



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108645260 B

(45)授权公告日 2020.08.11

(21)申请号 201810456269.9

(22)申请日 2018.05.14

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108645260 A

(43)申请公布日 2018.10.12

(73)专利权人 中山大学
地址 510275 广东省广州市海珠区新港西
路135号

(72)发明人 张波 何振辉

(74)专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有
限公司 44100

代理人 张玲春

(51)Int.Cl.
F28D 20/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 106497522 A,2017.03.15

CN 102585776 A,2012.07.18

CN 103436240 A,2013.12.11

CN 107794003 A,2018.03.13

CN 204757778 U,2015.11.11

CN 104745149 A,2015.07.01

CN 104140786 A,2014.11.12

CN 107936777 A,2018.04.20

审查员 靳艳梅

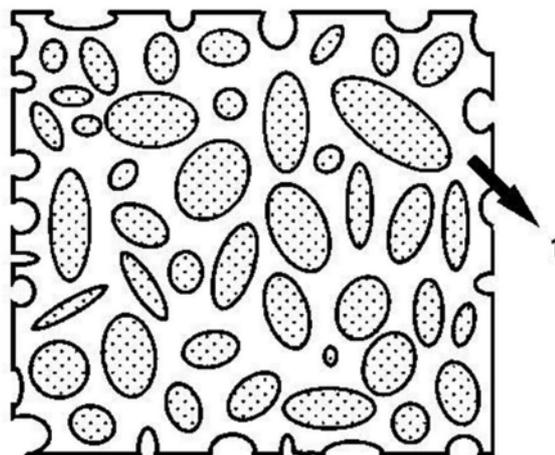
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种实现低过冷度的相变储能材料的容纳结构及制备该结构的方法

(57)摘要

本发明提供了一种实现低过冷度的相变储能材料的容纳结构,包括骨架主体,所述骨架主体含有多个用于容纳相变材料的孔洞;所述孔洞内设有可诱导所述相变材料成核的覆盖层。本发明还提供了以容纳结构为基础的储能结构和降低相变材料过冷度的方法。本发明的有益效果主要有:1、在骨架主体内开设孔洞,孔洞内有覆盖层,结构简单,可使置于其中的相变材料的过冷度大幅下降;2、骨架主体、覆盖层、防腐蚀层、相变材料在选材上,可有多种搭配,应用范围广且制造成本低;3、避免了成核剂沉降所带来的过冷性质不均匀,泡沫骨架保证了传热性质均匀,极大地提升了换热效率。



1. 一种实现低过冷度的相变储能材料的容纳结构,包括骨架主体,其特征在于:所述骨架主体含有多个用于容纳相变材料的孔洞;

所述容纳结构适用容纳那些凝结时会出现显著过冷度的无机材料或有机材料;所述无机材料选自凝结过冷度大的含水凝胶、结晶水合盐、纯水材料;所述有机材料选自过冷度较大的醇类,酯类,糖类以及羧酸类具有-OH,-COOH吸水性的官能基团的材料;

所述孔洞内设有可诱导所述相变材料成核的覆盖层;所述覆盖层为具有微纳尺寸形貌的粗糙结构物质,或是与相变材料凝结后的晶体具有形同晶体结构与近似晶格常数的固态物质,或者所述覆盖层为不但具有微纳形貌,也有与相变材料凝结后的晶体具有形同晶体结构与近似晶格常数的固态物质;

所述骨架主体为泡沫金属,所述孔洞相互连通;所述孔洞内壁面与所述覆盖层间设有防腐层;所述防腐层包括第一防护层以及第二防护层;孔洞内壁和第一防护层相接,第一防护层和第二防护层相接,第二防护层和覆盖层相接。

2. 根据权利要求1所述的容纳结构,其特征在于:所述孔洞的PPI值为5以上。

3. 根据权利要求1所述的容纳结构,其特征在于:所述孔洞的孔隙率在70%至95%之间。

4. 权利要求1-3中任一项所述的容纳结构的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

清洗所述骨架主体,所述骨架主体含有多个用于容纳所述相变材料的孔洞;在所述骨架主体的孔洞内表面进行化学浸镀或者电镀,以形成防腐的镀层;

在所述镀层表面制备出所述覆盖层。

5. 一种具有低过冷度的储能结构,其特征在于:包括权利要求4所述的容纳结构的制备方法制得的容纳结构,以及填充于所述孔洞内的相变材料。

6. 一种用于制备权利要求5所述的具有低过冷度的储能结构的方法,其特征在于:包括以下步骤:

以泡沫金属作为所述骨架主体;

对所述泡沫金属进行表面清洗;

对所述泡沫金属的孔洞内表面进行化学浸镀或电镀并形成防腐的镀层;

在所述镀层表面制备出所述覆盖层;

将所述相变材料填充进具有所述覆盖层的骨架主体内。

一种实现低过冷度的相变储能材料的容纳结构及制备该结构的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及相变材料储热、蓄冷的技术领域,尤其是一种相变材料的容纳结构、储能结构和制备该结构的方法。

背景技术

[0002] 能源问题是21世纪人类生存的突出问题。世界的人口急剧膨胀,能源需求迅速旺盛起来。面对有限的资源以及为了长久地生存,人们必须对能源进行节约以及有效存储利用。相变储能是人们在利用能源过程中对能源进行节约以及有效存储的一种方式。其技术是解决能量供求在时间和空间上不匹配的矛盾。尤其在电力系统调峰、载人航天与深空探测、太阳能利用、余热回收、采暖空调及家电工业能领域,可以得到广泛利用。

[0003] 优良的相变储能材料,应该具有相变潜热大、过冷度低、热导率高、相变蓄冷温度点适宜等优点。储能材料包括:有机相变材料、无机相变材料、有机与无机材料混合材料。

[0004] 所有材料在凝结过程中都有过冷度现象,包括从气态转变为液态、液态转变为固态。从熔融的金属冷却成固态金属,到结晶水合盐冷却凝固为固态结晶物都会出现过冷度现象。一般来说过冷度可以看成相变材料开始凝结的温度与融化点的差值(融化点几乎或者等于两相共存点)。相变材料开始凝结的温度点需要区别于两相共存点。过冷度现象是物质相变的滞后现象。

[0005] 在相变储能材料的应用研发与应用过程中,过冷度的大小会制约材料被应用的可行性。材料过冷度高意味着和材料不能在两相平衡点附近放出潜热,从而使得材料丧失适宜相变温度优势。另外也会为给材料制冷的设备带来更大的设计技术难度,也不利于节能。

[0006] 例如,对于生活温度区的蓄冷工程来说(要求相变平衡点在-30至10摄氏度),过冷度高意味着对设备的制冷能力要求更高,从而导致用于制冷的能量消耗更大。拥有适宜的相变平衡点的材料中,冰蓄冷材料应用非常广泛,不仅其相变平衡温度适宜,且其相变潜热在所有应用的相变材料中,非常高,尤其是纯水的潜热最高。其常用于生活保鲜、食物与药物长途冷藏运输、大规模结冰蓄冷空调等。但含水的冰蓄冷材料往往过冷度大,尤其纯水过冷度,可高达39摄氏度(零下39摄氏度才结冰形核),常见的蓄冷凝胶过冷度往往也非常大(十几度)。如果不想方设法降低过冷度,制冷设备必须具有强大的低温制冷能力以及保温性能。如此一来,制冷系统的设计与制造成本会增加。此外,制冷系统由于长时间工作于低温状态,漏热现象无法避免,系统消耗能源的功率会加大,从而更多且大量的能量被消耗。不利于节能。因此,降低过冷度,有益于降低设备设计与制造成本,也有利于能源节约。

[0007] 目前降低过冷度的方法有:超声波法、弹性势能法、搅拌法、参杂、添加成核剂、微胶囊法。超声波、弹性势能、搅拌法都属于需要动态干扰帮助形核的方法,需要有运动结构或者额外添加设备单元从而增加技术复杂度与控制复杂度,不够简单。参杂、添加成核剂往往出现杂质以及成核剂沉淀、相变凝固界面排挤颗粒而造成团聚等现象,不利于颗粒在相变材料中分散(此处相变材料主要指液体等流体),从而保证相变基体低过冷的均匀与稳

定性。经过统一的测量实验手段进行的验证以及通过研究报道可以知道,如今普遍研究的添加种种外来杂质颗粒(有新型的材料如碳纳米管、纳米CuO、纳米Al₂O₃等)的降低效果普遍在零下十几至二十摄氏度,而且降低效果并不十分稳定。微胶囊储能技术是将固体、液体或气体物料包埋在以微米级的微型胶囊中,在一定的条件下控制被包埋的物料在预期内释放出所需热量或者冷量。微胶囊法储能技术虽然能够降低过冷度,但胶囊的制备过程繁琐复杂,针对不同相变材料,往往制备方法不一,通用性差,对于含水相变材料的研究只出现在少数几种结晶水合盐上。但这些微胶囊封装的结晶水和盐过冷度依然很大(可达三十多摄氏度)。与纯水相比,结晶水合盐本身的相变潜热明显更小,加之微胶囊之间的孔隙缘故,更进一步造成了同体积下,储能材料宏观整体的储能密度下降明显。

[0008] 总而言之,现有技术有多种降低相变材料过冷度的结构或者方法,然而这些结构或方法是复杂的,且应用成本较高、储能效果不理想。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种实现低过冷度的相变储能材料的容纳结构以及制备该结构的方法,主要是为了解决目前存在的、降低相变材料过冷度的结构和方法上过于复杂、且储能效果不佳的问题,也能解决使用一般的颗粒形成核剂所带来的沉降、过冷性质不均匀稳定的缺陷。

[0010] 本发明提供了一种实现低过冷度的相变储能材料的容纳结构,包括骨架主体,所述骨架主体含有多个用于容纳相变材料的孔洞;所述孔洞内设有可诱导所述相变材料成核的覆盖层。

[0011] 优选地,所述孔洞相互连通。

[0012] 优选地,所述孔洞的PPI值为5以上。

[0013] 优选地,所述孔洞的孔隙率在70%至95%之间。

[0014] 优选地,所述孔洞内壁面与所述覆盖层间设有防腐蚀层。

[0015] 优选地,所述防腐蚀层包括第一防护层以及第二防护层。

[0016] 本发明还提供了一种具有低过冷度的储能结构,包括所述容纳结构,以及填充于所述孔洞内的相变材料。

[0017] 优选地,所述骨架主体为泡沫金属,所述相变材料为水基相变材料。

[0018] 本发明还提供了一种用于制备所述容纳结构的方法,包括以下步骤:清洗所述骨架主体,所述骨架主体含有多个用于容纳所述相变材料的孔洞;在所述骨架主体的孔洞内表面进行化学浸镀或者电镀,以形成防腐蚀的镀层;在所述镀层表面制备出所述覆盖层。

[0019] 本发明还提供了一种用于制备所述储能结构的方法,包括以下步骤:以泡沫金属作为所述骨架主体;对所述泡沫金属进行表面清洗;对所述泡沫金属的孔洞内表面进行化学浸镀或者电镀形成防腐蚀的镀层;在所述镀层表面制备出所述覆盖层;将所述相变材料填充进具有所述覆盖层的骨架主体内。

[0020] 本发明的有益效果主要有:

[0021] 1、在骨架主体内开设孔洞,孔洞内有覆盖层,结构简单,可使置于其中的相变材料的过冷度大幅下降;

[0022] 2、骨架主体、覆盖层、防腐蚀层、相变材料在选材上,可有多种搭配,应用范围广且

制造成本低；

[0023] 3、避免了成核剂沉降所带来的过冷性质不均匀，泡沫骨架保证了传热性质均匀，极大地提升了换热效率。

[0024] 本发明附加的方面和优点将在下面的描述中部分给出，这些将从下面的描述中变得明显，或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0025] 本发明上述的和/或附加的方面和优点从下面结合附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

[0026] 图1为一个实施例中，储能结构的结构示意简图；

[0027] 图2为图1中的孔洞结构细节示意图。

具体实施方式

[0028] 下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，仅用于解释本发明，而不能解释为对本发明的限制。

[0029] 如图1、图2所示，一种相变材料3的容纳结构，包括骨架主体1，所述骨架主体1含有多个用于容纳相变材料3的孔洞；所述孔洞内具有可诱导所述相变材料成核的覆盖层2。

[0030] 骨架主体1的主要作用之一是为相变材料3提供容纳的空间（即孔洞），因此一般情况下，骨架主体1可以是单一物质组成的固体，例如金属铜、铝或者碳基材料，它们可以是实心的也可以是空心的；当然，也不排除骨架主体1是由不同的物质组成，一些情况下，骨架主体1也可以具有可拆卸的结构。现有技术中，泡沫材料（如开孔型的泡沫金属、泡沫塑料、泡沫碳）特别适合作为骨架主体1，原因在于这些材料可以直接在市场上获得，另外它们被制造出来后具有的泡孔可以直接作为孔洞来使用。

[0031] 孔洞的大小、形状可以是多样的，它们可以相互连通，也可以是部分连通，在一些特殊的情况下，它们也可以是不连通的。当然，连通是最好的，这样更便于填充、放置相变材料在其中。孔洞的内表面可以是经过防腐蚀处理的，也可以是未经过防腐蚀处理的。

[0032] 为了使至于其中的相变材料的过冷度有更显著的下降，孔洞的PPI（又称“Pores Per Linear Inch”，中文意思为“空隙密度单位”）值以及孔隙率在取值上是有讲究的。一般来说，所述孔洞的PPI值为5以上，所述孔洞的孔隙率在70%至95%之间，效果会比较好。当采用孔隙率为85%~95%的泡沫材料时，可以充分留有填充相变材料空间，保证填充相变材料后的复合材料整体具有接近同体积下的相变材料本身具有的潜热量。

[0033] 至于相变材料3，它可以是各种类型或者相态的。它可以是混合物，也可以是纯净物。可以是固体材料，也可以是液体材料或气体材料。甚至可以是固液材料、固气材料、液气材料、固液气材料。在一些情况下，相变材料具体可以是水蒸气（气体）、添加有分散纳米颗粒的水溶液（固液）、融化状态的石蜡（液体）或充有气泡的水（气液）等。

[0034] 容纳结构特别适用容纳那些凝结时会出现显著过冷度的材料。例如无机材料中，含水凝胶、结晶水合盐、纯水等材料的凝结过冷度大。例如有机材料中，醇类，酯类，糖类以及羧酸类等具有-OH，-COOH吸水性的官能基团的材料过冷度较大。这些材料都适宜放到容

纳结构中。

[0035] 覆盖层2采用了成核材料(成核剂),用于诱导相变材料3成核,所以在使用所述容纳结构时,覆盖层2是相变材料3是直接接触的。使用成核剂来诱导相变材料成核,其理论和做法是成熟的。

[0036] 覆盖层2可以为具有微纳尺寸形貌的粗糙结构物质,也可以是与相变材料凝结后的晶体具有形同晶体结构的与近似晶格常数的固态物质。也可以是不但具有微纳形貌,也有与相变材料凝结后的晶体具有形同晶体结构的与近似晶格常数的固态物质。

[0037] 现有技术中,诱导成核一般的方式是,将成核剂添加到相变材料中(如将成核剂添加到水中);而将成核材料作为相变材料3的包裹物(即覆盖层2),可在降低相变材料3的过冷度方面,起到意想不到的、更好的效果;同时也避免了在相变材料中直接添加成核剂造成的颗粒沉降的问题的发生。

[0038] 大多数情况下,覆盖层2和骨架主体1的材料是不相同的,但不排除一些情况下,它们是一体成型并具有相同材质的。

[0039] 在一些情况下,覆盖层2的存在,可将相变材料3与孔洞内壁完全隔离;但另一些情况下,覆盖层2也可以是不完全覆盖孔洞内壁的。

[0040] 覆盖层2的常见制作方式是涂覆或者化学浸镀,当然本领域技术人员也可根据实际需要而采用其他的现有技术。

[0041] 一些情况下,孔洞内壁与覆盖层2直接衔接;一些情况下,所述孔洞内壁面与所述覆盖层2间设有防腐层,其主要目的是为了阻止覆盖层2/相变材料3和骨架主体1直接接触而发生腐蚀。

[0042] 防腐性手段可以是镀覆单层防腐性物质,如金、钨、钼、铂等等耐腐蚀金属。也可以是镀覆具有多层结构的防护层。在一些情况下,所述防腐层包括第一防护层以及第二防护层,此时,孔洞内壁和第一防护层相接,第一防护层和第二防护层相接,第二防护层和覆盖层2相接。例如对于泡沫金铜表面需要在镀金之前,在泡沫铜表面镀覆一层镍,之后再镀金。这样,镍层与金层共同组成了防腐性层。

[0043] 当然,防腐层也可以具有更多层的结构,在此不作详述。

[0044] 基于前述的容纳结构,当其内部填充了相变材料后,便是一种具有低过冷度的储能结构。

[0045] 为使本领域技术人员更进一步地理解前述技术方案和技术效果,下面列举两个更具体的例子,用以说明储能结构的制备,以及带来的技术效果。

[0046] 实施例1

[0047] 实施步骤如下:

[0048] (1) 选择PPI为100,孔隙率为90%的开孔泡沫铜,将其进行清洗以及表面活化工作,除油→水洗→除氧化膜→水洗→酸洗→水洗。

[0049] (2) 对清洗后的泡沫铜化学镀镍,厚度控制在数百纳米至1微米之间即可,清洗,并镀金,镀金厚度控制在100纳米即可,随后清洗并保存镀件。此时得到的是泡沫金属材料(即骨架主体1),而这样的泡沫材料是经防腐处理的。

[0050] (3) 此处防腐处理后的泡沫金属材料表面制备诱导相变材料凝结成核的覆盖层2,即对孔洞表面化学镀银。镀银厚度以镀层近乎或完全显现为纯银色为准。一般厚度掌

控在100纳米或以上即可。之后洗净、烘干。再于光线昏暗场所浸入碘的无水乙醇溶液浸泡2h。取出,用无水乙醇清洗至少3遍,并浸泡10min以上。最后取出晾干。即得到了覆盖有诱导纯水结冰成核覆盖层2的容纳结构。

[0051] (4) 由于所制得的覆盖有诱导纯水结冰成核覆盖层2的多孔材料(即容纳结构)已经超亲水,因而将所制得的覆盖有诱导纯水结冰成核覆盖层2的多孔材料直接浸入纯水中即可填满水。这样便得到了能够实现低过冷度结冰的复合相变蓄冷材料(即得到储能结构)。

[0052] 本实施例中,运用DSC测量手段,发现镀覆了诱导纯水结冰成核覆盖层2的容纳结构能够使得纯水的过冷度降低至2摄氏度。此结果表明,过冷度改善效果在该领域内表现优异。与该研究领域里其他冰蓄冷材料相比,不但该复合材料过冷度很低,而且拥有其他材料无法比拟的高热导率、高潜热。该复合材料也维持了相变过程的低过热度(融化点几乎不变)。不存在添加颗粒带来的沉降问题(会导致储能性质不均匀且不稳定)。该结果也要大大优于单纯使用泡沫铜来降低过冷度的效果。

[0053] 实施例2

[0054] 对蓄冷材料,要求质量轻的情况下,实施步骤可以如下:

[0055] (1) 选择PPI为100,孔隙率为90%的开孔泡沫铝。对其进行清洗以及表面活化。除油→水洗→除氧化膜→水洗→酸洗→水洗。

[0056] (2) 对清洗后的泡沫铝进行防腐蚀处理,可以选择镀铂等金属,但相对来说,镀金成本较低。具体的流程为:镀锌→清洗→镀镍→清洗→化学浸镀金→清洗。镀锌厚度在数十纳米及以上即可(第一防护层),镀镍(第二防护层)厚度在数百纳米至1微米之间,镀金(第三防护层)厚度100纳米即可。

[0057] (3) 镀银→清洗→烘干。之后浸泡于碘的无水乙醇溶液中2h。浸泡过程需要在昏暗或者暗室场所进行。镀银(覆盖层2)厚度以镀层近乎或完全显现为纯银色为准。一般100纳米或以上即可。

[0058] (4) 从碘的无水乙醇中取出泡沫件。于昏暗场所,用无水乙醇冲洗3遍,并浸泡10min,最后晾干,由此得到容纳结构。

[0059] (5) 将容纳结构与4%酒精混合。得到了过冷度低、质量轻、热导率高,相变潜热高且维持了低过热度的复合相变材料(即储能结构)。

[0060] 采用DSC测量手段检测,过冷度约可降至0.4摄氏度。此结果与该领域内的其他研究成果相比表现优异。同时无过热度。且该结构也能够兼顾重量轻、储能密度大的优点。

[0061] 综上两个实施例可以看出,储能结构不仅适用于纯水结冰,也能够适用于如酒精等相变材料。在各种相变材料中(有机或者无机),水的过冷度是非常大的,如果本储能结构能够显著降低水结冰的过冷度,只要能够保证相变材料不与诱导相变材料的凝结成核的覆盖层以及泡沫材料发生化学反应,那么同理也能够降低其他任何相变材料的过冷度。且降低过冷度效果要明显优于单独添加诱导相变材料凝结成核的覆盖物颗粒作为成核剂的效果,也要明显优于直接采用原始泡沫材料与相变材料混合的效果。

[0062] 总结性地,本发明披露了一种用于制备所述容纳结构的方法,包括以下步骤:清洗所述骨架主体,所述骨架主体含有多个用于容纳所述相变材料的孔洞;在所述骨架主体的孔洞内表面进行化学浸镀或者电镀,以形成防腐蚀的镀层;在所述镀层表面制备出所述覆

盖层。

[0063] 总结性地,本发明披露了一种用于制备所述储能结构的方法,包括以下步骤:以泡沫金属作为所述骨架主体;对所述泡沫金属进行表面清洗;对所述泡沫金属的孔洞内表面进行化学浸镀或者电镀形成防腐蚀的镀层;在所述镀层表面制备出所述覆盖层;将所述相变材料填充进具有所述覆盖层的骨架主体内。

[0064] 以上所述仅是本发明的部分实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

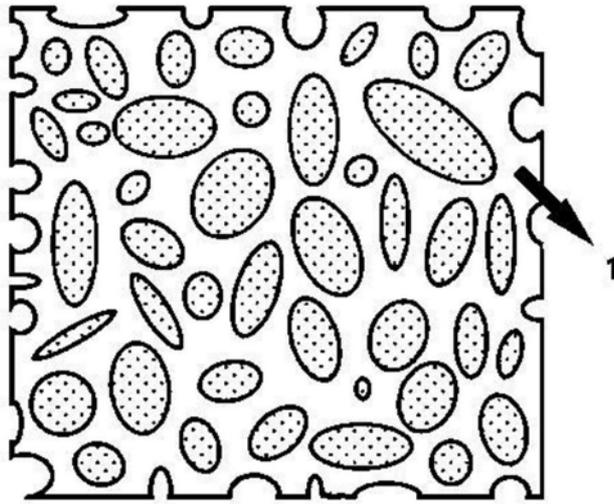


图1

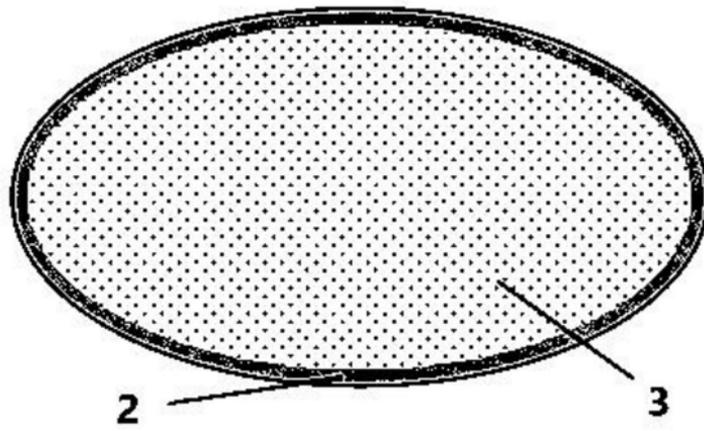


图2