

储热材料研究现状及相变储热研究进展

刘 芮¹, 王振兴², 张文静³, 张生德^{1*}, 张清华²

(1. 上海电机系统节能工程技术研究中心有限公司, 上海 200063;

2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620;

3. 上海送变电工程有限公司, 上海 200235)

Current Status of Research on Thermal Storage Materials and Progress in Phase Change Thermal Storage Research

LIU Rui¹, WANG Zhenxing², ZHANG Wenjing³, ZHANG Shengde^{1*}, ZHANG Qinghua²

(1. Shanghai Motor System Energy Saving Engineering Technology Research Center Co., Ltd.,

Shanghai 200063, China;

2. Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

3. Shanghai Power Transmission and Transformation Engineering Co., Ltd., Shanghai 200235, China)

Abstract: Energy storage is a promising large-scale technology that effectively addresses the mismatch between energy supply and demand, while also optimizing the energy structure. A comprehensive review of recent advancements in material systems, preparation technologies, and performance characteristics of thermal storage technologies is provided, specifically focusing on chemical thermal storage, sensible thermal storage, and latent thermal storage. The composition, structure, preparation processes, performance characteristics, challenges, application prospects, and future development trends of various thermal storage materials are analyzed and discussed. Among these materials, in the process of phase change, the absorption or release of latent heat of phase change for energy storage and release of phase change heat storage stands out due to its significant advantages, including high energy density, ease of reaction control, and exceptional safety and reliability. Moreover, the paper explores further research progress in the realm of phase change energy storage, enhanced heat transfer technology for heat storage systems, and potential applications in different fields.

Key words: energy storage; phase change heat storage; phase change materials; enhanced heat transfer

摘 要: 储热作为一种具有广阔前景的规模化储能技术,

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2087);上海市自然科学基金(22ZR1403200)

National Natural Science Foundation of China (U21A2087);
Shanghai Natural Science Foundation (22ZR1403200)

可有效缓解能源供求不匹配、优化能源结构。综述了近几年来关于化学储热、显热储热和相变储热(潜热储热)的材料体系、制备工艺及性能特点,对各种储热材料的组成、结构、性能特点、面临的困难、应用前景及发展趋势进行了分析讨论。其中,利用相变材料在相变过程中,吸收或放出相变潜热来进行能量储存与释放的相变储热反应易于控制、安全可靠且具有高能量密度。基于此,进一步对相变储热的分类、储热系统强化传热技术以及应用等方面的研究进展进行了总结。

关键词: 储能; 相变储热; 相变材料; 强化传热

0 引言

热能储存作为提高能源利用效率的重要技术之一,其在推进新型能源体系建设,积极稳妥推进碳达峰、碳中和以及以确保“新能源+储能”一体化调度机制顺利实现等方面具有显著意义。

热储能是一种可利用储热材料作为媒介的技术,可将太阳能光热、地热、工业余热等热能或将电能转换为热能进行储存,并在需要时释放以解决由于时间、空间或强度上的热能供给与需求不匹配所带来的问题。这种技术最大限度地提高了整个系统的能源利用效率。热储能可分为化学反应储热、显热储热和潜热储热^[1]。化学反应储热利用复杂的化学反应过程储存能量、对反应设备要求高、成本高效率低,故无法大规模应用;显热储热利用材料自身在温度升高和降低过程中热能

的变化进行热能的储存/释放,低储热密度导致其储热装置体积过大,因而存在一定的应用局限;相变储热技术,又称潜热储热技术,运用相变材料(Phase Change Materials, PCM)的吸/放热能力,进行热量的存储和释放。PCM 不仅具有高储热密度,而且相变温度稳定,因此在太阳能热利用、废热余热回收、热管理系统以及建筑节能等领域有着广泛的应用前景^[2-3]。

PCM 是潜热储热系统的核心组成。根据相变温度可将 PCM 分为低温相变材料($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中温相变材料($100\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高温相变材料($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$)。低温相变材料主要涵盖有机相变材料,例如:石蜡类、脂肪酸及其衍生物类的固-液相变材料以及多元醇、聚乙烯类的固-固相变材料;中高温相变材料主要为无机盐类和合金类。与合金类相变材料相比,无机盐类相变材料储热温区更广、性价比更高且较易制备,因此在中高温储热领域拥有更为显著的优势和潜力^[4-5]。

综上所述,本文以储热技术的研究背景与现状出发,介绍了以 PCM 为主的储热材料的组成、制备技术、性能特点、应用前景、存在的问题及未来研究重点。

1 储热技术的研究背景与意义

1.1 能源形势与储能重要性

能源作为社会不可或缺的物质基础和社会发展的主要动力,对于人类的生存和发展至关重要。过去几年,由于地缘政治、气候变化以及世界经济问题等多种因素相互交织,相关国家调整能源政策,全球能源前景仍不明朗。作为能源消耗大国,能源问题已成为我国经济发展的严峻挑战和制约因素。

能源的消耗主要集中在工业生产、交通运输以及建筑用能等方面。英国石油公司发布的《BP 世界能源展望 2020》指出:1990 年后的二十年间,全球 GDP 由 46 万亿美元增长到 109 万亿美元,年平均增长率 3.3%;人口由 53 亿增长到 74 亿,年平均增长率 1.3%;一次能源消耗量由 8 142 兆吨油当量增长到 13 276 兆吨油当量,年平均增长率 1.9%。按照 BP 的预测,随着中国工业化渐入尾声,全球工业生产耗能增长速度将放缓,2050 年中国仍将会是全球最大的能源消费国,能源需

求的增速会有所放缓,但仍占全球能源消费份额的 20% 以上。大力发展新能源和可再生能源是我国能源转型的关键政策,也是保障我国经济可持续发展的重要举措^[6-7]。

国际能源署在《2022 世界能源展望》报告中依据全球能源转型现状对未来能源发展前景进行了预测。化石燃料在全球能源结构中的占比将从目前的 80% 下降至 2030 年的 75%,到 2050 年降至 60%。煤炭与石油需求将在 21 世纪 30 年代中期达到峰值后趋于稳定。根据我国能源发展战略,提升可再生能源占比,提高能源利用效率势在必行。

中国仍处在能源转型的进程之中。一方面,未来的几十年内,世界能源仍以化石燃料为主导。中国亦是世界上最大的碳排放国和煤炭生产国,且目前世界在建能源电厂的一半位于中国。另一方面,我国在电动汽车、可再生能源发电与供应链等领域的清洁能源技术居世界领先地位。据 2023 年 1 月发布的《新时代的中国绿色发展》白皮书,截至 2021 年末,我国能源结构得到了明显调整,清洁能源消费比重由 2012 年的 14.5% 攀升至 25.5%,而煤炭消费比重则从 2012 年的 68.5% 下滑至 56.0%。值得重视的是,可再生能源发电装机规模已突破 10 亿 kW,占全国总发电装机容量的 44.8%。具体而言,水电、风电以及光伏发电装机规模均超过 3 亿 kW,分别居于全球领先地位。相较化石能源,大多数清洁能源具有波动性、间歇性以及不连续性等特征,易导致供能和用能在时空上的不匹配^[8]。而利用储能技术提前储存能量,在需要时将其释放,可有效缓解清洁能源的缺陷,有效提高能源利用率^[9-11]。

1.2 储热技术的必要性

可再生能源的合理开发与余热资源的高效利用作为能源领域内“开源节流”的两大主题备受关注,但在实际的开发利用过程中仍存在一些问題:第一,能源在时间和空间上分散性大。以太阳能和风能为代表的可再生能源和以工业余热为代表的余热资源分别受昼夜转换、天气变化(阴晴、风速)以及工艺要求等影响,具有明显的不连续、波动性大等特征,无法得到稳定的能量输出,阻碍其高效开发利用。以光伏发电和风力发电为例,其输出能量的不稳定性及低可调度性难以满足并网的要求,直接并网后电网将受到冲击,给其安全

运行造成不利影响,“弃光弃风”现象严重。第二,供求关系在时间、空间上不匹配。以用电为例,通常日间较晚间用电负荷高,通过实时用电负荷进行调整存在响应慢、效果有限和成本高等问题,导致高峰时段的电力短缺和低峰时段的电力过剩。而在一定时间/某一区域内生产的大量能

量,当需求侧无法及时消解这部分能量,又无法将多余的能量传输到需要的地区,也会造成“弃光弃风”现象。

储能技术是有效解决以上问题的关键。储能方式有很多,表 1 是储能技术在各性能指标上的对比。

表 1 不同储能方式的对比^[12]

Tab.1 Comparison of different storage methods^[12]

	额定容量/MW	名义持续时间	循环效率/%	成本		使用寿命/年	成熟度
				\$ /kWh	\$ /kW		
抽水储能	100~5 000	1~24+小时	70~87	5~100	600~2 000	30~60	商业化
压缩空气储能	50~300	1~24+小时	70~89	2~120	400~1 150	20~40	商业化
深冷储能	10~200	1~12+小时	40~90+	260~530	900~2 000	20~40+	商业化早期
飞轮储能	0.4~20	1~15 分钟	80~95	1 000~14 000	250~25 000	15~20	商业化早期
储氢/燃料电池	0~50	秒~24+小时	20~85	6~725	1 500~10 000+	5~20	商业化早期

热能是能源的核心,贯穿于能源传递、转换和储存链条的始终。作为一次能源和二次能源之间的纽带,起着至关重要的作用。据统计,全球 90% 的能源预算都用于热能的转换、传递和储存^[13]。居住生活和工业生产过程中,接近 50% 的能源需求与消耗均是以热能的形式存在的,载体形态各异、空间上分散、时间上间歇不稳定、随时间和空间不断变化^[14]。与储电技术相比,储热技术适用范围更广、涵盖能量更多、应用成本更低,可有效提高能源的综合利用效率,匹配热能的供

给和需求、调控关键设备和过程温度,加强我国的能源综合利用、开发可再生能源以及有效利用余热资源,具有极其重要的现实意义^[15]。

2 储热技术概述

2.1 储热技术分类

根据材料热能储存和释放的方式,可将储热技术分为化学储热和物理储热,其中物理储热又可分为显热储热、潜热储热和显热-潜热复合储热。表 2 为各储能技术的对比情况。

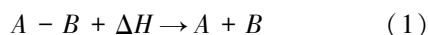
表 2 各类储热技术的特点^[9]

Tab.2 Characteristics of various thermal storage technologies^[9]

储热技术	储热规模/MW	储热周期	储能密度/($\text{GJ} \cdot \text{m}^{-3}$)	效率/%	寿命	成本/(元 $\cdot \text{kWh}^{-1}$)
化学	0.001~1	数天~数月	0.5~3.0	45~75	中短	500~1 000
显热	0.001~10	数小时~数天	<0.2	75~97	长	10~150
潜热(相变)	0.001~1	数小时~数周	0.3~0.5	65~85	中	200~500

2.1.1 化学储热

化学储热是指利用可逆的化学反应过程,在化学键的断裂和形成的过程中存储和释放能量,化学储热可表示为以下形式:



式中: $A-B$ 为反应物或者吸附质; H 为摩尔反应焓。

热源放出的热量被 $A-B$ 吸收,发生吸热化学反应或脱附反应,生成易于实现分离的物质 A 和 B ,并同时储存热量。当 A 和 B 再次接触时发生放热反应或者吸附反应生成 $A-B$,同时实现热能的释放过程,整个过程的热化学储热量 Q 可表

示为

$$Q = m \times \Delta H \div M \quad (2)$$

式中: H 为摩尔反应焓; M 为摩尔质量; m 为反应物质的质量。

在热化学储热技术中,产物分离为常用的化学反应。储热密度决定单位热化学储热单元的体积,同等储热体积下,具有高储热密度的材料储热能力更好。化学反应储热的储存时间长、成本低且材料安全、无毒以及易处理^[16],且有较高的储热密度,约为显热/潜热储热的 10/5 倍^[17]。但实际应用过程中,化学储热技术存在储存容器和系统密封性差、化学反应副产物具有腐蚀性

等问题,目前该项技术仍未批量化、规模化生产应用^[18-19]。

2.1.2 显热储热

显热储热是利用材料的比热容,即通过物质本身的温度改变来储存热量。当外界热源温度较高时,热量将从周围传递到材料中,这就是储热;将该材料置于低温条件后,热量又会传递出去,提高周围的温度,即放热。显热蓄热量 Q 可表示为

$$Q = C_p \times m(T_2 - T_1) \quad (3)$$

式中: C_p 为储热材料的比热容; m 为储热材料的质量; T_1 、 T_2 分别为储热起始温度与储热终止温度。

目前显热储热的应用较为广泛,其过程通常只需实现温度控制,操作与管理简单、技术成熟,具有热容大和成本低等特点。依据所用材料物态的不同又可以分为固态显热储热和液态显热储热^[20]。100℃以内液态的显热储热材料中,水的性价比是最高的。相对于其他的相变材料,水具有能量密度高、体积小、来源广以及成本低等诸多优势^[21]。然而,显热储热的储能密度小、温度变化区间大。在使用过程中,材料的温度会持续变化,从而导致放热速率不稳定。当材料温度与环境温度接近时,热量交换需要的时间较长,储存的热量难以保存,且该项技术所应用的储热系统体积庞大,难以满足紧凑空间使用的要求^[22-24]。

2.1.3 潜热储热(相变储热)

潜热储热又称相变储热,物质在各类形式的相变过程中,均会吸收或放出相变潜热,这一过程也是物质从两相中转变的过程。相变为物理过程,不涉及化学反应,通常相的化学组成在相变前后不发生变化。

相变储热材料的储热量 Q 可表示为

$$Q = m(C_p \times \Delta H + \beta \times L) \quad (4)$$

式中: m 为相变材料的质量; L 为相变潜热; C_p 为比热容; β 为液相率。

按相变方式可将相变材料分为固-液、固-气、固-固、液-气和液-液相变材料。液-液、固-固相变材料与液-气、固-气相变材料由于相变潜热较小/体积变化较大,不适合作为储热材料。在相变储热中,固-液相变是最为常见的。这一过程发生在物质处于某一特定温度时,经历熔化或凝固会伴随着大量的潜热吸收和释放。此类材料具有储能

密度大、相变温度恒定以及相变体积变化小等一系列优点,被认为是储能材料的理想选择。利用相变材料进行热量的存储与释放具有成本低、热效应强、储热密度高、相变温度适宜以及体积变化小的优点,在能量管理、清洁能源的开发利用等方面具有较好的应用前景。但部分潜热储热材料也具有一定的腐蚀性(如 $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等),在使用过程中要考虑相容性问题^[25-28]。

2.1.4 复合储热

基于上述三种储热方式的优缺点,单一性材料已不能满足新型能源装备对储热材料的需求。利用显热材料形成具有微小空隙的空间支架作为封装,把潜热相变材料包裹起来,制备高性能的显热-潜热复合相变储热材料,是满足新型能源装备系统对储热材料要求的有效途径。当相变材料发生相变时,不仅能保持其原有的形状,而且相变过程不会发生泄漏。将来源广泛、成本低廉的显热储热材料与储热密度高、易于管理的潜热储材料结合,制备复合储热材料已成为国内外学者的重要关注点^[29-31]。

2.2 相变储热技术的优势

化学储热的储热密度较高,将热量转变为化学能后,可长时间储存而不需绝热措施,并能实现跨季节储热和远距离能量输送。但反应过程复杂且伴随一定安全隐患,目前仍处于研究阶段。显热储热可利用固体、液体的显热,储热密度与材料比热容和温度变化区间直接相关,温度变化区间随比热容增大而增大,储热密度也增加,但储热密度范围有限。显热储热被广泛应用于太阳能热水器、太阳能热发电等领域,成本较低。混凝土、岩石、熔融盐以及导热油等是常用的显热储热材料。

相变储热具有极高的储热密度,比显热储热高出 5 倍以上。因此,可显著减小设备体积,避免占用过多地面空间。此外,相变过程近似恒温,体积变化小,控制简单,安全可靠。相变储热的单位能量存储成本介于显热储热和化学储热之间,且低于大多数储电技术。

总体而言,相变储热技术是一种平衡性能比较出色的储热技术,同时也适用于多个领域,如:电子电气设备和车辆电池的热管理、军事红外伪装、航天航空的动力支持与热防护、服装纺织和防火阻燃等。

2.3 储热系统强化传热技术

强化传热是指采用一定的技术手段增加热传递过程的传热量,从而提高换热设备的利用率,实现节能环保、保护高温部件和降低成本等目标。绝大多数相变材料的导热系数在 $0.1 \sim 2.0 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 之间,针对其熔化/凝固过程中热导率低引起的传热速率慢的问题,可通过使用高导热添加剂^[32-36](如金属纳米粒子、碳纳米管和石墨烯等)直接提高相变材料热导率,还可通过增强相变材料热能传输机理研究、优化储热设备结构以及联合强化传热等途径对储热系统强化传热。

基于热力学和系统论等相应结论,明晰传热强化机理,可以进一步发挥各类储热材料、传热技术的优势。张春伟等^[37]归纳总结了热源与热汇的三种相对几何关系(扩张式、平行式和收缩式),可有效指导相变储热结构总体设计。郭绍振等^[38]通过对储热特性进行数值分析与验证,比较了不同熔点复合相变材料进行组合时储热装置最佳储热工况。

优化储能设备结构一般有两种方法,即在储热系统中增加不同结构的翅片管^[39-40]或使用热管^[41]作为传热设备,均可增加相变材料的传热表面积。翅片的数量、高度以及厚度等对系统传热性能影响很大,优化这些参数,最大限度强化传热,热管可加速 PCM 融化/凝固过程,其储热效果较翅片结构好,但工作流体的泄漏问题仍未完全解决^[42-43]。

将上述增强技术结合起来,可进一步提高传热效率。如将翅片或热管与泡沫金属、纳米颗粒复合相变材料进行联合强化^[44-45]。

总之,不同应用场合对强化传热的具体要求也各不相同。根据应用场景,选择针对性的强化传热方法,是先进强化传热理论与技术的研究目标。

2.4 相变储热材料分类

相变储热技术依托合适的 PCM,可减少能源消耗、提高能量利用转化。PCM 种类丰富,可分为无机、有机、复合材料三类,各类材料特性不同且均存在自身的局限性。为满足大规模应用的要求,理想的相变储热材料应同时具备图 1 所示的性质^[46]。但实际情况下,不同的特性具有局限性,往往无法同时实现。可通过物理或化学等方

法对已有相变材料改性,得到性能更优越的复合相变材料,提升储热、传热、稳定性、安全性以及成本等方面的综合性能。

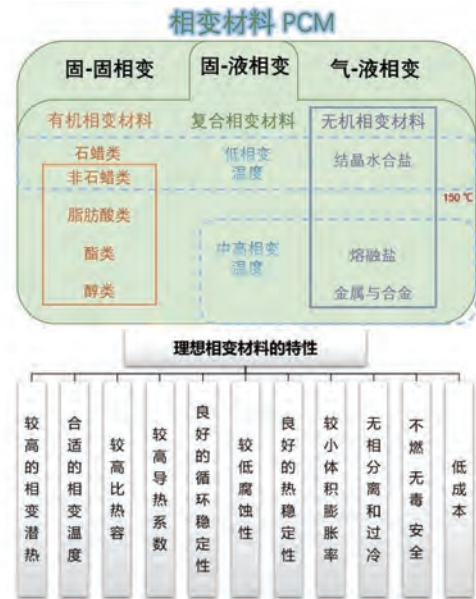


图 1 部分有机相变材料的热物性参数^[46]

Fig. 1 Thermophysical parameters of some organic phase change materials^[46]

2.4.1 有机相变储热材料

中低温储热材料以醇类、石蜡、脂肪酸、芳香烃类以及高分子聚合材料为主,这些有机相变材料的相变潜热较高,一般在 $150 \sim 240 \text{ J/g}$ 之间^[47-48]。通常情况下,随着有机物碳链的增长,相变温度和相变焓也随之增加。这些有机材料具有多重优势,如单位质量储热密度高、循环稳定性好、固态成型良好、化学稳定性高、过冷度小、腐蚀性低以及热稳定性较好,其成本也相对较低。但有机相变材料仍然存在着一些问题,如:单位体积储热密度较低、相变点较低、导热系数较小以及易燃易爆等问题。此外,部分材料也具有一定的毒性,不适合在高温环境中使用。表 3 中列出了一些有机相变材料的热物性参数供参考。

2.4.1.1 石蜡

石蜡($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $n = 17 \sim 35$)主要为直链烷烃,熔点低、相变潜热大,直链烷烃熔点随碳链的延长而增大,同时其过冷度小,无腐蚀性^[50-51]。表 4 为部分石蜡相变材料的热物性参数^[52]。单组份石蜡的价格昂贵,常用工业级石蜡代替或混合改性,但工业级石蜡杂质较多,性能受生产厂商和原材

料来源影响。

近几年,为提高石蜡的导热性能和储热密度,国内外学者采用了材料复合技术来改性石蜡,以使其具备更大的实用价值。现有研究也指出^[53],将纳米材料引入石蜡中,可显著提升材料的储热

性能。张涛等^[54]用泡沫铝和泡沫铜对石蜡进行改性研究,发现经改性后的材料的热导率有了较大程度的提高。Mills 等^[55]将膨胀石墨复合到石蜡中,由于膨胀石墨本身具有很高的导热能力,改性后石蜡的导热能力也得到显著增强。

表 3 部分有机相变材料的热物性参数^[49]

Tab. 3 Thermophysical parameters of some organic phase change materials^[49]

	材料名称	相变温度/℃	相变潜热/(kJ·kg ⁻¹)	比热容/(kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/(kg·m ⁻³)	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
石蜡	正十六烷	16.7~18.1	236~237	2.11(s)	835(s)	0.15(s)
	正二十烷	36.7	247	2.11(s) 2.01(1)	770~776(1)	0.15(s)
脂肪酸	月桂酸	44	177.4	1.7(s) 2.3(1)	1 007(s) 862(1)	0.147
	棕榈酸	64	185.4	1.9(s) 2.8(1)	989(s) 850(1)	0.162
	赤藓糖醇	117~118	315~344	1.383(s) 2.765(1)	1 480(s) 1 300(1)	0.733(s) 0.326(1)
醇类	木糖醇	92.7~94.5	232~263.3	—	1 520(s)	—
酯类	硬脂酸丁酯	23.67	121	—	—	0.23
	硬脂酸异丙酯	22.12	113.1	—	—	0.15

表 4 部分石蜡类材料的热物理性质^[51]

Tab. 4 Thermophysical properties of some paraffin-like materials^[51]

物质名称	熔点/℃	溶解热/(J·g ⁻¹)	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/(kg·cm ⁻³)	
				液	固
C16~C18	20~22	152	—	—	—
C13~C24	22~24	189	0.21	760	900
C18	27.5/28	243.5/244	0.148(40℃)	774	814
			0.358(25℃)		
C16~C28	42~44	189	0.21	765	910
C20~C33	48~50	189	0.21	769	912
C22~C45	58~60	189	0.21	795	920
切片石蜡	64	173.6/266	0.167(63.5℃)	790	916
			0.346(33.6℃)		
C21~C50	66~68	189	0.21	830	930

2.4.1.2 脂肪酸类

脂肪酸(C_nH_{2n}O₂)是一种来源丰富,可从动植物中提取的有机材料,其熔点也与碳原子数目有关,与石蜡具有相似的性质。脂肪酸拥有较高的相变潜热且具有抗燃特性,在使用过程中相对安全,但易于分解和挥发,其成本亦相对于石蜡较高。一般可通过将多元脂肪酸混合的方法调节材料的相变温度以满足不同的需求。Sari 等^[56-57]进行了研究,提出了一种具有良好的热稳定性的脂肪酸二元混合物,其相变温度介于 34~53℃,相变焓介于 165~185 J/g,可用于太阳能供暖系统热能储存。周卫兵等^[58]利用膨胀石墨与硬脂酸复合,发现将 8%的膨胀石墨添加至纯硬脂酸中,

材料的热导率可由 0.18 W/(m·K)提高至 2.52 W/(m·K),同时材料的相变潜热几乎保持不变。

2.4.1.3 醇类

醇类是脂肪烃、脂环烃或者芳香烃侧链的氢原子被羟基所取代而形成的有机化合物,多元醇(醇糖)、二元醇均可作为相变材料。多元醇类的密度比石蜡和脂肪酸大,熔化过程中的体积变化率介于 10%~15%,单位体积储热密度和相变潜热也较高,其相变温度在 90~200℃之间。此外,还具有无毒、无腐蚀性、良好的热稳定性和不易燃等优点,但也存在导热系数小、凝固过程中会出现较严重的过冷现象等问题,影响其稳定性^[59]。

2.4.1.4 酯类

酯类是酸类与醇类通过酯化反应生成的有机化合物,其中脂肪酸酯最为常见。酯类相变材料大体上分为短链脂肪酸酯和长链脂肪酸酯。短链脂肪酸酯的研究主要为硬脂酸酯和棕榈酸酯,相变温度在 20~80 ℃ 之间,相变潜热低于 200 kJ/kg;长链脂肪酸酯相变潜热较大,可在真空无催化剂的条件下合成,操作简便且效率高、稳定性好。总体而言,酯类相变材料的相变温度比相应脂肪酸的相变温度低,但仍保持较高的相变潜热,且其热物性受合成原料中的醇类影响。

2.4.2 无机相变储热材料

无机相变材料主要应用于中低温范围的储热领域,包括结晶水合盐、熔融盐和金属合金等。其储热密度及导热系数相对较大,原料成本低廉易于获取。相变通常出现在固-固相变阶

段,但在使用过程中,相分离和过冷现象也是普遍存在的问题^[8,60]。

2.4.2.1 结晶水合盐

结晶水合盐($AB \cdot nH_2O$)是应用最广泛的无机相变材料,相变点一般在 100 ℃ 以下,具有较高的储热能力(储热密度高,介于 200~700 J/cm³;单位体积储热密度可达 350 kJ/L 以上)、导致系数大(0.5 W/(m·K)左右)、来源与适用范围广泛、成本较低以及不可燃等优点,多被应用于建筑物的保温材料和热水系统等^[61-62]。结晶水合盐通过脱去结晶水和结合结晶水完成热能的存储和释放。

结晶水合盐有碱和碱土金属的卤化硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐和乙酸盐等。表 5 为常见无机水合盐相变材料的热物性参数。

表 5 常见无机水合盐相变材料的热物性参数^[49]

Tab. 5 Thermophysical parameters of common inorganic hydrated salt phase change materials^[49]

材料名称	相变温度/℃	相变潜热/ (kJ·kg ⁻¹)	比热容/ (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/ (kg·cm ⁻³)	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	27.45-30	161.15-192	1.4 (s)	1 682-1 802 (s)	1.088 (s)
			2.2 (l)	1 496-1 620 (l)	0.53-0.56 (l)
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	31-32.4	251.1-254	193 (s)	1 485 (s)	0.544 (s)
				1 458-1 460 (l)	
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36-36.4	134-147	1.34 (s)	1 937-2 065 (s)	0.464-0.469 (l)
			2.26 (l)	1 828 (l)	
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	33-40	265-281	169 (s)	1 507-1 522 (s)	0.514 (s)
			1.94 (l)	1 442 (l)	0.476 (l)
Na ₂ S ₃ O ₃ ·5H ₂ O	45-51.3	200-217.2	1.46 (s)	1 720-1 730 (s)	-
			2.39 (l)	1 660-1 690 (l)	
CH ₃ COONa·3H ₂ O	58	226	-	1 450 (s)	-
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	265.7-301	1.255 (s)	1 690-1 720 (s)	1.17 (s)
			0.653-0.678 (l)	2 070-2 180 (l)	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	115-117	165-172	1.72-2.25 (s)	1 560-1 570 (s)	0.694-0.704 (s)
			2.61-2.82 (l)	1 442-1 450 (l)	0.57-0.598 (l)

无机水合盐相变材料面临三个关键的共性问题:过冷、相分离和金属腐蚀^[63]。

过冷指物质的实际凝固或结晶温度低于其理论结晶温度,导致其只有在降至理论结晶温度以下之后才会开始结晶。解决过冷现象的方法有成核剂法和冷指法。成核剂可作为处于冷却中的液体的成核中心,提供晶体成核与生长条件,减弱或消除过冷现象,但实际上成核剂的选择比较困难。有研究指出^[64],成核剂应与无机水合盐具有相同的晶型结构、相似的原子排列以及偏差 15% 以内

的晶格参数,有利于离子在其表面上附着。冷指法较成核剂法操作复杂、相变过程无法自发进行,一般选择成核剂法对无机相变储能材料改性。

相分离现象指由于无机水合盐相变材料在熔化脱水过程中形成的一些无水盐或低水合物不能完全溶解于结晶水中,并因密度差而形成沉淀。解决相分离问题可借助增稠剂、悬浮剂或晶体结构改变剂的加入^[65]。增稠剂可在溶液中形成一定粘度的凝胶体,减弱晶体颗粒的聚集,避免相分离产生。常用的增稠剂有活性白土、聚羧酸、羧甲

基纤维素、硅胶、海泡石和硅藻土等。晶体结构改变剂可改变水合盐的晶体结构,使得晶体细小而均匀,改善相分离情况,常用丙烯酰胺、丙烯酸共聚物和六偏磷酸钠等。一般情况下,晶体结构改变剂与增稠剂配合使用。

当无机水合盐熔化后,无机水合盐变为无机盐水溶液,具有一定腐蚀性,在某一温度下会对金

属等材料产生腐蚀作用,需进行封装处理。目前研究的金属材料有铝、铜、不锈钢和碳钢等。表 6 是常见的无机水合盐对金属材料的腐蚀情况,可以看出,不锈钢的耐腐蚀性能最好,铝和铜可以耐部分无机水合盐的腐蚀,而碳钢的耐腐蚀性能较差。

表 6 常见的无机水合盐对金属材料的腐蚀情况^[50]

Tab. 6 Corrosion of metallic materials by common inorganic hydrated salts^[50]

	铝	黄铜	紫铜	碳钢	不锈钢
CH ₃ COONa·3H ₂ O	不腐蚀	腐蚀	腐蚀	不腐蚀	不腐蚀
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	不腐蚀	严重腐蚀	严重腐蚀	腐蚀	不腐蚀
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	严重腐蚀	腐蚀	腐蚀	严重腐蚀	不腐蚀
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	严重腐蚀	不腐蚀	不腐蚀	腐蚀	不腐蚀
CaCl ₂ ·6H ₂ O	腐蚀	不腐蚀	不腐蚀	腐蚀	不腐蚀
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	严重腐蚀	—	腐蚀	严重腐蚀	不腐蚀
MgSO ₄ ·7H ₂ O	不腐蚀	—	严重腐蚀	严重腐蚀	不腐蚀
K ₃ PO ₄ ·7H ₂ O	腐蚀	—	严重腐蚀	腐蚀	不腐蚀

2.4.2.2 熔融盐

无机熔融盐作为一种储热材料,在中高温领域处于主导地位。该材料有许多优点,如:潜热密度大、温度涵盖范围广(150~1680℃)、种类丰富、成本低廉、热稳定性好、易于控制和管理以及其饱和蒸汽压力较低等。因此,在太阳能热发电和工业余热利用等领域中,已得到了一定规模的应用。

不同材料无机熔融盐存在不同特性,如碳酸盐——熔解热大、密度高、部分易分解;氯化盐——腐蚀性强;硝酸盐——低熔点、低热导率、易发生局部过热;氟化盐——高熔点、高潜热、低热导率,但相变时体积变化大。其中,硝酸盐已作为传热及储热介质在相关储热领域得到了广泛应用。表 7 为几种常见熔融盐的热物性能。

无机盐熔融盐相变材料在固-液相变时会发生泄漏,限制了熔融盐的进一步推广应用。目前研究表明,可通过传热强化和复合定型技术有效克服以上不足。

传热强化:利用三维网络结构泡沫金属复合强化传热,可显著提高导热能力,但泡沫金属价格昂贵,液态熔融盐对金属材料有一定腐蚀性。可使用低碳钢、纯镍和 Nb-Zr 合金等具备一定的耐腐蚀性的封装材料^[67];利用导电、导热和化学性能稳定的碳基材料复合强化传热。膨胀石墨具有

高吸附性、低成本以及导热系数高等优点,且相较于其他碳基材料成本较低,已成为碳基材料强化传热研究的热点^[68]。

表 7 常见无机盐相变材料的热物性参数^[66]

Tab. 7 Thermophysical parameters of common inorganic salt phase change materials^[66]

化合物名称	熔化温度/℃	熔解热/(kJ·kg ⁻¹)	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/(kg·cm ⁻³)
NaNO ₃	307	172	0.5	2 260
KNO ₃	333	266	0.5	2 110
NaOH	323	170	—	2 130
KOH	380	149.7	—	2 044
NaCl	802	466.7	5	2 160
KCl	771	353	—	1 980
Na ₂ CO ₃	854	275.7	2	2 533
K ₂ CO ₃	897	235.8	2	2 290
KF	857	452	—	2 370
NaF	996	794	—	2 558

复合定型:将熔融盐与无机硅酸盐材料复合制备定型复合相变材料以克服熔融盐液态时的泄漏问题。常用的无机硅酸盐材料包括:镁橄榄石、硅酸钙、莫来石、MgO、SiO₂、Al₂O₃、蜂窝陶瓷和硅藻土等。这种复合定型常通过混合共烧结法实现^[69]。此外,可使用直接吸附法将相变材料吸附到多孔结构材料的内部。利用无机载体的毛细作用力和表面吸附,将相变材料吸附在材料内部结构表面,形成复合相变材料。常见的多孔结构吸

附材料包括莫来石、蜂窝陶瓷和硅藻土等。

2.4.2.3 金属及合金

金属及合金类相变储热材料主要有 Cu、Al、

Mg、Zn、Si 以及多元合金等,其中,铝硅合金备受国内外研究者关注。表 8 是常见的金属及其合金的热物性参数。

表 8 金属及其合金的热物性参数^[35]

Tab. 8 Thermophysical parameters of metals and their alloys^[35]

相变材料(摩尔比)	相变温度/℃	相变潜热/ (kJ·kg ⁻¹)	比热容/ (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/ (kg·cm ⁻³)	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Li	179	663	3.98	534	—
71% Mg-29% Zn	343	138	1.04	4 900	80/50
Zn	420	112	0.45	7 140	—
62.5% Al-37.5% Mg	451	310	1.73	2 300	80/50
66.8% Al-17% Cu-16.2% Mg	506	360	1.09	3 050	115/75
82.5% Al-17.5% Cu	548	351	1.11	3 424	130/80
82.3% Al-12.6% Si-5.1% Mg	560	545	1.39	2 300	200/70
87% Al-13% Si	579	515	1.49	2 250	180/70
Mg	649	368	1.34	1 590	131
Al	669	400	1.29	2 370	204.2
41.1% Mg-52.9% Si	946	774	—	2 000	26/20

上文提到的有机、无机非金属材料均面临导热系数较低的问题。低导热系数会延缓储热介质内部的传热进程,直接限制储热装置的储放热速率,同时降低储热装置功率的可调节性。而金属相变材料自身具备高导热系数(通常为上述相变材料导热系数的 200 倍以上)。金属及合金类相变储热材料具有导热系数高、饱和蒸汽压低以及相变潜热大等优点,但也存在成本高、存储的显热量较小和高温易氧化等问题^[70]。

高温下液态金属活性较高、易腐蚀、易氧化、易与常见的容器材料发生反应,所以金属相变材料的腐蚀性与安全封装问题非常重要。目前,金属相变材料腐蚀性的研究集中在铝基合金相变材料。对于常见的钢制容器材料,一方面,液态下的铝原子容易通过浸蚀作用与钢材中铁原子反应生成脆性的 Fe₂Al₃ 相,在应力作用下 Fe₂Al₃ 相会脱落溶解,这样钢材的表面会再次裸露并被腐蚀;另一方面,钢材内部的部分活性元素会与铝元素反应,生成内部腐蚀相,钢材自身的耐腐蚀性能不佳,需要进一步采取防腐蚀措施,如控制铝基合金的工作温度、喷涂、热浸镀铝以及渗硼渗铬等表面处理以及选择陶瓷材料作为容器材料^[71]等。

2.4.3 复合相变储热材料

复合相变储能材料通过多种材料组合,实现多方面性能提高,有效强化 PCM 性能,强化其传热技术。现有研究常通过在 PCM 中添加纳米颗

粒、多孔介质或相变材料微胶囊化等以提高固-液相变材料导热性能。何林韩等^[72]通过溶液还原法能够有效地在轻木基体内均匀制备金属 Cu 颗粒,提升导热系数 1.76 倍并缩短热量循环时间,其熔融与凝固潜热分别高达 143.7、142.9 J/g。吕喜风等人^[73]通过乳液聚合法将膨胀蛭石与聚丙烯酰胺对石蜡封装,得到形状稳定的复合相变储热颗粒,其导热系数、热稳定性得到很大的提升,且具有良好的防泄漏功能。

2.5 相变储热材料的应用现状

储能及发电技术在欧洲、美洲、非洲和中东地区已开展了多方面研究并获得较为广泛的商业化应用。美国长时储热技术公司 Malta Azelio 在阿联酋迪拜的太阳能发电厂,采用一种不含稀有金属的再生铝合金相变材料作为储热介质建设大型储热装置,具有耐高低温特性且可通过模块化智能安装,预计运行寿命可达 30 年,一次可储存长达 13 小时的电力并按需供给能量;美国国家可再生能源实验室(NREL)使用廉价的硅砂作为储热介质实现 130 MWe/26 GWh 的储存系统,可存储和释放电力约 100 小时;瑞典公司 Azelio,开发了一种基于回收铝的相变材料用于储热;澳大利亚的 RayGen 建造了一个装机容量为 300 MW 的太阳能发电厂,并配备储能容量为 3.6 GW 的储能系统;瑞士 EnergyNest 公司通过在钢管输送的高温传热流体加热改性混凝土(Heatcrete)存储热能,

并在需要时释放;英国公司 Highview Power 开发的低温长时储能系统可将能量储存在低温液态空气中;德国西门子公司在汉堡正式投运了用火山石将过剩的电能转化为热能的新型电热储能 (ETES) 示范项目,设计储存容量为 130 MW·h。

继《电力发展“十四五”规划》等纲领文件发布后,我国实施电能替代、推进集中供热等措施进一步明确。国内许多公司也对高性能储热材料的研制、储热、换热装置的设计与集成展开大量研究。如:相变储热式电暖器已在河北省涿州市实现约 2000 台的批量示范应用;相变储热式电锅炉被应用于国家级清洁供暖示范项目——新疆阿勒泰市风电清洁供暖项目中。上述两种储热设备旨

在电源端实现热储能力的平衡,在电源和用户侧都安装高能量密度的相变储热电锅炉,可根据电力网络的调度指令实现及时切换,将热动力装置的负荷通过转化成热能进行储存。此外,该装置无需改变原有的热动力装置设置,且储热密度高,占地面积小,可采用水热和蒸汽等方式根据用户需求进行输出。山东省菏泽市的岩土储能可再生能源站项目,利用地下冷热分区岩土作为介质储能储热,整个系统实现闭路循环,全年总供冷量可达 30.47 kJ,设计热负荷为 10.69 MW,全年总供热量 36.66 kJ。

此外,我们对前文列举的相变储热材料进行了汇总,对各项储热参数及成本进行比较。

表 9 相变储热材料汇总表
Tab. 9 Summary of phase change thermal storage materials

	相变材料	相变温度/℃	相变潜热/ (kJ·kg ⁻¹)	比热容/ (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/ (kg·cm ⁻³)	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	价格/(元·kg ⁻¹)
有机类	石蜡-正十六烷	16.7-18.1	236-237	2.11(s)	835(s) 770-776(1)	0.05(s)	0.8-1.0
	石蜡-正二十烷	36.7	247	2.21(s)	785(s) 778(1)	0.15(s)	76
	石蜡-切片	64	173.6	2.01(s)	916(s) 790(1)	0.167-0.346(s)	64
	脂肪酸-月桂酸	44	177.4	1.7(s) 2.3(1)	1 007(s) 862(1)	0.147(s)	1 000
	脂肪酸-棕榈酸	64	185.4	1.9(s) 2.8(1)	989(s) 850(1)	0.162(s)	15-18
	醇类-赤藓糖醇	117	315-344	1.383(s) 2.765(1)	1 480(s)	0.733(s) 0.326(1)	1.0-1.5
	醇类-木糖醇	92.7-94.5	232-263.3	-	1 520(s)	-	550
	脂类-硬脂酸丁酯	23.6	121	-	-	0.23(s)	20-30
	脂类-硬脂酸丁酯	22.1	113.1	-	-	0.15(s)	
	结晶盐-CaCl ₂ ·6H ₂ O	27.45 -30	116.15-192	1.4(s) 2.2(1)	1 682-1 802(s) 1 496-1 620(1)	1.088(s) 0.53-0.56(1)	2 160
	结晶盐-Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	31-32.5	251-254	1.93(s)	1 485(s) 1 458-1 460(1)	0.544(s)	24
	结晶盐-Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36-36.4	134-147	1.34(s) 2.26(1)	1 937-2 065(s) 1 828(1)	0.464-0.469(1)	危险品
无机类	结晶盐-Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	35-40	265-281	1.69(s) 1.94(1)	1 507-1 522(s) 1 442(1)	0.514(s) 0.476(1)	50
	结晶盐-Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	45-51.3	200-217.2	1.46(s) 2.39(1)	1 720-1 730(s) 1 660-1 690(1)	-	72
	结晶盐-CH ₃ COONa·3H ₂ O	58	226	-	1 450(s)	-	1.8-2.0
	结晶盐-Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	265.7-301	1.255(g) 0.653-0.678(1)	1 690-1 720(s) 2 070-2 180(1)	1.17(s)	92

续表

相变材料	相变温度/℃	相变潜热/ (kJ·kg ⁻¹)	比热容/ (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/ (kg·cm ⁻³)	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	价格/(元·kg ⁻¹)
结晶盐-MgCl ₂ ·6H ₂ O	115– 117	165–172	1.72–2.25(s) 2.61–2.82(1)	1 560–1 570(s) 1 442–1 450(1)	0.694–0.704(s) 0.57–0.598(1)	20–60
熔融盐-NaNO ₃	307	172	1.1(s) 1.82(1)	2 260	0.5	危险品
熔融盐-KNO ₃	333	266	0.935(s) 1.22(1)	2 110	0.5	危险品
熔融盐-NaOH	323	170	–	2 130	–	24–56 (强腐蚀)
熔融盐-KOH	380	149.7	–	2 044	–	46–52 (强腐蚀)
熔融盐-NaCl	802	466.7	–	2 160	5	20–40
熔融盐-KCl	771	353	–	1 980	–	40–60
熔融盐-Na ₂ CO ₃	854	275.7	–	2 533	2	20–30
熔融盐-K ₂ CO ₃	897	235.8	–	2 290	2	50
熔融盐-KF	857	452	–	2 370	–	1 000–2 500
熔融盐-NaF	996	794	–	2 558	–	52–60
金属-Li	179	663	3.98	534	–	50 000 (粉体易制爆)
金属-Zn	420	112	0.45	7140	–	60–120 (粉体易制爆)
金属-Mg	649	368	1.34	1590	131	350–500 (粉体易制爆)
金属-Al	669	400	1.29	2 370	204.2	120 (粉体易制爆)
合金-71% Mg/29% Zn	343	138	1.04	4 900	80(s) 50(1)	需定制
合金-62.5% Al/37.5% Mg	451	310	1.73	2 300	80(s) 50(1)	需定制
合金-66.8% Al/17% Cu/16.2% Mg	506	360	1.09	3 050	115(s) 75(1)	需定制
合金-82.5% Al/17.5% Cu	548	351	1.11	3 424	130(s) 80(1)	需定制
合金-82.3% Al/12.6% Si/5.1% Mg	560	545	1.39	2 300	200(s) 70(1)	需定制
合金-87% Al/13% Si	579	515	1.49	2 250	180(s) 70(1)	需定制
合金-41.1% Mg/52.9% Si	946	774	–	2 000	26(s) 20(1)	需定制
CaCl ₂ /NaCl	497.67	86.85	–	–	–	研究阶段
硅藻/Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O/ 切片石蜡	31.22	79.81	–	–	–	研究阶段
石蜡包覆 Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O/ Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O/石墨	23.05	172.3	–	–	3.643	研究阶段
复 聚甲基丙烯酸甲酯包覆 合 CaCl ₂ ·6H ₂ O	30.35	65.47	–	–	–	研究阶段
材 聚乙氧基硅烷(PAO)包覆 Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	27	38.6	–	–	–	研究阶段
料 聚乙氧基硅烷(PAO)包覆 Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	29.6	69.3	–	–	–	研究阶段
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O@ 脲醛树脂微胶囊	30	121.2	–	–	–	研究阶段
Na ₂ SO ₄ /硅藻土	880	360	–	–	–	研究阶段

注:价格来源于淘宝平台与国药商场

2.6 相变储热的研究难题与发展前景

相变材料的开发已逐步进入实用阶段,相变储热技术研发的关键点是储热密度高、响应速度快、无腐蚀无污染以及低成本等。目前,中高温相变储热技术主要还存在循环稳定性、腐蚀性及相变材料在相变过程中体积变化等问题,亟待解决。储热市场空间广阔,相变储热依然是研究的重点方向,本文对未来相变储热方向做出以下几点预测。

进一步利用材料特性:开发高性能的复合结构储热材料,加深相变材料热质传输机理研究,实现反应速率和传热性能的良好匹配,有效平衡各材料性质之间的优缺点。

优化储能结构:开发高效低价的储热系统,建立相关数学模型,有利于设备的紧凑化和微型化,提高储热密度。

完善联合强化传热技术:将多种传热技术结合起来,进一步明晰遴选规则和复合的传热强化机理,充分发挥各储热材料、传热技术的优势,以进一步改善系统的整体热性能。

3 结语

(1) 储热技术在建筑、能源回收利用与调节等领域都有良好的发展前景。进一步推进储能和新能源发电、电网相结合的技术,提高已建储能的利用率,充分发挥储能调峰调频、功率支撑等多重作用,构建新型电力系统、助力实现“双碳”目标。

(2) 化学储热的储热密度最大、储热周期长,但受限于低安全性、低转化效率和高成本等问题,其材料体系仍未能规模化商业化应用。显然储热材料应用最为广泛、安全性最高、成本最低,但其储热密度低、热转化过程的温度变化较大。相变储热具有热效应强、储热密度较高、成本较低、相变温度适宜和体积变化小等的优点,但存在材料兼容性问题。

(3) 相变储热材料主要分为有机、无机和复合相变材料。有机相变材料相变热焓大、过冷度小,但导热系数低、成本较高、易燃易挥发。无机相变材料虽然具有较高导热和潜热,但容易发生相分离、过冷等问题,且具有一定高温腐蚀性。

(4) 受限于单一储热材料的局限性,制备复合相变储热材料是储热技术发展的趋势,部分复

合储热材料已走向商业化进程。实现更理想的相变储热系统,仍需依托材料性能、应用场景、技术可行性、循环稳定性及过程可控性等发展因素,通过相变材料制备及改性、强化传热工艺设计、储能技术及储能结构改进等,使相变储热发挥最佳作用。

参考文献

- [1] TOMLINSON J J, KANNBERG L D. Thermal energy storage [J]. Mechanical Engineering, 1990, 112 (9): 68-73.
- [2] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13 (2): 318-345.
- [3] FAN Y B, ZHANG C W, JIANG L, et al. Exploration on two-stage latent thermal energy storage for heat recovery in cryogenic air separation purification system [J]. Energy, 2022, 239: 122111-122121.
- [4] ZHANG H Z, WANG X D. Synthesis and properties of microencapsulated n-Octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93 (8): 1366-1376.
- [5] YUAN K J, WANG H C, LIU J, et al. Novel slurry containing graphene oxide-grafted microencapsulated phase change material with enhanced thermo-physical properties and photo-thermal performance [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 143: 29-37.
- [6] 赵军, 高留花. 太阳能热利用技术研究进展与对策[J]. 建设科技, 2012, 21: 34-37.
ZHAO J, GAO L H. Research progress and strategies for solar thermal utilization technology [J]. Construction Science and Technology, 2012, 21: 34-37.
- [7] 于萍, 穆元春. 太阳能光热发电的发展[J]. 玻璃, 2012, 39(6): 36-38.
YU P, MU Y C. Development of concentrated solar power [J]. Glass, 2012, 39(6): 36-38.
- [8] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
ZHANG R Y. Phase Change Materials and Phase

- Change Energy Storage Technology [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [9] ZHAO Y J, MIN X, HUANG Z Y, et al. Honeycomb-like structured biological porous carbon encapsulating PEG: A shaped-stable phase change material with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage [J]. *Energy and Buildings*, 2018, 158: 1049-1062.
- [10] XIAO X, ZHANG P, LI M. Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material [J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1357-1366.
- [11] WANG Y, YU K, PENG H, et al. Preparation and thermal properties of sodium acetate trihydrate as a novel phase change material for energy storage [J]. *Energy*, 2019, 167: 269-274.
- [12] TAYLOR P, BOLTON R, STONE D, et al. Pathways for energy storage in the UK [R]. Birmingham: The Centre for Low Carbon Futures, 2012.
- [13] GE Z W, LI Y L, LI D C, et al. Thermal energy storage: Challenges and the role of particle technology [J]. *Particuology*, 2014, 15: 2-8.
- [14] IEA-ETSAP and IRENA. Thermal Energy Storage-Technology Brief [M]. IEA-ETSAP and IRENA, 2013.
- [15] 陈源, 丁静, 陆建峰, 等. 太阳能热化学混合储能装置的储热性能[J]. *兰州理工大学学报*, 2013, 39(5): 50-53.
- CHEN Y, DING J, LU J F, et al. Energy storage performances of solar-energy thermochemical-mixed energystorage device [J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2013, 39(5): 50-53.
- [16] 孙东, 荆晓磊. 相变储热研究进展及综述[J]. *节能*, 2019, 38(4): 154-157.
- SUN D, JING X L. Progress and review of phase change heat storage research [J]. *Energy Conservation*, 2019, 38(4): 154-157
- [17] 冷光辉, 曹惠, 彭浩, 等. 储热材料研究现状及发展趋势[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(5): 1058-1075.
- LENG G H, CAO H, PENG H, et al. The new research progress of thermal energy storage materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(5): 1058-1075.
- [18] 葛志伟, 叶锋, MATHIEU L, 等. 中高温储热材料的研究现状与展望[J]. *储能科学与技术*, 2012, 1(2): 89-102.
- GE Z W, YE F, MATHIEU L, et al. Recent progress and prospective of medium and high temperatures thermal energy storage materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2012, 1(2): 89-102.
- [19] 吴娟, 龙新峰. 热化学储能的研究现状与发展前景[J]. *现代化工*, 2014, 34(9): 17-21.
- WU J, LONG X F. Research status and prospects for thermochemical energy storage [J]. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34(9): 17-21.
- [20] 王艳, 白凤武, 杨贝, 等. 高温显热-潜热复合储热系统传热特性研究[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(4): 719-725.
- WANG Y, BAI F W, YANG B, et al. Heat transfer behavior of a combined sensible-latent thermal energy storage system for high temperature applications [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(4): 719-725.
- [21] 赵岩, 王亮, 陈海生, 等. 填充床显热及相变储热特性分析[J]. *工程热物理学报*, 2012, 33(12): 2052-2057.
- ZHAO Y, WANG L, CHEN H S, et al. Analysis of sensible heat and phase change heat storage characteristics in packed beds [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, 33(12): 2052-2057.
- [22] XIONG Z C. Deterioration factors of heat transfer fluids and its preventive measures [J]. *Synthetic Lubricants*, 2011, 1: 25-27.
- [23] LAING D, STEINMANN W D, TAMME R, et al. Solid media thermal storage for parabolic trough power plants [J]. *Solar Energy*, 2006, 80(10): 1283-1289.
- [24] 朱教群, 童雨舟, 周卫兵, 等. 太阳能发电用高温混凝土储热材料的制备及性能研究[J]. *节能*, 2009, 8: 23-25+2.
- ZHU J Q, TONG Y Z, ZHOU W B, et al. The properties research of high-temperature thermal storage concrete [J]. *Energy Conservation*, 2009, 8: 23-25+2.
- [25] YUAN K, ZHANG Z G, FANG X M, et al. Research progress of inorganic hydrated salts and their phase change heat storage composites [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(6): 1820-1826.

- [26] GE Z W, YE F, LASFARGUES M, et al. Recent progress and prospective of medium and high temperatures thermal energy storage materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2012, 1(2): 89-102.
- [27] ZHANG H L, FANG X, ZHAO Y J. Progress in phase change materials and technologies [J]. *Material Reviews*, 2014, 28(7): 26-32.
- [28] 铁生年, 柳馨, 铁健. 相变储能材料的腐蚀性与封装材料研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(11): 138-143.
- TIE S N, LIU X, TIE J. Research progress of corrosivity of phase change material and relevant packaging materials [J]. *Material Reports*, 2015, 29(11): 138-143.
- [29] 张仁元, 黄金. 无机盐/微结构陶瓷基复合储能材料的制备工艺和热物理性能[J]. *人工晶体学报*, 2008(4): 1020-1024+1036.
- ZHANG R Y, HUANG J. Fabrication technologies and thermal physical performances of inorganic salt/microstructure ceramic composite energy storage materials [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008(4): 1020-1024+1036.
- [30] 吴建锋, 李剑, 徐晓虹, 等. NaCl/SiC 泡沫陶瓷高温复合相变蓄热材料[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 17: 70-73.
- WU J F, LI J, XU X H, et al. Reproduction of molten salts/ceramic-foam composites by melt infiltration method as energy storage materials at high temperature [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 17: 70-73.
- [31] 冯妍卉, 冯黛丽, 褚福强, 等. 纳米组装相变储热材料的热设计前沿[J]. *物理学报*, 2022, 71(1): 213-216.
- FENG Y H, FENG D L, CHU F Q, et al. Thermal design frontiers of nano-assembled phase change materials for heat storage [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(1): 213-216.
- [32] MOZAFARI M, LEE A, CHENG S. Simultaneous energy storage and recovery in triplex-tube heat exchanger using multiple phase change materials with nanoparticles [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 49, 104164-104178.
- [33] HU X, GONG X. Experimental and numerical investigation on thermal performance enhancement of phase change material embedding porous metal structure with cubic cell [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 175, 115337-115350.
- [34] CHEN X, LI X, XIA X, et al. Thermal performance of a PCM-based thermal energy storage with metal foam enhancement [J]. *Energies*, 2019, 12(17): 3275-3282.
- [35] WANG Z, ZHANG H, DOU B, et al. Effect of copper metal foam proportion on heat transfer enhancement in the melting process of phase change materials [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 201(Part B): 117778-117791.
- [36] 张春伟, 陈静, 王成刚, 等. 相变储能技术的传热强化方法综述[J]. *制冷学报*, 2023, 44(1): 1-13.
- ZHANG C W, CHEN J, WANG C G, et al. Review on heat transfer enhancement methods of latent heat storage technology [J]. *Journal of Refrigeration*, 2023, 44(1): 1-13.
- [37] 郭绍振, 肖光明, 张楠, 等. 基于复合相变材料的梯级组合蓄热特性研究[J]. *制冷学报*, 2020, 41(3): 140-146.
- GUO S Z, XIAO G M, ZHANG N, et al. Study on the heat storage characteristics of cascade heat storage based on composite phase change material [J]. *Journal of Refrigeration*, 2020, 41(3): 140-146.
- [38] LOHRASBI S, SHEIKHOLESAMI M, GANJI D D. Discharging process expedition of NEPCM in fin-assisted latent heat thermal energy storage system [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221: 833-841.
- [39] 李南烁, 汤梓聪, 伍健宜, 等. 翅片盘管式相变储热器传热性能研究[J]. *广东工业大学学报*, 2019, 2: 91-96.
- LI N S, TANG Z C, WU J Y, et al. An experimental research of heat transfer of finned-coil phase change heat storage unit [J]. *Journal of Guangdong University of Technology*, 2019, 2: 91-96.
- [40] 庞宇, 翟郑佳, 王进. 纳米流体在换热器领域的研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(6): 43-47.
- PANG Y, ZHAI Z J, WANG J. Research progress in application of nanofluids in heat exchanger field [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(6): 43-47.
- [41] SHAHSAVAR A, SHAHAM A, YILDIZ C, et al. Entropy generation characteristics of phase change material in a variable wavy walled triplex tube latent heat storage unit for battery thermal management

- system [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104374-104392.
- [42] MAHDI M S, MAHOOD H B, MAHDI J M, et al. Improved PCM melting in a thermal energy storage system of double-pipe helical-coil tube [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 203: 112238-112248.
- [43] SINGH R P, XU H, KAUSHIK S C, et al. Charging performance evaluation of finned conical thermal storage system encapsulated with nanoenhanced phase change material [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 151: 176-190.
- [44] ZHANG C, YU M, FAN Y, et al. Numerical study on heat transfer enhancement of PCM using three combined methods based on heat pipe [J]. *Energy*, 2020, 195: 116809-116824.
- [45] 冷光辉, 吴建锋, 徐晓虹. 封装 PCM 陶瓷储热材料的性能[J]. *储能科学与技术*, 2012, 2: 123-130.
- LENG G H, WU J F, XU X H. Encapsulation of PCM in ceramic thermal energy storage materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2012, 2: 123-130.
- [46] JANKOWSKI N R, MCCLUSKEY F P. A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering [J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 1525-1561.
- [47] 吴其辉. 低温有机相变材料的热性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2020.
- WU Q H. Study on thermal properties of low temperature organic phase change materials [D]. Ma'an Shan: Anhui University of Technology, 2020.
- [48] ABHAT A. *Thermal Energy Storage* [M]. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1981.
- [49] 赵耀. 相变材料及梯级系统传热储热特性的理论与实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- ZHAO Y. Theoretical and experimental study on the heat transfer and storage characteristics of phase change materials and cascaded systems [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.
- [50] 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]. *China Materials Progress*, 2022, 41 (8): 607-616.
- [51] 朱闯. 低相变温度硝酸盐传热储热材料制备、改性及蓄放热性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- ZHU C. Research on heat treatment, modification and heat storage and release performance of nitrate heat transfer and storage material with low phase change temperature [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [52] 方桂花, 孙鹏博, 于孟欢, 等. 石蜡-纳米粒子复合相变材料的研究进展与应用[J]. *现代化工*, 2022, 42 (5): 68-71.
- FANG G H, SUN P B, YU M H, et al. Research progress and application of paraffin-nanoparticle composite phase-change materials [J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42 (5): 68-71.
- [53] 张涛, 余建祖. 泡沫铜作为填充材料的相变储热实验[J]. *北京航空航天大学学报*, 2007, 9: 1021-1024.
- ZHANG T, YU J Z. Experiment of solid-liquid phase change in copper foam [J]. *Journal of Beihang University*, 2007, 9: 1021-1024.
- [54] MILLS A, FARID M, SELMAN J R, et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2006, 26 (14-15): 1652-1661.
- [55] SARI A. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25 (14-15): 2100-2107.
- [56] SARI A, SARI H, ONAL A. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials [J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45 (3): 365-376.
- [57] 周卫兵, 张磊, 朱教群, 等. 硬脂酸/膨胀石墨复合相变储热的动力学研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2012, 7: 9-13.
- ZHOU W B, ZHANG L, ZHU J Q, et al. Kinetics study of phase change on stearic acid/expanded graphite composite as heat storage material [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2012, 7: 9-13.
- [58] DEL B E P, CADORET R, DARANLOT J, et al. New sugar alcohols mixtures for long-term thermal

- energy storage applications at temperatures between 70 °C and 100 °C [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 155: 454-468.
- [59] ZHANG H L, FANG X, ZHAO Y J. Progress in phase change materials and technologies [J]. *Materials Reviews*, 2014, 28(7): 26-32.
- [60] JAISANKAR S, ANANTH J, THULASI S, et al. A comprehensive review on solar water heaters [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(6): 3045-3050.
- [61] ONG W, TAN L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [62] PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase change materials for thermal energy storage [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 65: 67-123.
- [63] 张寅平. 相变储能:理论和应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996.
ZHANG Y P. Phase Change Energy Storage: Theory and Application [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1996.
- [64] LEVY J I, WOO M K, TAMBOURET Y. Energy savings and emissions reductions associated with increased insulation for new homes in the United States [J]. *Building & Environment*, 2016, 96: 72-79.
- [65] 李儒光. NaNO₃-KNO₃ 基复合储热材料制备、结构及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
LI R G. Preparation, constructure and properties of NaNO₃-KNO₃ based composite thermal storage materials [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [66] ZHANG P, XIAO X, MENG Z N, et al. Heat transfer characteristics of a molten-salt thermal energy storage unit with and without heat transfer enhancement [J]. *Applied Energy*, 2015, 137: 758-772.
- [67] DU Y, DING Y. Towards improving charge/discharge rate of latent heat thermal energy storage (LHTES) by embedding metal foams in phase change materials (PCM) [J]. *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, 2016, 108: 181-188.
- [68] SINGH D, KIM T, ZHAO W, et al. Development of graphite foam infiltrated with MgCl₂, for a latent heat based thermal energy storage (LHTES) system [J]. *Renewable Energy*, 2016, 94: 660-667.
- [69] QIN Y, LRNG G, YU X, et al. Sodium sulfate-diatomite composite materials for high temperature thermal energy storage [J]. *Powder Technology*, 2015, 282: 37-42.
- [70] NOMURA T, AKIYAMA T. High-temperature latent heat storage technology to utilize exergy of solar heat and industrial exhaust heat [J]. *International Journal of Energy Research*, 2017, 41(2): 240-251.
- [71] FUKAHORI R, NOMURA T, ZHU C, et al. Thermal analysis of Al-Si alloys as high-temperature phase-change material and their corrosion properties with ceramic materials [J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 1-8.
- [72] 何林韩, 凌凯莉, 任瑞清, 等. 以 Cu 颗粒强化导热的木质基复合相变储热材料性能研究[J]. *北京林业大学学报*, 2022, 44(12): 132-141.
HE L H, LING K L, REN R Q, et al. Properties of wood-based composite phase change heat storage materials with Cu particles to enhance heat conduction [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2022, 44(12): 132-141.
- [73] 吕喜凤, 白金刚, 时春辉, 等. 乳液聚合法制备石蜡基相变储能材料及热物性研究[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(11): 392-398.
LV X F, BAI J G, SHI C H, et al. Preparation of paraffin based phase change energy storage material by lotion polymerization and its thermophysical properties [J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2022, 43(11): 392-398.

收稿日期:2023-07-27

收到修改稿日期:2023-10-23

作者简介:

刘 芮(1996-),女,硕士,工程师,研究方向为电气绝缘材料及应用,liurui@seari.com.cn;

* 通信作者:张生德(1967-),男,教授级高级工程师,研究方向为电气绝缘材料及应用,zhangsd@seari.com.cn。

Current Status of Research on Thermal Storage Materials and Progress in Phase Change Thermal Storage Research

LIU Rui¹, WANG Zhenxing², ZHANG Wenjing³, ZHANG Shengde^{1*}, ZHANG Qinghua²

(1. Shanghai Motor System Energy Saving Engineering Technology Research Center Co., Ltd.,

Shanghai 200063, China;

2. Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

3. Shanghai Power Transmission and Transformation Engineering Co., Ltd., Shanghai 200235, China)

Key words: energy storage; phase change heat storage; phase change materials; enhanced heat transfer

Thermal energy storage is a crucial technology for improving energy utilization efficiency. It holds great significance in advancing the development of a new energy system, actively promoting carbon peak and carbon neutrality, and establishing an integrated scheduling mechanism for “new energy + energy storage.” Thermal energy storage utilizes heat storage materials as a medium to store solar thermal, geothermal, industrial waste heat, or converted electrical energy as thermal energy, which can be released when needed. This process aims to solve the issues arising from the disparity in thermal energy supply and demand in terms of time, space, or intensity, thereby maximizing the overall system's energy utilization rate. Thermal energy storage can be classified into three types: chemical reaction heat storage, sensible heat storage, and latent heat storage.

Chemical reaction heat storage relies on complex chemical reactions to store energy. However, due to high requirements for reaction equipment, low-cost and high-efficiency, and limited scalability, it has limited large-scale applications. Sensible heat storage involves the storage and release of thermal energy based on temperature changes in the material. However, its heat storage density is relatively low,

and the storage devices are bulky, leading to some application constraints. Latent heat storage, also known as phase change heat storage, utilizes phase change materials (PCM) to store and release thermal energy during phase transitions. PCM has advantages such as high heat storage density and stable phase change temperature, making it widely applicable in various fields, including solar thermal utilization, waste heat recovery, thermal management systems, and building energy efficiency.

In conclusion, this paper reviews the material systems, preparation processes, and performance characteristics of various thermal storage technologies in recent years. It analyzes and discusses the composition, structure, preparation process, performance characteristics, challenges, application prospects, and future development trends of different heat storage materials. Among these, phase change thermal storage based on phase change materials stands out due to its advantages in energy density, controllability of reactions, safety, and reliability. Consequently, the paper also covers the classification of phase change energy storage, enhanced heat transfer technologies for heat storage systems, applications, challenges, and future research focuses in this field.