1500.
- YIN S W, LI H K, WANG L, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2019, 38(3): 1494–1500.
- [52] ZHANG Z, SHI G, WANG S, *et al.* Renewable Energy[J], 2013, 50: 670–675.
- [53] KIM S, CHANG S J, CHUNG O, *et al.* Energy and Buildings[J], 2014, 70: 472–479.
- [54] BISWAS K, LU J, SOROUSHAN P, *et al.* Applied Energy[J], 2014, 131: 517–529.
- [55] 孙跃枝, 席国喜, 杨文洁, 等. 化工新型材料[J], 2010, 38(4): 46–48.
- SUN Y Z, XI G X, YANG W J, *et al.* New Chemical Materials[J], 2010, 38(4): 46–48.
- [56] ATHIENITIS A K, LIU C, HAWES D, *et al.* Building and Environment[J], 1997, 32(5): 405–410.
- [57] XIA L, ZHANG P, WANG R Z. Carbon[J], 2010, 48(9): 2538–2548.
- [58] 白钢. 石蜡相变复合储能材料的制备及其应用研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2019.
- BAI G. Preparation of Paraffin-Based Phase Change Energy Storage Materials and Their Application[D]. Shenyang: Liaoning University, 2019.
- [59] LIN Y X, JIA Y T, ALVA G, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2018, 82: 2730–2742.
- [60] YU Z T, FANG X, FAN L W, *et al.* Carbon[J], 2013, 53: 277–285.
- [61] TENG T P, CHENG C M, CHENG C P. Applied Thermal Engineering[J], 2013, 50(1): 637–644.
- [62] LI T X, LEE J H, WANG R Z, *et al.* Energy[J], 2013, 55: 752–761.
- [63] FUKAI J, KANOU M, KODAMA Y. Energy Conversion and Management[J], 2000, 41(14): 1543–1556.
- [64] WANG J F, XIE H Q, XIN Z. Thermochimica Acta[J], 2009, 488(1/2): 39–42.
- [65] JESUMATHY S, UDAYAKUMAR M, SURESH S. Heat and Mass Transfer[J], 2012, 48(6): 965–978.
- [66] WU S, ZHU D, ZHANG X, *et al.* Energy and Fuels[J], 2010, 24(3): 1894–1898.
- [67] SHI J N, GER M D, LIU Y M, *et al.* Carbon[J], 2013, 51: 365–372.
- [68] FAN L W, FANG X, WANG X, *et al.* Applied Energy[J], 2013, 110: 163–172.
- [69] 包胜友, 安俊杰, 马莉, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2020, 25(2): 179–184.
- BAO S Y, AN J J, MA L, *et al.* Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy[J], 2020, 25(2): 179–184.
- [70] 杨志涛. 石蜡纳米乳液及其复合乳液功能热流体的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- YANG Z T. Study of Paraffin Nanoemulsion and Composite Nanoemulsions as Functional Thermal Fluids[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017.
- [71] NOURANI M, HAMDAMI N, KERAMAT J, *et al.* Renewable Energy[J], 2016, 88: 474–482.
- [72] BASTIÁN A V, DIEGO A V, PAULA G P, *et al.* International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2018, 120: 1009–1019.
- [73] ŞAHAN N, FOIS M, PAKSOY H. Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2015, 137: 61–67.
- [74] LIU F J, WANG J L, QIAN X, *et al.* Cement and Concrete Composites[J], 2017, 80: 317–325.
- [75] ZHANG H, WANG X, WU D. Journal of Colloid and Interface Science[J], 2010, 343(1): 246–255.
- [76] ALSHANNAQ R, KURDI J, AL-MUHTASEB S, *et al.* Solar Energy[J], 2016, 129: 54–64.
- [77] YU S Y, WANG X D, WU D Z. Applied Energy[J], 2014, 114: 632–643.
- [78] ZHU Y L, CHI Y, LIANG S, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2018, 176: 212–221.
- [79] 赵林飞. ZIF-8 对烷烃相变材料的吸附及包封 PVC 相变大胶囊[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- ZHAO L F. Adsorption of ZIF-8 on Alkane Phase Change Materials and Encapsulation of PVC Phase Change Capsules[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018.
- [80] 李兴会, 陈敏智, 周晓燕. 工程科学学报[J], 2020, 42(11): 1422–1432.
- LI X H, CHEN M Z, ZHOU X Y. Chinese Journal of Engineering[J], 2020, 42(11): 1422–1432.
- [81] ZHOU X F, XIAO H N, FENG J, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2009, 69(7/8): 1246–1249.
- [82] QURESHI Z A, ALI H M, KHUSHNOOD S. International Journal of

- Heat and Mass Transfer[J], 2018, 127: 838–856.
- [83] LI Z, WU Y, ZHUANG B, *et al.* Applied Energy[J], 2017, 206: 1147–1157.
- [84] MESALHY O, LAFDI K, ELGAFY A. Carbon[J], 2006, 44(10): 2080–2088.
- [85] LI W Q, WAN H, JING T T, *et al.* Applied Thermal Engineering[J], 2018, 146: 413–421.
- [86] CHENG W L, ZHANG R M, XIE K, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2010, 94(10): 1636–1642.
- [87] 史巍, 程素香. 硅酸盐通报[J], 2017, 36(12): 4112–4116.
SHI W, CHENG S X. Bulletin of the Chinese Ceramic Society[J], 2017, 36(12): 4112–4116.
- [88] LIU L F, CHEN J Y, YUE Q, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2019, 200: 110038.
- [89] SARI A. Energy Conversion and Management[J], 2016, 117: 132–141.
- [90] MEHRALI M, LATIBARI S T, MEHRALI M, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2013, 67: 275–282.
- [91] PY X, OLIVES R, MAURAN S. International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2001, 44(14): 2727–2737.
- [92] LI Z, SUN W G, WANG G, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2014, 128(9): 447–455.
- [93] SAR A, KARAIPEKLI A. Applied Thermal Engineering[J], 2007, 27(8/9): 1271–1277.
- [94] MAO N, PAN D, SONG M, *et al.* Energy[J], 2017, 133: 491–501.
- [95] ZENG R, WANG X, DI H, *et al.* Energy and Buildings[J], 2011, 43(5): 1081–1090.

(编辑 费蒙飞)