(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102492398 B

(45)授权公告日 2013.12.18

(21)申请号 201110396432.5

(22)申请日 2011.12.02

(73)专利权人 天津科技大学

地址 300457 天津市滨海新区经济技术开发区十三大街 29 号

(72)发明人 邓天龙 高道林 郭亚飞 王士强 闫东军 余晓平

(74)专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限公司 12209

代理人 王来佳

(51)Int.Cl.

C09K 5/06(2006.01)

(56)对比文件

US 4637888 ,1987.01.20,

审查员 许庆蕾

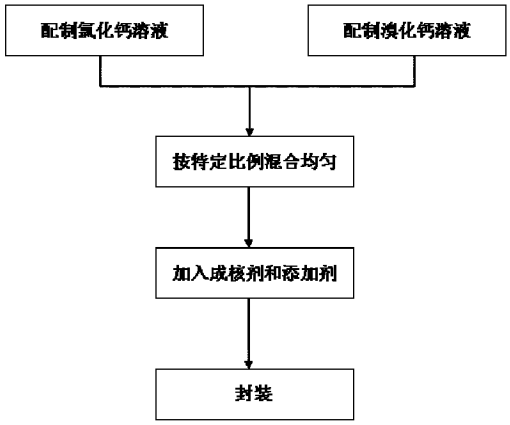
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高性能室温钙基组合物相变储能材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高性能室温钙基组合物相变材料的制备方法，包括以下步骤：(1) 将氯化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ： 6 溶解制成氯化钙溶液，放置在 30-40℃保温备用；(2) 将溴化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ： 6 溶解制成溴化钙溶液，放置在 30-40℃保温备用；(3) 将氯化钙溶液和溴化钙溶液按比例混合而形成混合溶液，并不断搅拌，使其充分混合均匀成流体状；(4) 加入成核剂和功能添加剂，将其灌入容器中进行封装。本发明制备的低温相变材料具有原料丰富，价格低廉，相变潜热 160 ～ 200J/g，相变温度在 17 ～ 28℃之间，经过反复试验验证其性能稳定，无相分离等优点，可广泛应用于建筑物节能、家装内饰采暖调温、太阳能利用、蔬菜棚节能环保等方面。



CN 102492398 B

1. 一种高性能室温钙基组合物相变储能材料的制备方法，其特征在于：制备方法的步骤是：

⑴将氯化钙或其水化物和水按摩尔比 1:6 溶解制成氯化钙溶液，放置在 30-40℃保温备用；

⑵将溴化钙或其水化物和水按摩尔比 1:6 溶解制成溴化钙溶液，放置在 30-40℃保温备用；

⑶将氯化钙溶液和溴化钙溶液按比例混合而形成混合溶液，并不断搅拌，使其充分混合均匀成流体状；

⑷加入成核剂和功能添加剂，将其灌入容器中进行封装；

所述步骤⑶中氯化钙溶液和溴化钙溶液的混合重量比例为 10：3；

所述成核剂是由 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$、$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$、$BaCl_2$ 和 $BaCO_3$ 中的任意一种或其中几种构成的组合物，其添加量为混合溶液的 2%；

所述功能添加剂为 KBr 和 / 或 KCl，其添加量为混合溶液的 3%。

一种高性能室温钙基组合物相变储能材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料领域，涉及相变储能材料，尤其是一种高性能室温钙基组合物相变储能材料的制备方法。

背景技术

[0002] 在能量转换和利用的过程中，常存在供求之间在时间和空间上不能有效匹配的矛盾，如在电力负荷因用电造成的峰谷差，太阳能、风能和海洋能供应的间歇性等，而通过热能存储技术的设计、实施，可以有效缓解或解决这种能量供求上得矛盾，其中相变材料是热能存储的核心材料。

[0003] 相变材料在其物相变化过程中可以吸收环境的热（冷）量，并在需要时向环境放出热（冷）量，从而达到控制环境温度的目的。在建筑节能领域，随着人们对居住环境的舒适度要求越来越高，建筑能耗大幅增高，造成能源消耗过快，用电量猛增。如果将相变材料应用于建筑材料中，利用相变材料的循环热能力，不但可以降低建筑能耗，而且还能提高建筑物的舒适度，改善对环境的负面影响，为建筑节能领域的发展开辟新路径。

[0004] 相变材料主要分为有机相变材料和无机相变材料。有机相变材料主要包括石蜡、醋酸和其他有机物，其相变材料性能稳定，相变温度范围广，放热过程几乎无过冷和相分离现象，但其缺点也十分明显，即相变潜热低，物质密度较小，由此造成有机相变储热材料单位体积储热量小；无机相变材料主要有结晶水合盐类、熔融盐类、金属或合金类等，其具有较大的熔解热和良好的导热性，其致命的缺点是易产生过冷和相分离，如能采用合适方法解决过冷和相分离问题，则无机相变材料将具有十分明显的优势，蓄热相关产业也因此能得到发展。

[0005] 目前，对于室温范围内的无机相变材料研究较少，熔点在 17 ～ 28℃之间的无机材料更少。在这一温度范围内的常见水合盐有六水硝酸锰 (25.8℃) 和四水氟化钾 (18.5℃)，但六水硝酸锰原料不便制备，而且价格较高；四水氟化钾昂贵且腐蚀性强，不合适做储能材料。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处，提供一种性能稳定、价格低廉、原料丰富、制备方便、相变潜热大、无毒、不易燃的高性能室温钙基组合物相变储能材料的制备方法。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

[0008] 一种高性能室温钙基组合物相变储能材料的制备方法，制备方法的步骤是：

[0009] (1) 将氯化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ： 6 溶解制成氯化钙溶液，放置在 30-40℃保温备用；

[0010] (2) 将溴化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ： 6 溶解制成溴化钙溶液，放置在 30-40℃保温备用；

[0011] (3) 将氯化钙溶液和溴化钙溶液按比例混合而形成混合溶液，并不断搅拌，使其充分混合均匀成流体状；

[0012] (4) 加入成核剂和功能添加剂，将其灌入容器中进行封装。

[0013] 而且，所述步骤 (3) 中氯化钙溶液和溴化钙溶液的混合重量比例为 10 ： 0 ～ 3。

[0014] 而且，所述成核剂是由 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$、$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$、$BaCl_2$ 和 $BaCO_3$ 中的任意一种或其中几种构成的组合物，其添加量为混合溶液的 2％。

[0015] 而且，所述功能添加剂为 KBr 和 / 或 KCl，其添加量为混合溶液的 3％。

[0016] 本发明的优点和积极效果是：

[0017] 1、本发明在制备过程时加入成核剂和其他功能添加剂，其中成核剂能有效防止无机相变蓄热材料组合物在进行相变过程时出现的过冷现象，而功能添加剂能显著提高钙基组合物相变蓄热材料的稳定性，相变潜热大 (160 ～ 200kJ/kg)，熔点 (17 ～ 28℃之间)，放热过程稳定，无相分离现象，重复性好，性能稳定，可长期使用，是室温范围内的性能良好的储能材料，具有广阔的应用前景。

[0018] 2、本发明添加剂种类少，所占含量比例小，避免了添加剂过多而互相影响的问题，保证了相变储能材料具有较好的稳定性。

[0019] 3、本发明具有 17 ～ 28℃的相变温度，过冷度小于 3℃，并且该组合物具有较高的相变潜热，可以达到 160 ～ 200J/g，具有优良的温度调节功能，同时具有极高的相变稳定性，可以用于建筑相变储能材料、太阳能蓄热、余热回收等。

[0020] 4、本发明原料来源丰富，无毒、无腐蚀，制备方法简单，生产便利，在熔融后成均匀的流体状态，易于封装。

附图说明：

[0021] 图 1 为本发明中制备方法的工艺流程图。

[0022] 具体实施方法

[0023] 以下结合附图和具体实施方法来进一步说明本发明。

[0024] 实施例 1：

[0025] 一种高性能室温钙基组合物相变储能材料的制备方法，步骤是：

[0026] (1) 取无水氯化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ： 6 溶解制成氯化钙溶液，取无水溴化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ： 6 溶解制成溴化钙溶液；

[0027] (2) 取步骤 (1) 中配制好的氯化钙溶液不加入溴化钙溶液，直接取出氯化钙溶液 20g；

[0028] (3) 向步骤 (2) 中试样分别加入 0.4g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$，不断搅拌使其混合均匀；

[0029] (4) 将步骤 (3) 所得盐水化合物灌入容器中进行封装。

[0030] 该实施的测试结果如表 1 所示，此组分的相变温度为 28℃。

[0031] 实施例 2：

[0032] (1) 取无水氯化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ： 6 溶解制成氯化钙溶液，取无水溴化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ： 6 溶解制成溴化钙溶液；

[0033] (2) 取步骤 (1) 中配制好的氯化钙溶液加入溴化钙溶液，配制成含 10％溴化钙溶液的盐水化合物 20g；

[0034] (3) 向步骤 (2) 中试样分别加入功能添加剂 0.4g KBr、0.2g KCl 使其性能更稳定，加入成核剂 0.2g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.2g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$，不断搅拌使其混合均匀；

[0035] (4) 将步骤 (3) 所得盐水化合物灌入容器中进行封装。

[0036] 该实施的测试结果如表 1 所示，此组分的相变温度为 24℃。

[0037] 实施例 3：

[0038] (1) 取无水氯化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ：6 溶解制成氯化钙溶液，取无水溴化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ：6 溶解制成溴化钙溶液；

[0039] (2) 取步骤 (1) 中配制好的氯化钙溶液加入溴化钙溶液，配制成含 20％溴化钙溶液的盐水化合物 20g；

[0040] (3) 向步骤 (2) 中试样分别加入功能添加剂 0.4g KBr、0.2g KCl 使其性能更稳定，加入成核剂 0.2g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.2g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$，不断搅拌使其混合均匀；

[0041] (4) 将步骤 (3) 所得盐水化合物灌入容器中进行封装。

[0042] 该实施的测试结果如表 1 所示，此组分的相变温度为 20℃。

[0043] 实施例 4：

[0044] (1) 取无水氯化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ：6 溶解制成氯化钙溶液，取无水溴化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ：6 溶解制成溴化钙溶液；

[0045] (2) 取步骤 (1) 中配制好的氯化钙溶液加入溴化钙溶液，配制成含 26％溴化钙溶液的盐水化合物 20g；

[0046] (3) 向步骤 (2) 中试样分别加入成核剂 0.2g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.2g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$，不断搅拌使其混合均匀；

[0047] (4) 将步骤 (3) 所得盐水化合物灌入容器中进行封装。

[0048] 该实施的测试结果如表 1 所示，此组分的相变温度为 18℃。

[0049] 实施例 :5：

[0050] (1) 取无水氯化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ：6 溶解制成氯化钙溶液，取无水溴化钙或其水化物和水按摩尔比 1 ：6 溶解制成溴化钙溶液；

[0051] (2) 取步骤 (1) 中配制好的氯化钙溶液加入溴化钙溶液，配制成含 30％溴化钙溶液的盐水化合物 20g；

[0052] (3) 向步骤 (2) 中试样分别加入成核剂 0.2g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.2g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$，不断搅拌使其混合均匀；

[0053] (4) 将步骤 (3) 所得盐水化合物灌入容器中进行封装。

[0054] 该实施的测试结果如表 1 所示，此组分的相变温度为 17℃。

[0055] 表 1

[0056]

溴化钙改性剂含量，/(％)	材料相变温度，/℃
0	28
6.5	24

13.0	20
16.9	18
19.5	17

[0057] 综上所述，本发明的钙基组合物相变蓄热材料的制备方法，在制备过程中加入成核剂可以有效地防止无机相变蓄热材料组合物在进行相变过程时出现的过冷现象，而功能添加剂具有明显的改变相变稳定性的作用。其中随着溴化钙溶液加入量的增加，相变温度有显著下降的趋势。

[0058] 以上显示和描述了本发明的制备方法、主要特征和本发明的优点。应当理解的是，对于本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

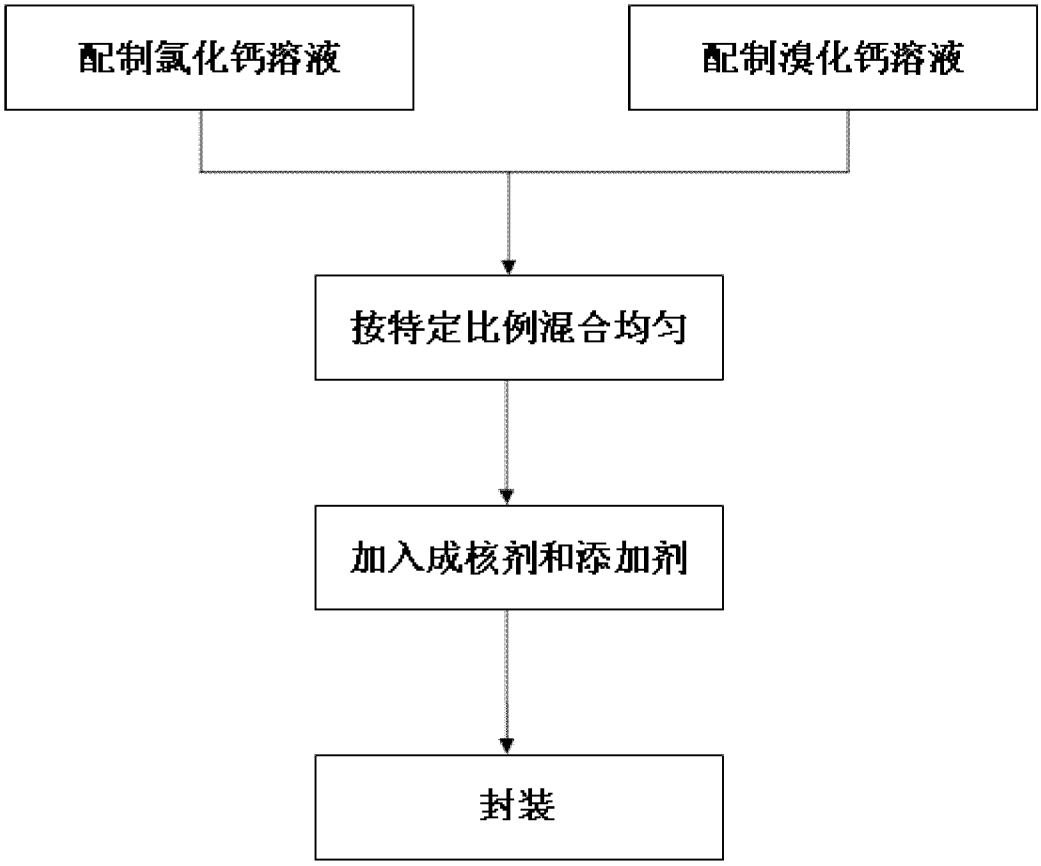


图 1