

形态可重塑的低温蓄冷相变胶囊

于得海¹, 董昊轩², 何志祝³
(中国农业大学工学院车辆与工程系, 北京 100083)
(Tel:010-62736912, Email: zzhe@cau.edu.cn)

摘要: 本文提出一种新型低温蓄冷相变胶囊技术, 可实现相变胶囊结构形态大尺度重塑, 并解决了传统相变胶囊因热胀冷缩导致封装材料的破裂难题。通过以石蜡球为模板制备了含镓铟液态金属液滴的硅橡胶复合弹性球膜, 并灌注乙二醇水溶液作为相变蓄冷材料。实验研究表明, 填充在硅橡胶中室温液态金属微纳液滴具有较大过冷度, 其冻结行为可发生在 -73°C , 增强了硅橡胶耐低温性能; 同时液态金属添加显著提升了硅橡胶热导率(提升幅度可达6倍)和可拉伸性能(拉伸率高达550%)。胶囊相变传热及形态重塑实验研究表明, 相变胶囊在多种形态之间可重复转换并具有优异的蓄冷性能。本文报道的形态可重塑低温相变胶囊有望在食品冷藏、药品运输及低温蓄冷等应用领域具有潜在的应用价值。

关键词: 相变胶囊、液态金属、低温蓄冷、弹性材料

Shape Remodeled PCM Capsule for Cold Storage

De-Hai Yu, Hao-Xuan Dong, Zhi-Zhu He
(Department of Vehicle Engineering, College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083)

Abstract This paper proposed a novel PCM (phase change material) capsule for cold storage, which could be remodeled for complex shape design and used to eliminate thermal stress induced by the solid-liquid phase transition. Ethylene glycol water solution is considered as PCM and encapsulated with liquid metal (LM) based silicon rubber through shell mold casting with intermediate medium of paraffin wax. The solidification of LM-silicon has large degree of super-cooling and happens at -73°C . Liquid metal has important impact on the thermal conductivity of rubber (increasing with 6 times higher) and elastic property (stretch rate about 550%). The heat transfer and shape remodeling are both investigated and demonstrated. Shape remodeled PCM capsule reported here may be very useful for food and drug cold chain, and cold storage.

Keywords PCM capsule, Liquid metal, Cold storage, Elastic material

0 前言

基于物质的固液两相转变实现吸热或放热是一种被动式温控、蓄冷及蓄热技术, 已被广泛应用于生活及工业生产中, 如电子设备热管理、太阳能利用、建筑节能、食品保藏及药品运输、生物医学等领域^[1-3]。由于相变材料的储能密度是同体积显热储能物质的十多倍^[4], 因此具有较高的能量吸收能力; 同时由于相变材料的相变点恒定及可重复特性, 可作为特定温度下的冷量或者热量的存储, 也可作为抑制电子器件工作器件温度过高的一种有效的温控手段^[2-5]。

相变材料储能或作为热管理的形式较为灵活, 其中相变胶囊是一种被广泛采用的储能形式^[4-8], 可分为相变微胶囊(尺寸小于1mm)和大尺寸相变胶囊(尺寸大于10mm)。相变胶囊可以与流体介质进行充分换热, 显著提升了换热效果, 这对提高蓄冷或蓄热效率具有至关重要的意义。传统的大尺寸相变胶囊所采用的密封外壳材料多为弹性性能较差的不锈钢, 但由于相变材料固液转变体积变化较大(如冰水差异达10%), 从而在相变过程中产生较大热应力, 容易造成相变材料泄露。因此, 一般相变胶囊对灌注比例有

*基金项目: 国家自然科学基金 No. 51476181。

作者简介: #对本文贡献等同; 于得海, (1994-), 男, 硕士研究生, 从事相变材料制备及应用等研究; 董昊轩, (1997-), 男, 本科生, 车辆工程专业。

严格要求，使得胶囊内存在一定空腔，从而削减了其单位储能密度^[10]。另外，传统的相变胶囊形态一旦确定就很难被改变，限制了其应用场景。

本文提出一种新型低温相变胶囊技术，解决了传统相变胶囊因热胀冷缩导致封装材料的破裂难题。通过制备具有耐低温的液态金属硅橡胶复合密封材料，并通过球壳铸模技术实现了弹性相变胶囊的制备。进一步的，我们对复合密封材料热物性及力学特性，以及低温相变蓄冷和形态可重塑性进行了系统研究。

1 低温蓄冷相变胶囊制备

图 1 展示了形态可重塑相变蓄冷胶囊整个制备过程。首先石蜡被加热到 60°C（所选择的石蜡熔点为 55°C）得到液体石蜡，并灌注到两个塑料半球形成的球壳中（内径为 33mm），待冷却后制备成石蜡球（见图 1-A）。采用 Ecoflex00-30 作为硅橡胶，其由 A 和 B 两种组分按照体积 1:1 机械混合。液态金属采用无毒且生物相容性较好的镓铟共晶合金（熔点为 15.7°C）。将镓铟共晶合金和硅橡胶按照一定比例超声搅拌，超声 30 分钟（见图 1-C），使得液态金属以微纳尺寸均匀分布在硅橡胶体，并抽真空 30 分钟排除气泡。采用内径为 37mm 的塑料球壳为模具，将制备好的石蜡球置于中心，同时灌注液态金属硅橡胶复合物（见图 1-B），将其放置在真空干燥箱内加热到 50°C 并持续 3 个小时，使液态金属硅橡胶复合物固化成膜。进一步的，将其加热到 60°C 并将其中液态石蜡抽出，从而形成带有空腔的弹性球膜（见图 1-E），同时灌注乙二醇水溶液（见图 1-D）作为相变蓄冷材料，并将其灌注口用液态金属硅橡胶复合物密封，最终制备成弹性相变胶囊（见图 1-F）。

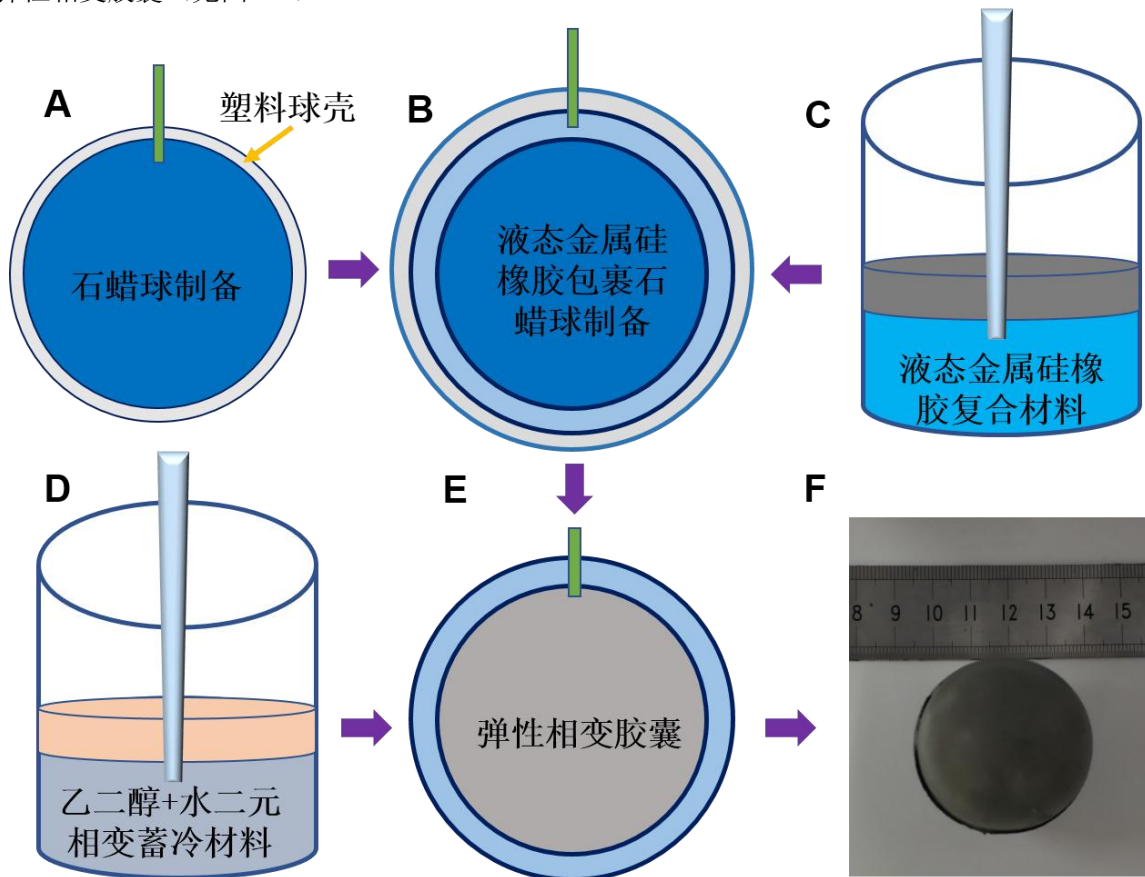


图 1 低温相变胶囊制备流程示意图：（A）塑料球壳中灌注石蜡待冷却后形成石蜡球；（B）将石蜡球置于塑料球壳中并灌注液态金属硅橡胶复合材料待固化后形成弹性球膜；（C）镓铟液态金属与硅橡胶进行超声混合形成复合材料；（D）水和乙二醇进行混合形成相变蓄冷材料；（E）在步骤（B）中将石蜡加热后抽出并灌注有相变蓄冷材料，再将灌注口密封；（F）制备成的低温相变胶囊实物图。

值得指出的是，本文所采用相变蓄冷材料并不局限于乙二醇水溶液，还可用盐水混合物或有机类等其

*基金项目：国家自然科学基金 No. 51476181。

作者简介：*对本文贡献等同；于得海，（1994- ），男，硕士研究生，从事相变材料制备及应用等研究；董昊轩，（1997- ），男，本科生，车辆工程专业。

它相变材料，可依据具体应用需求而选择。另外，相变胶囊尺寸也可以通过空心球模具尺寸选择来确定，而空心球壳可通过 CAD 设计和 3D 打印机进行快速制作。本文制备出的相变胶囊外径为 37mm，内径为 33mm，弹性膜厚度为 2mm。在制备过程中，为保证石蜡球能位于球中心使得后续形成的球膜厚度保持均匀一致性，可在球壳底部固化一定厚度的硅橡胶以便固定石蜡球位置。

2 胶囊各组分的物性及力学特性研究

采用 DSC（差式扫描量热仪，耐驰 DSC-200 F3）对乙二醇水溶液以及液态金属硅橡胶复合物进行测试，降温速率均为 10°C/min，结果呈现在图 2 中。图 2-A 展示了不同乙二醇质量浓度下水溶液 DSC 测量结果。由图可知，随着乙二醇浓度增加，熔化温度下降，同时其熔化潜热也呈现下降趋势。所测的去离子水熔点为 0°C，熔化焓为 330 MJ/kg 与标准值（335 MJ/kg）一致。含 10%，20%，30% 及 40% 乙二醇水溶液的熔化起始点分别为 -7.5°C，-15.6°C，-23°C 及 -32.6°C，相对应的熔化焓分别为 251 MJ/kg，168 MJ/kg，132 MJ/kg 和 56 MJ/kg。另外，我们发现乙二醇水溶液具有较大的过冷度，这对于恒温蓄冷不利，可通过添加纳米材料来增加成核概率，从而减少冻结过冷度。

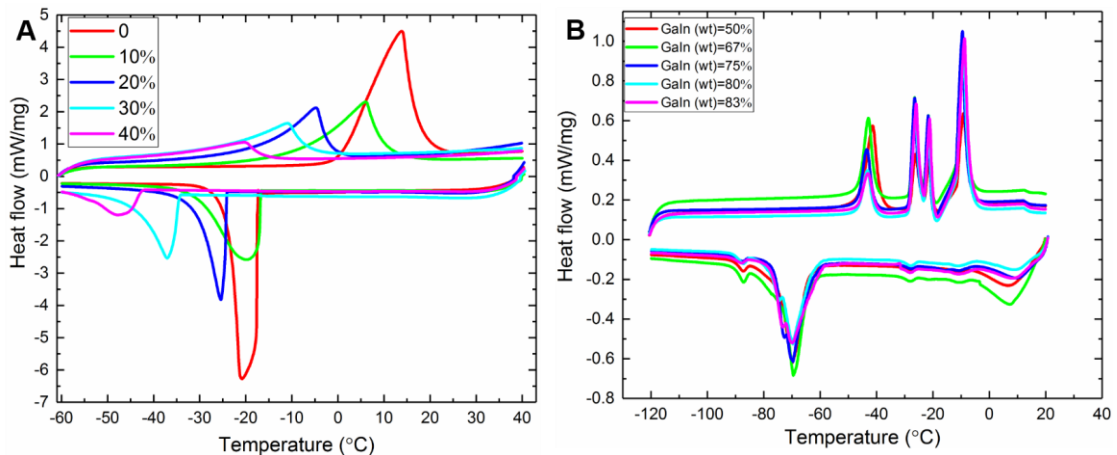


图 2 (A) 不同乙二醇质量浓度情况下 DSC 测量结果；(B) 不同镓铜共晶液态金属含量下的硅橡胶 DSC 测量结果

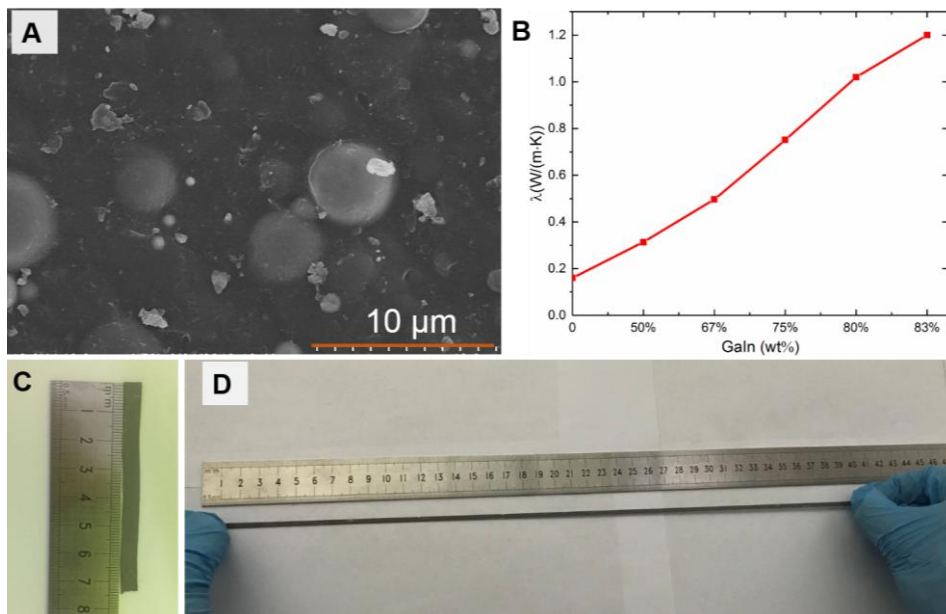


图 3 (A) 液态金属硅橡胶微观 SEM 图；(B) 液态金属硅橡胶热导率随着液态金属含量变化趋势；(C) 液态金属硅橡胶膜未拉伸状态下长度及拉伸后达到的最大长度 (D)

镓铜共晶液态金属熔点为 15.7°C，然而图 2-B 表明无论是冻结还是熔化过程，相变点附近无明显放

*基金项目：国家自然科学基金 No. 51476181。

作者简介：[#]对本文贡献等同；于得海，（1994- ），男，硕士研究生，从事相变材料制备及应用等研究；董昊轩，（1997- ），男，本科生，车辆工程专业。

热和吸热峰。在冻结过程中，不同比例含量的液态金属硅橡胶冻结放热峰均集中在 -73°C 左右，其过冷度高达 88.7°C 。而在熔化吸热过程中，主要有4个吸热峰，分别位于 -42.2°C 、 -29.6°C 、 -21.3°C 和 -10.2°C 附近，这和文献^[11]报道的金属镓的四种晶态 $\alpha\text{-Ga}$ 、 $\beta\text{-Ga}$ 、 $\delta\text{-Ga}$ 及 $\gamma\text{-Ga}$ 熔化温度范围吻合。这些有别于镓锡共晶液态金属体相的特殊冻结与熔化行为，是因为液态金属液滴以维纳尺寸存在，冻结行为发生了改变从而形成不同晶体结构的固体。较大的过冷度使得液态金属在低温($>-73^{\circ}\text{C}$)仍然可以保持液体状态，这有助于增强弹性膜的抗冻性能。

为了验证硅橡胶膜中液态金属液滴尺寸大小，我们采用SEM（扫描电子显微镜，Hitachi S-4800）对其微观结构进行观察，结果如图3-A所示。由图可知，镓锡液态金属液滴最大直径小于 $4\ \mu\text{m}$ 。在液态金属与液体硅橡胶超声混合过程中，我们可以通过调整超声功率和混合时间来控制液态金属液滴尺寸。Ecoflex00-30硅橡胶具有较低的热导率($0.18\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)，小于去离子水热导率($0.6\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)，因此会影响相变胶囊传热性能，而液态金属的增加有效提升了其传热性能。通过Hot Disk (TPS2500s)热导率测试仪器对不同液态金属含量的硅橡胶热导率进行了测试，结果如图3-B所示。当液态金属质量含量达83%，复合物热导率提升到 $1.2\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ，提升幅度达6倍。而添加了液态金属硅橡胶的可拉伸性能也得到提升，图3-C展示了长度为7.3cm的复合弹性膜，经拉伸后可达40cm，拉伸率高达550%。值得指出的是，我们将该复合膜置于冰箱冷冻室(-20°C)，在该低温下其拉伸性能没有明改变。同时，重复拉伸50次后，拉伸长度变化率不足5%，具有较高的可重复特性。

3 低温相变胶囊蓄冷性能及可变形特性研究

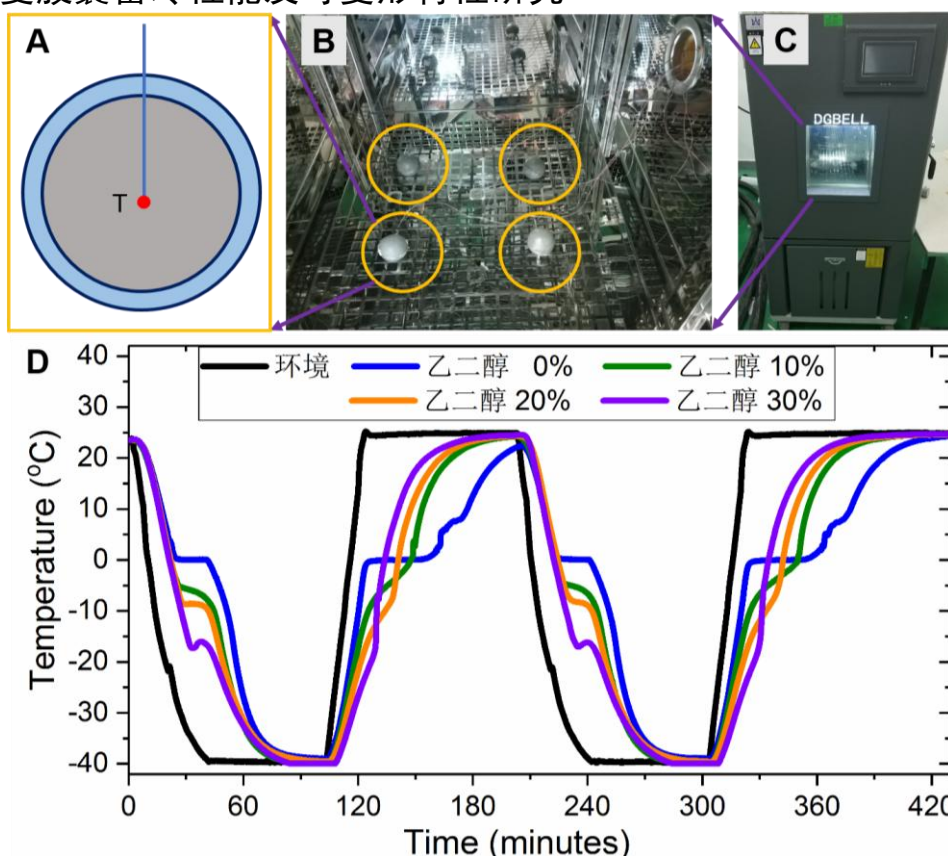


图4 相变胶囊相变特性循环测试：(A) 测温点位于相变胶囊中心处的示意图；(B) 4个相变胶囊均匀布置在高低温试验箱内图片；(C) 高低温试验箱外观图片；(D) 4个含不同乙二醇比例的水溶液相变胶囊中心温度变化趋势。

为了验证相变胶囊的蓄冷性能，我们制备了4个相变胶囊，所对应的乙二醇质量含量分别为0%、10%、20%和30%，硅橡胶中液态金属含量均为75%。将其放置在高低温试验箱（型号为BTH-225C）内进行降温 and 升温试验（见图4-B和4-C），温度变化区间在 -40°C 到 25°C 之间。通过监测相变胶囊内部中心点温度（见图4-A）研究其恒温和蓄冷特性。图4-D展示了相变胶囊中心温度变化趋势。由图可知，在两次降温-升温循环试验中，相变胶囊中心点温度变化趋势保持一致，验证了实验的可重复性。从4个相变胶囊

*基金项目：国家自然科学基金 No. 51476181。

作者简介：[#]对本文贡献等同；于得海，(1994-)，男，硕士研究生，从事相变材料制备及应用等研究；董昊轩，(1997-)，男，本科生，车辆工程专业。

测试结果可以发现，乙二醇含量的增加，所形成的温度平台会降低，但平台宽度也会减小，这与图 2-A 中 DSC 测试结果相吻合。温度平台持续时间越长，说明相变材料的相变潜热越大，蓄冷能力越强，同时对于特定温度控制效果就会越明显。需要特别指出的是，乙二醇水溶液低温相变材料在固液转变过程中由于两相密度差异会导致体积剧烈变化，可达 10%（比如去离子水），而本文采用的液态金属硅橡胶弹性膜可通过自身收缩和膨胀有效的将体积变化所导致的应力进行释放，避免了封装膜的破裂。

为了验证相变胶囊形态可重塑性能，我们将含去离子水的相变胶囊在室温下重塑成各种形态，对其进行降温（-20°C）使其冻结成固态，再恢复到室温。图 5A-D 展示了不同固态下的相变胶囊形态，而这些形态均可在室温环境中恢复到球形原态。进一步的，我们对相变胶囊能否抵抗极端温度（液氮温度-196°C）冲击进行了验证。图 5-E 展示了相变胶囊直接浸泡在液氮中进行冷却过程，并再次复温到室温温度（图 5-F）。图 5-G 记录了该过程中相变胶囊中心点温度变化。实验结果表明，相变胶囊具有优异的抵抗深低温冲击性能。

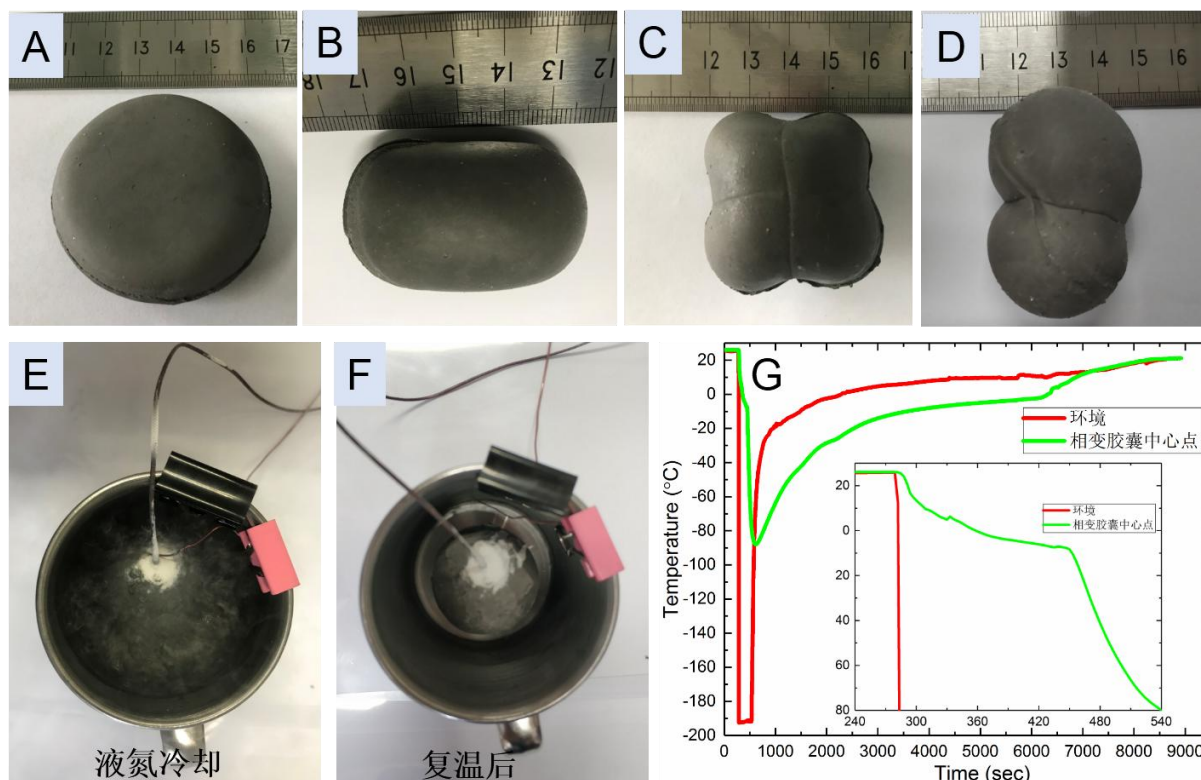


图 5 球形相变胶囊重塑成不同形状结构：(A) 圆饼型；(B) 圆柱形；(C) 瓣状；(D) 葫芦状；相变胶囊经液氮温度冷却冲击过程：(E) 液氮冷却过程中；(F) 复温后恢复原状；(G) 相变胶囊中心点温度变化。

4 结论

总而言之，本文提出一种形态可重塑的低温蓄冷相变胶囊技术。通过镓铟液态金属合金与硅橡胶进行混合，一方面提升了其热导率和拉伸性能，同时增强了其抗低温性能。通过热物性和力学测试，我们发现液态金属弹性硅橡胶中液态金属液滴存在相变过程多样特性，这对于制备耐低温弹性膜具有重要的启示意义。进一步的，本文对低温相变胶囊蓄冷和形态重塑性能进行了测试和验证。本文报道的新型低温相变胶囊有望在食品冷藏、药品运输及低温蓄冷等应用领域发挥重要作用。

参考文献

- [1] H. Akeiber, P. Nejat, M.Z. Abd Majid, M.A. Wahid, F. Jomehzadeh, I.Z. Famileh, J.K. Calautit, B. Hughes, S.A. Zaki, A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016 (60):1470-1497.
- [2] M. Amin, N. Putra, E.A. Kosasih, E. Prawiro, R.A. Luanto, T.M.I. Mahlia, Thermal properties of beeswax/graphene phase change material as energy storage for building applications, *Applied Thermal Engineering*, 2017 (112): 273-280.

*基金项目：国家自然科学基金 No. 51476181。

作者简介：*对本文贡献等同；于得海，（1994- ），男，硕士研究生，从事相变材料制备及应用等研究；董昊轩，（1997- ），男，本科生，车辆工程专业。

- [3] 陶文博, 谢如鹤. 有机相变蓄冷材料的研究进展. 制冷学报, 2016(1):52-59.
- [4] 杨天润, 孙锲, WENNERSTEN Ronald,等. 相变蓄冷材料的研究进展.工程热物理学报, 2018(3):567-573.
- [5] H.S. Ge, H.Y. Li, S.F. Mei, J. Liu, Low melting point liquid metal as a new class of phase change material: An emerging frontier in energy area, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013(21):331-346.
- [6] Z. Khan, Z. Khan, A. Ghafoor, A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage system within the context of materials, thermal stability and compatibility, Energy Conversion and Management, 2016 (115): 132-158.
- [7] P.Z. Lv, C.Z. Liu, Z.H. Rao, Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017(68):707-726.
- [8] 王晓霖, 翟晓强, 王聪, 等. 空调相变蓄冷技术的研究进展. 建筑科学, 2013(29):98-106.
- [9] 李晓燕, 马最良. 空调蓄冷材料及蓄冷球内非固定融化问题的研究.太阳能学报, 2007(28):892-896.
- [10] P. Chandrasekaran, M. Cheralathan, R.Velraj. Influence of the size of spherical capsule on solidification characteristics of DI (deionized water) water for a cool thermal energy storage system—An experimental study. Energy, 2015(90): 807-813.
- [11] H. Hao, M.C. Xiao, G. T. Fei, *et al.* Melting behavior of confined Ga particles studied by internal friction. Physics Letters A, 2007(369):107-111.

*基金项目：国家自然科学基金 No. 51476181。

作者简介：[#]对本文贡献等同；于得海，（1994- ），男，硕士研究生，从事相变材料制备及应用等研究；董昊轩，（1997- ），男，本科生，车辆工程专业。