



阻燃型生物质基复合相变材料的制备 及其热性能研究



汇报人：李超恩 副教授

单位：宁波工程学院

2026.8.29

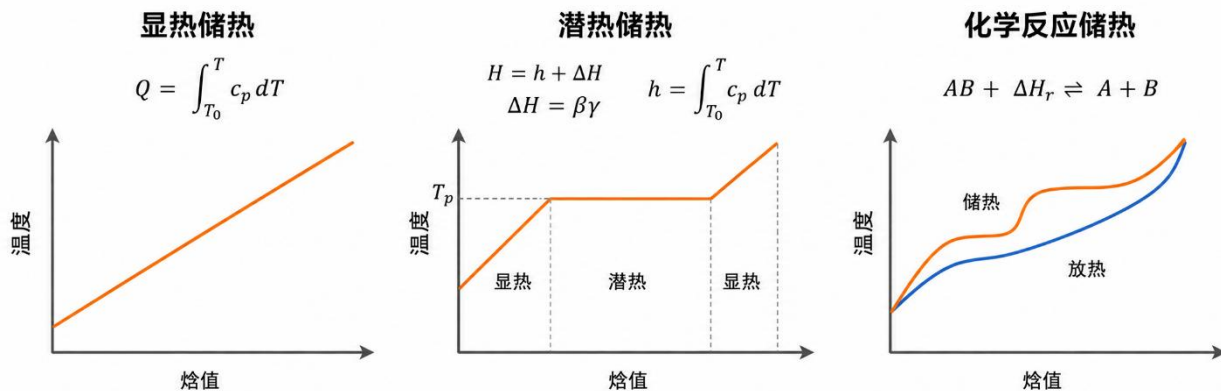
目录

- 1 研究背景
- 2 有机相变材料的阻燃策略
- 3 生物质基复合相变材料的制备与热性能研究
- 4 生物质基阻燃型CPCM的应用
- 5 结论与展望

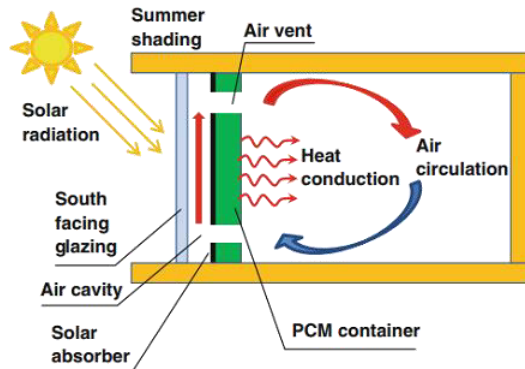
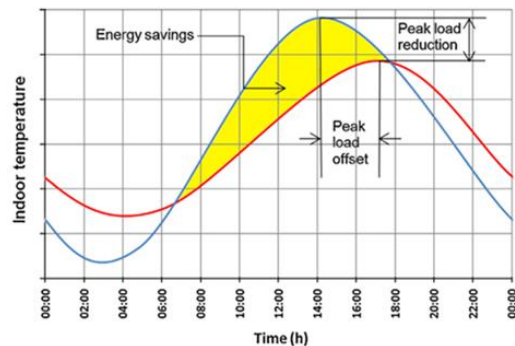
➤ 《中国城乡建设领域碳排放研究报告（2025）》：2024年全国民用建筑运行碳排放**24.7亿tCO₂**，占全国碳排放的**22.1%**；建筑全过程能耗约占全国能源消费总量**45%**、碳排放占比**50.6%**，存量建筑中近**40%**为非节能建筑，建筑节能需求紧迫。

➤ 2024年3月，国务院办公厅转发《加快推动建筑领域节能降碳工作方案》（国办函〔2024〕20号），部署**12项**重点任务；我国承诺**2030**年前实现碳达峰、**2060**年前实现碳中和，为近零能耗建筑与相变储能材料提出更高发展要求。

➤ 相变材料，在相态转变过程中，**温度保持恒定**，同时**吸收或释放大量热量**的一种潜热储热材料。

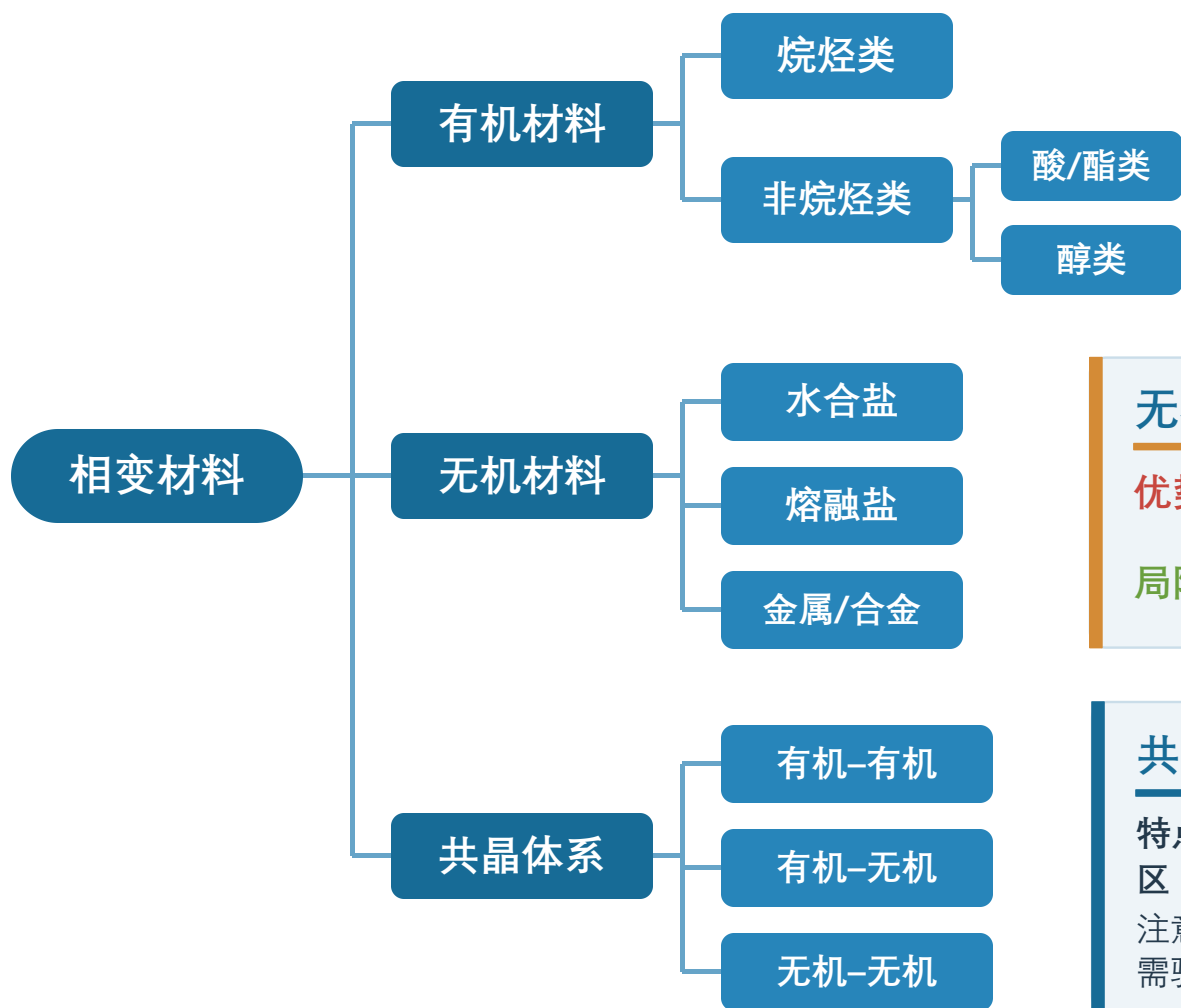


➤ **相变材料**的封装技术日益成熟，为相变围护结构的研发和运用奠定了基础。



2051至2100年间，
全球达到碳中和
《巴黎协定》





有机相变材料

优势 多数体系稳定，过冷与相分离倾向较小，腐蚀性低

局限 导热率偏低；材料易燃

无机相变材料

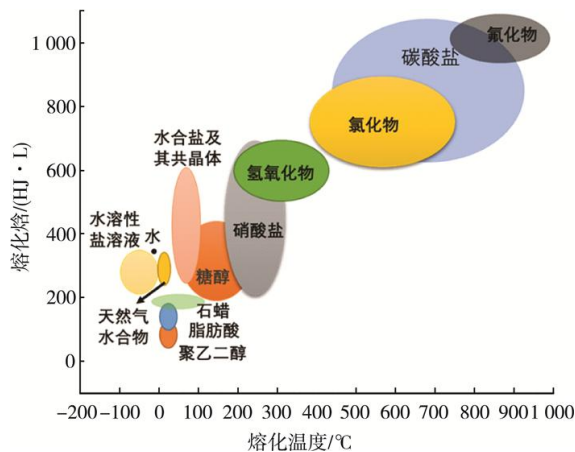
优势 部分体系储热密度与导热能力较高，温域覆盖广

局限 水合盐可能过冷/相分离；部分盐体系存在腐蚀

共晶体系

特点 | 配比可调，匹配温区

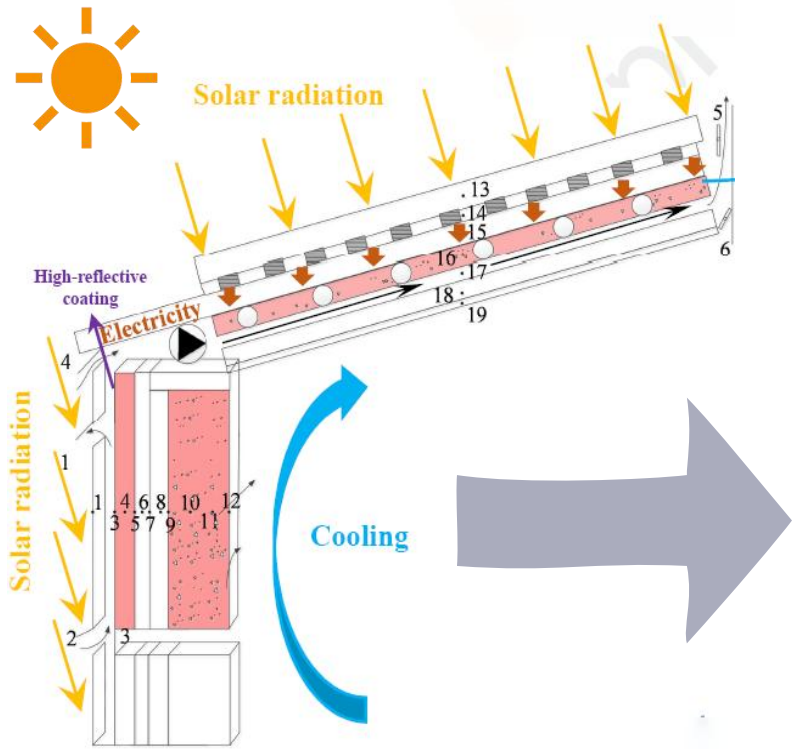
注意 | 相容性与长期稳定性需验证



选材逻辑：温区匹配 → 储热密度 → 导热性 → 循环稳定性 → 安全与腐蚀风险

1 问题的提出

现状和不足



墙体



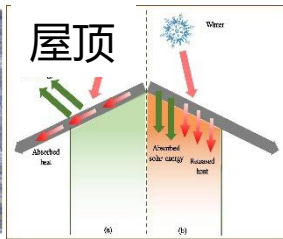
墙板



地板



屋顶



材料级



相变材料的
泄露问题

构件级

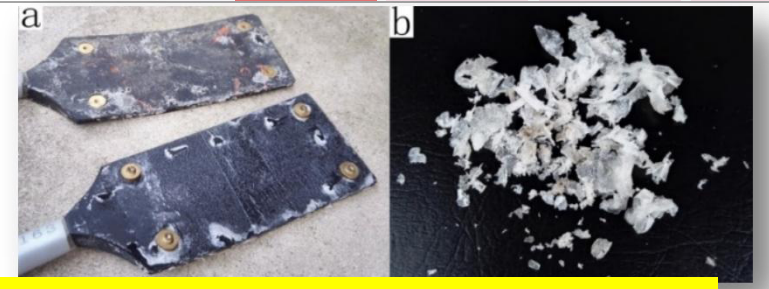


相变围护构件的
热物性测量问题

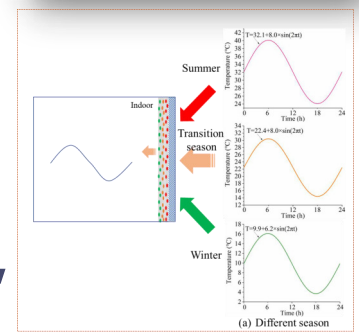
系统级



相变围护结构的
“广义季节适应性问题”



易燃 (纯有机PCM LOI 仅约 17-19%,
遇火极易燃烧)



“广义季节适应性问题” 定义：指相变围护构建无法适应于复杂的气候条件，往往出现季节适应性问题。同时，不同的相变温度、相变构件的布置位置以及建筑物地理位置均会对PCM的使用效率产生影响。

策略比较

多孔基体

- 优 | 工艺简便、成本可控，可强化导热
- 限 | 部分骨架较脆；受压后存在渗漏风险

胶囊封装

- 优 | 包封完整，适于规模化加工
- 限 | 壳层降低储热密度；循环或挤压可能破损

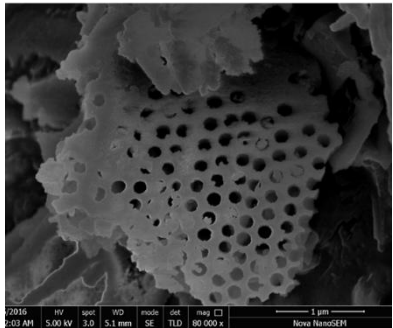
聚合物基体

- 优 | 形稳性与抗变形能力较好
- 限 | 导热率低；基体占比会降低储热容量

多孔基体负载

多孔碳材料 | 金属泡沫

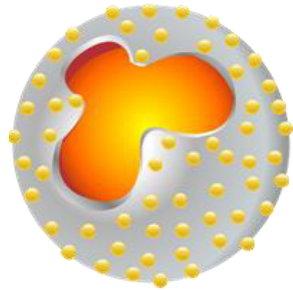
毛细作用与孔道限域固定相变材料；
互联骨架可辅助传热。



宏观 / 微观胶囊

相变芯材 + 保护壳层

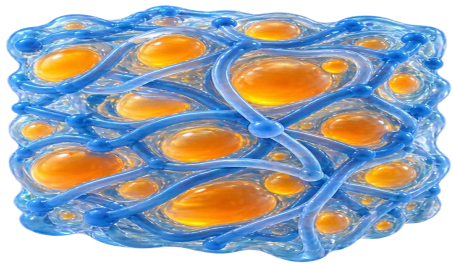
壳层隔离芯材，限制熔融相迁移并抑制泄漏。



聚合物网络限域

高聚物复合 | 交联网络

链缠结或三维交联网络约束相变材料流动。



选择逻辑：储热密度、传热效率、力学稳定性与加工成本协同权衡

2 有机相变材料的阻燃策略

提升有机PCM阻燃性的三大路线

1 直接添加FRs

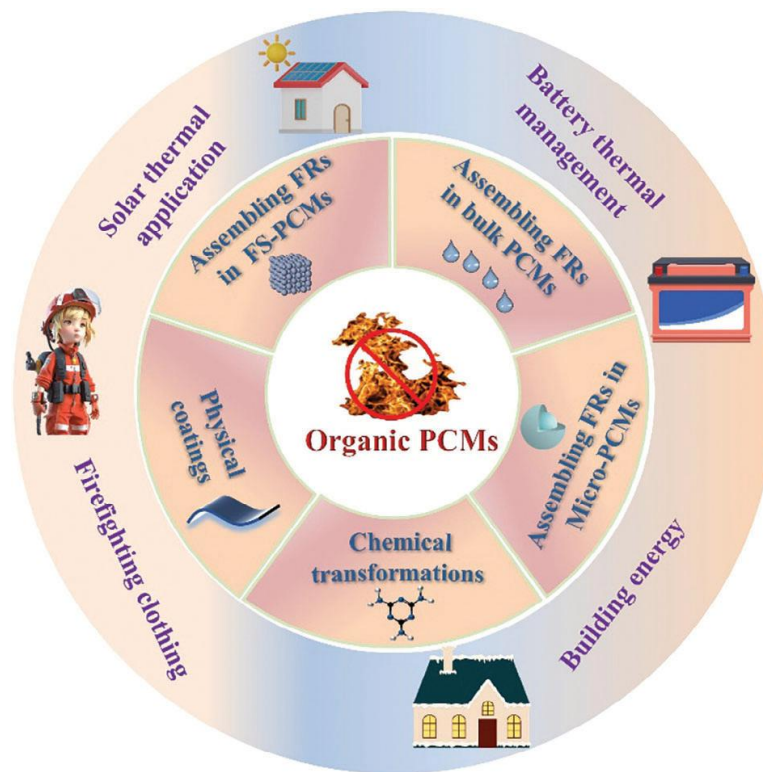
按载体形态细分为：本体PCM直接掺混、定形复合PCM (FS-PCMs, 多孔骨架吸附)、微胶囊PCM (Micro-PCMs, 壳层封装) 三条路径

2 物理涂层

在复合PCM表面构筑含FRs涂层，低温物理屏障、高温膨胀成炭，不牺牲潜热

3 化学转化

通过共价键将阻燃片段接入PCM分子，实现本征阻燃，耐久但工艺复杂



有机PCM阻燃改进方法与应用场景总览

燃烧性能常用表征方法

1 LOI 极限氧指数

维持材料持续燃烧所需的最低氧浓度 (ISO 4589)
分级: <22% 易燃 | 22-27% 可燃 | >27% 难燃
简单直观, 最常用的分级指标

2 UL-94 垂直/水平燃烧

50W 火焰两次点燃各10 s, 考察自熄能力与熔滴
垂直分级: V-2 → V-1 → V-0 (10 s内自熄)
工程应用最认可的等级证书

3 锥形量热 CONE

模拟真实火灾环境 (ISO 5660), 氧消耗法测热释放
参数: HRR / pHRR / THR / TTI / TSR / 质量损失
实验室最理想手段, pHRR为核心指标

4 MCC 微型量热

微量样品快速测试 (惰性/氧化两种模式)
参数: 热释放能力 η_c 、比热释放 h_c 、火灾增长能力FGC
样品量少、速度快, 适合初筛

2 机相变材料的阻燃策略

现状和不足

添加型阻燃剂的分类

膨胀型阻燃剂 IFR

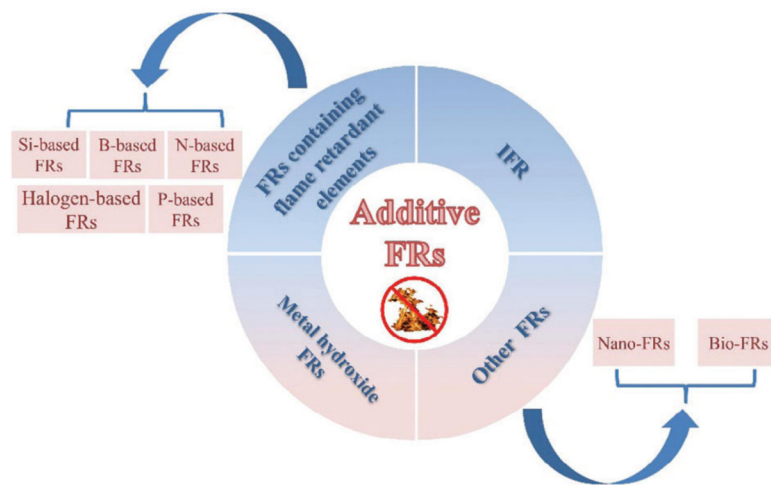
- **三源协同：** 酸源（APP/聚磷酸铵）+ 碳源（PER等富碳多元醇）+ 气源（MA/尿素）
- **机理：** 受热酯化脱水成炭 + 气源发泡 → 形成稳定多孔膨胀炭层屏障
- **特点：** 抗熔滴、低烟低毒、高效；物理型以可膨胀石墨EG为代表

金属氢氧化物

- **代表：** $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、层状双金属氢氧化物LDHs
- **机理：** 受热分解释放 H_2O 蒸气，吸热降温 + 稀释可燃气体与 O_2 ；LDHs分解产物金属氧化物隔氧
- **特点：** 安全环保无毒，但需高添加量（影响力学），常与其他FRs复配

新型阻燃剂

- **纳米FRs：** MXene、黑磷（BP）纳米片等，1–100 nm 尺寸效应 → 低添加量即高效，兼具增强力学/导热
- **生物基FRs：** 植酸、壳聚糖、木质素衍生体系，绿色可降解
- **挑战：** 生物基制备成本高、产率低，应用性能研究不足



添加型阻燃剂的分类

阻燃机理

- **气相机理：** 捕获 $H\cdot$ / $HO\cdot$ 自由基中断链式反应；释放不燃气体稀释 O_2
- **凝聚相机理：** 促进成炭 / 形成玻璃态覆盖层，隔绝热与氧
- **吸热降温：** 分解释放结晶水等，降低基材表面温度

生物质炭并非单纯吸附填料，而是兼具“孔限域—结构支撑—界面成核—资源循环”的多功能载体

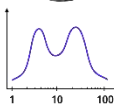
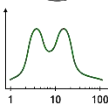
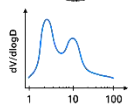
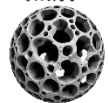
从废弃物到功能载体



稻壳 / 木屑等农林废弃物



热解



微孔为主 介孔为主 大孔为主

分级多孔生物质炭

分级孔道限域与界面作用

介孔：毛细力 / 表面张力

大孔：提供储存空间



表面基团：润湿 / 物理吸附

碳骨架：抑制迁移与泄漏

1 资源可持续

原料来源广、成本可控
农林废弃物高值利用
孔结构与表面性质可调

2 分级孔道限域

微/介/大孔协同储存
毛细力与界面作用吸附
抑制熔融迁移与泄漏

3 相容与成核

物理复合保留PCM本征
孔壁提供异相成核位点
兼顾潜热与热响应

4 骨架支撑与协同

可构筑多孔碳骨架
增强形态稳定性
与导热/阻燃组分协同

选择逻辑

生物质炭 | 承载 / 定型

+

EG / 石墨烯 | 构建导热通路

+

MPP / 涂层 | 阻燃防护

➔

协同补足导热与阻燃短板

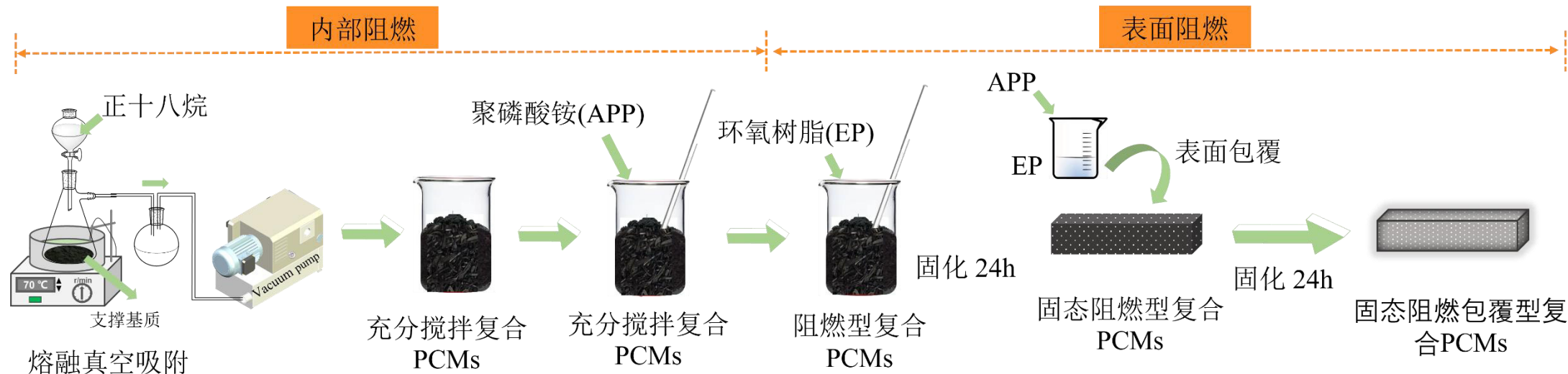
3 生物质基复合相变材料的制备

1. 复合相变材料的制备过程:

(a) 生物质基(RHC)多孔骨架的制备过程



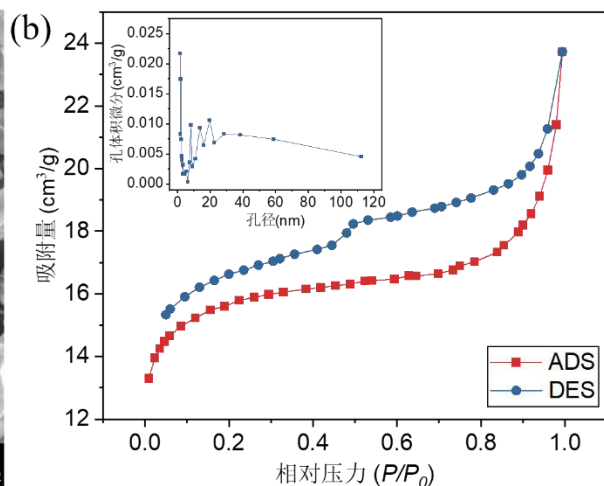
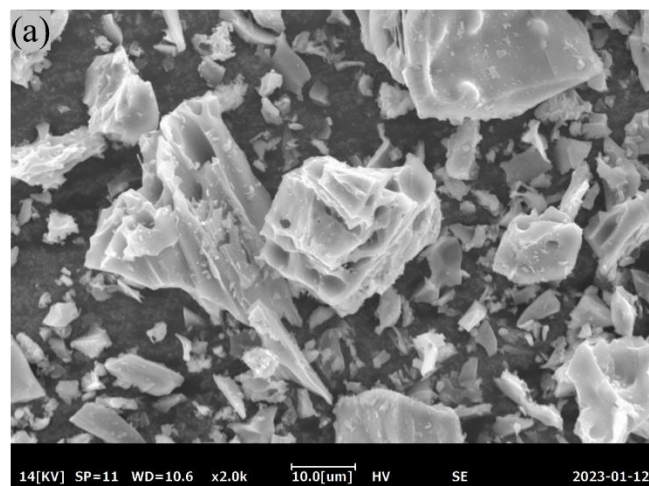
(b) 生物炭负载阻燃型复合相变材料



小结

氮气保护下热解稻壳制得RHC, 再经真空熔融浸渍负载正十八烷并引入EG、APP和EP, 最终获得经泄漏测试筛选的阻燃复合相变材料。

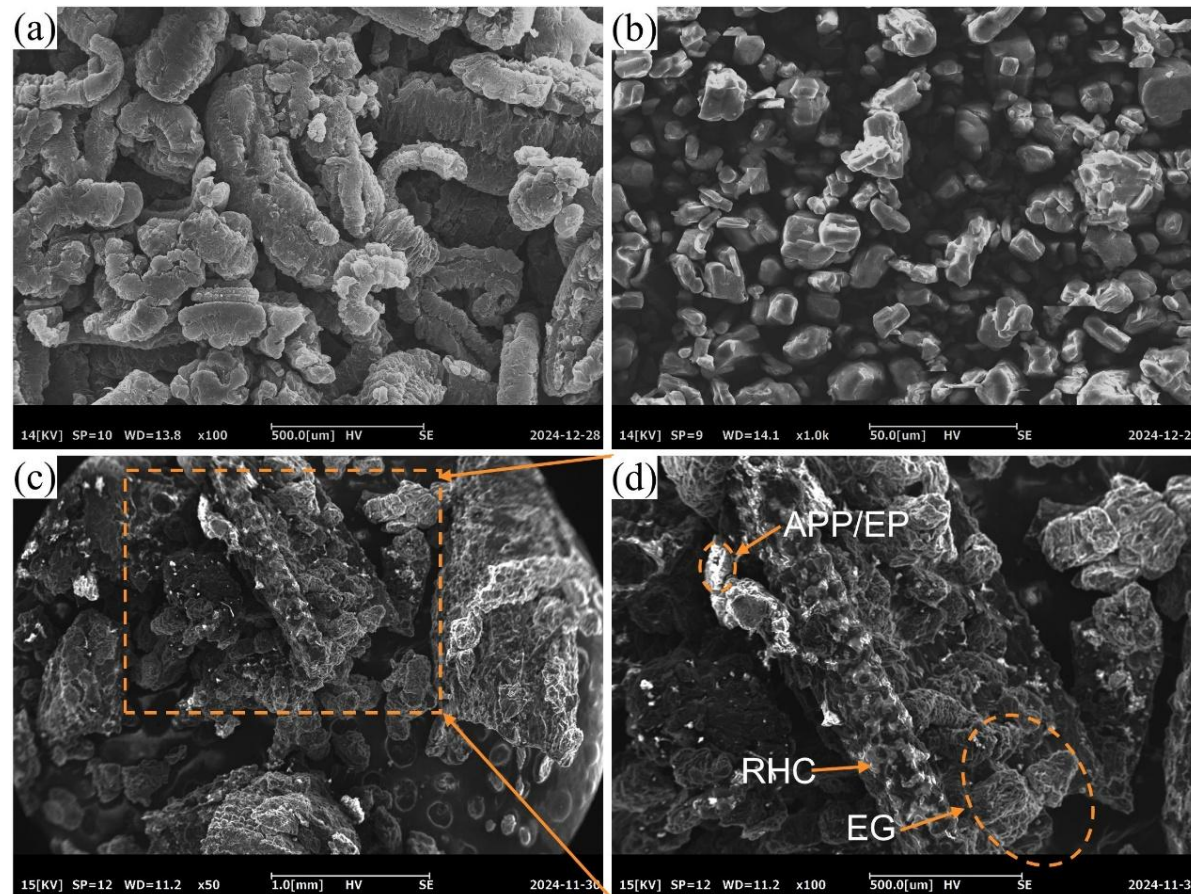
2. 生物质炭载体:



(a) RHC的扫描电子显微镜图像； (b) RHC的N₂吸附/解吸等温线图

小结

RHC具有分级介-大孔结构 (BET比表面积20.1 m²/g), EG形成三维多孔网络且APP分散良好, 正十八烷填充孔隙并经APP/EP包覆封孔, 从而提升复合材料的防泄漏能力和形状稳定性。



a) EG; (b) APP; (c) 正十八烷/RHC/EG/APP/EP复合相变材料; (d) 图 (c) 所示微观结构的详细图

3.复合相变材料的热性能分析:

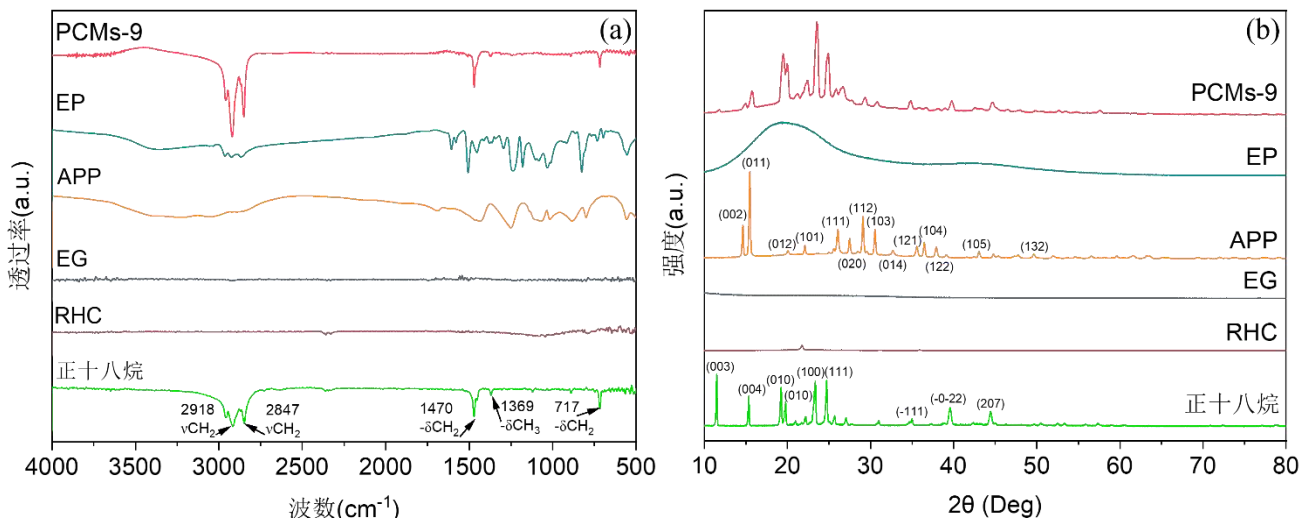
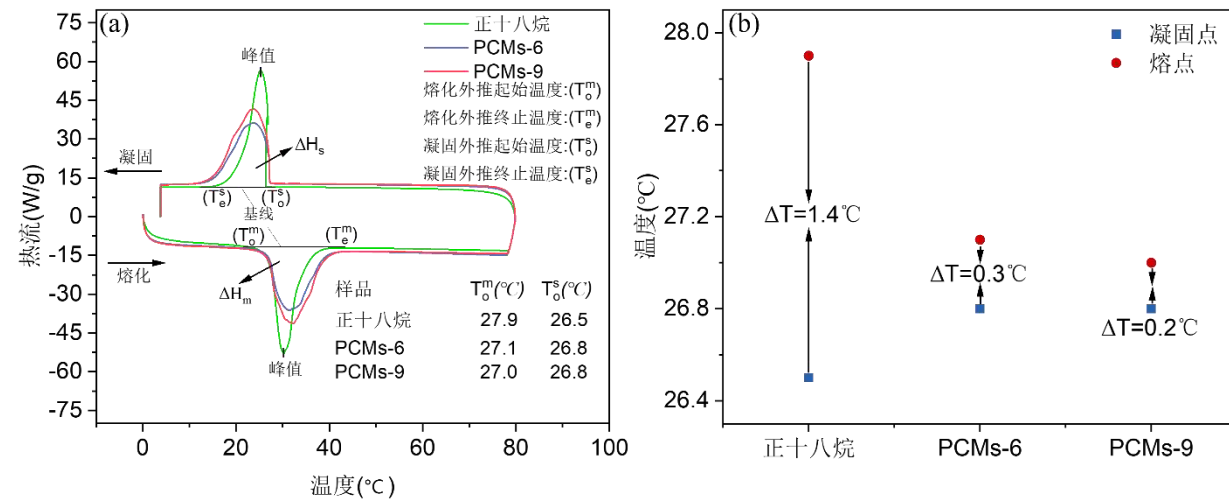
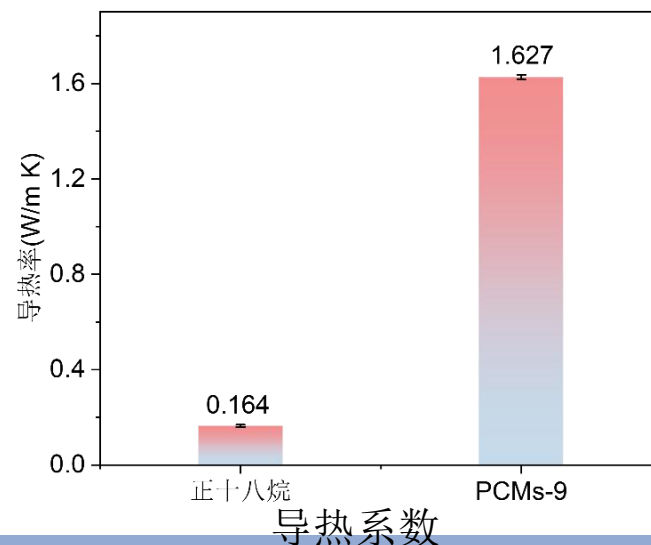


图3-4 (a) FTIR图谱

(b) X射线衍射光谱

小结

FTIR表明正十八烷与RHC-EG基体主要为物理结合且化学相容性良好；XRD显示各组分晶体结构基本保留，但RHC的缺陷与限域作用会引起正十八烷峰位偏移并影响其结晶度。



(a) 正十八烷、PCMs-6和PCMs-9的DSC曲线; 正十八烷、PCMs-6和PCMs-9的过冷特性

样品	熔化过程			凝固过程		
	T _m (°C)	T _{peak-m}	ΔH _m (J/g)	T _s (°C)	T _{peak-s}	ΔH _s (J/g)
正十八烷	27.9	29.1	236.6	26.5	25.6	234.2
PCMs-6	27.1	31.6	104.6	29.8	23.8	103.2
PCMs-9	27.0	32.3	128.1	29.8	23.6	123.8

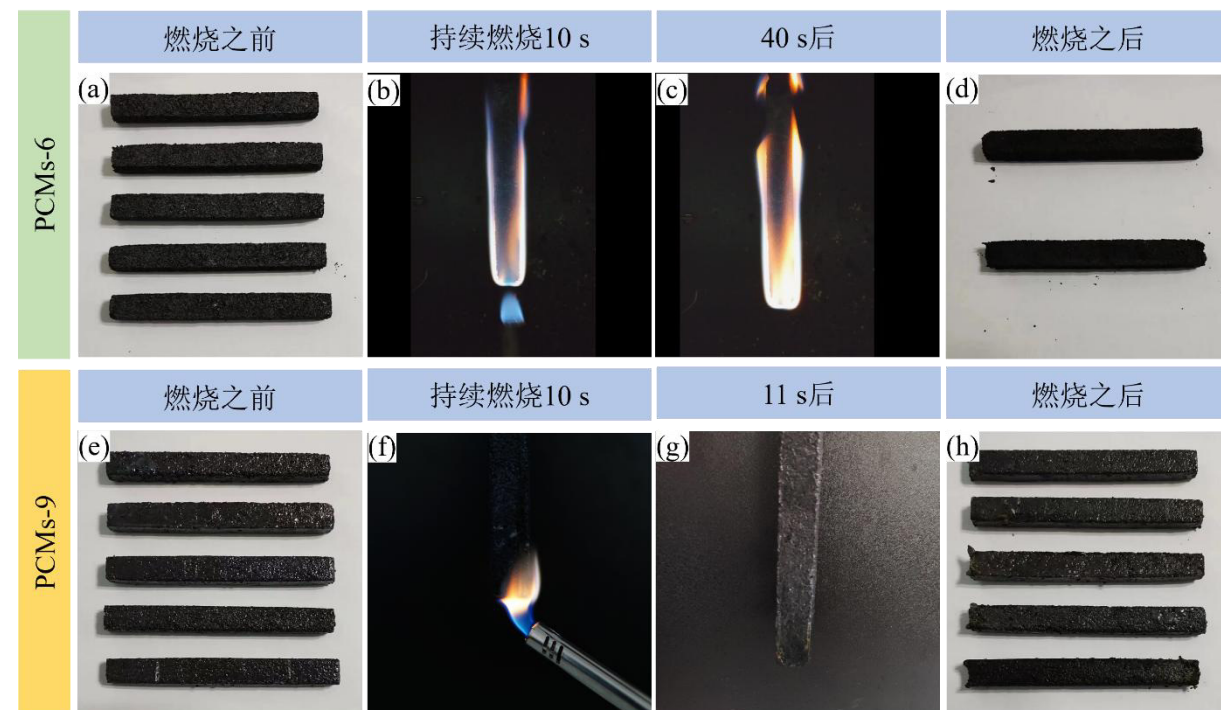
小结

DSC结果表明，CPCMs保持了接近纯正十八烷的相变温度，其中PCMs-9具有较高潜热（128.1 J/g），且RHC-EG-EP骨架的异相成核作用使其过冷度降低85.7%。

3 生物质基复合相变材料的制备

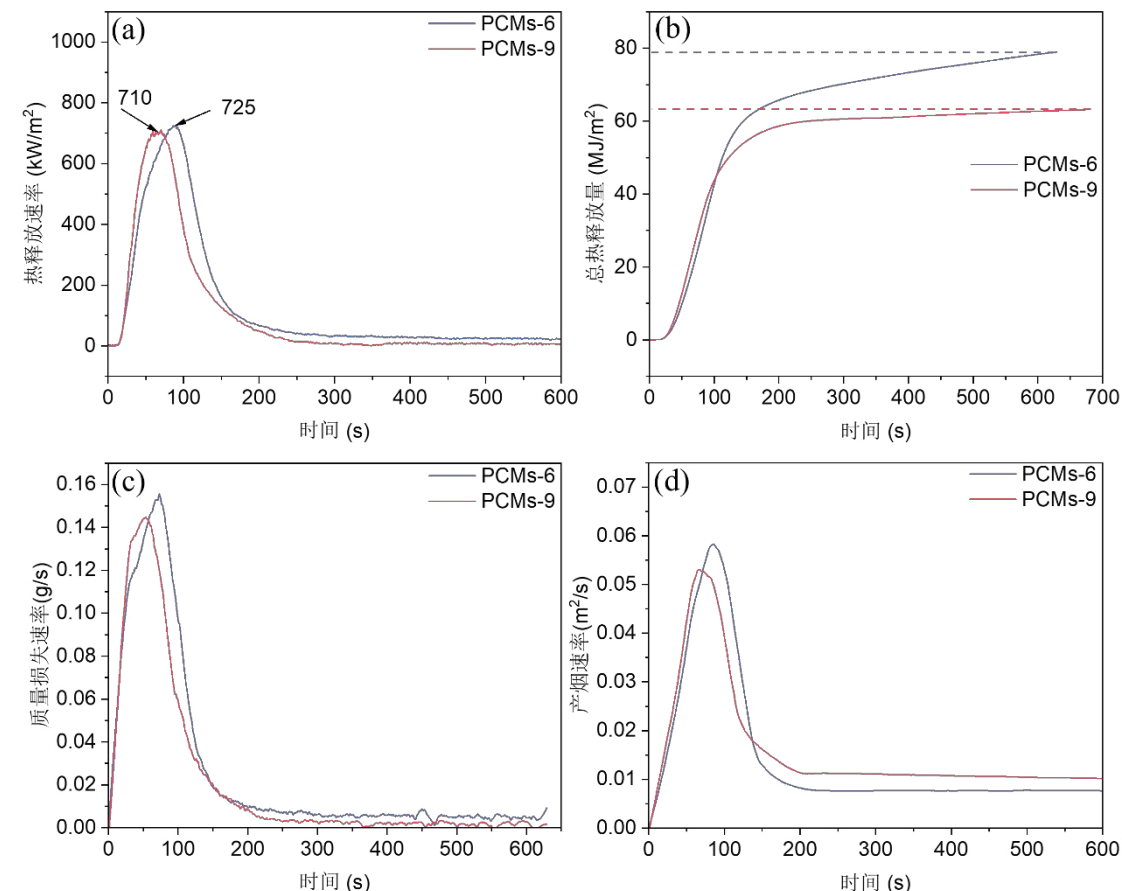
稻壳基阻燃型定型相变材料的制备

4. 复合相变材料的阻燃性能:



对PCMs-6 (a) 燃烧前; (b) 点燃10秒后; (c) 40秒后持续燃烧状态; (d) 燃烧完毕后; PCMs-9 (e) 燃烧前; (f) 点燃10秒后; (g) 11秒后熄灭; (h) 燃烧完毕后UL-94测试的数码照片

样品	UL-94					LOI (%)
	T ₁ (s) ^a	T ₂ (s) ^b	熔滴	引燃	阻燃等级	
PCMs-6	>30	-	Yes	-	NC	18.3±0.03
PCMs-9	0.9	1.0	No	No	V-0	23.7±0.25



PCMs-6和PCMs-9的 (a) 热释放速率曲线、(b) 总热释放量曲线、(c) 质量损失率曲线以及 (d) 烟雾产生率曲线

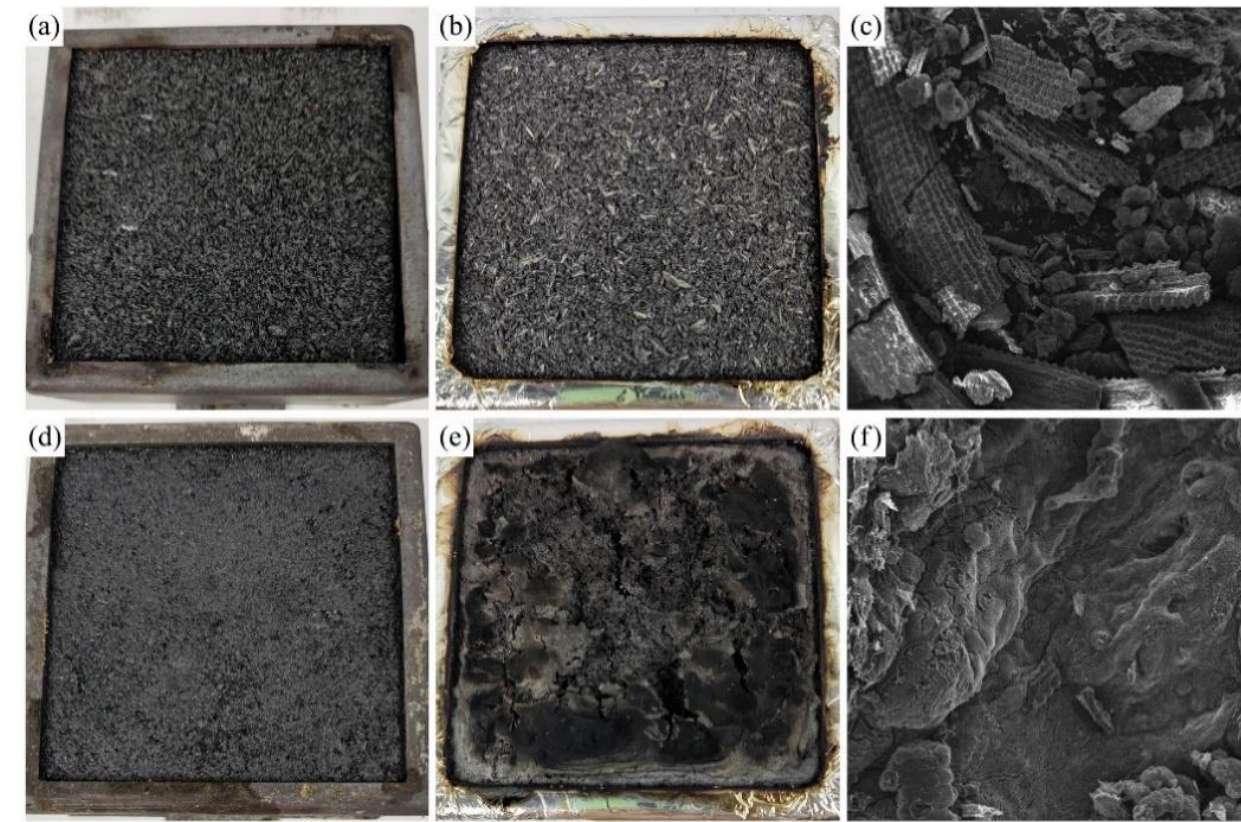
小结

阻燃测试表明, 添加15 wt% APP的PCMs-9达到UL-94 V-0级且无熔滴, LOI由18.3%提高至23.7%, THR降低20.2%, 表明燃烧形成的致密炭层可有效抑制热量、可燃挥发分及烟气释放。

3 生物质基复合相变材料的制备

稻壳基阻燃型定型相变材料的制备

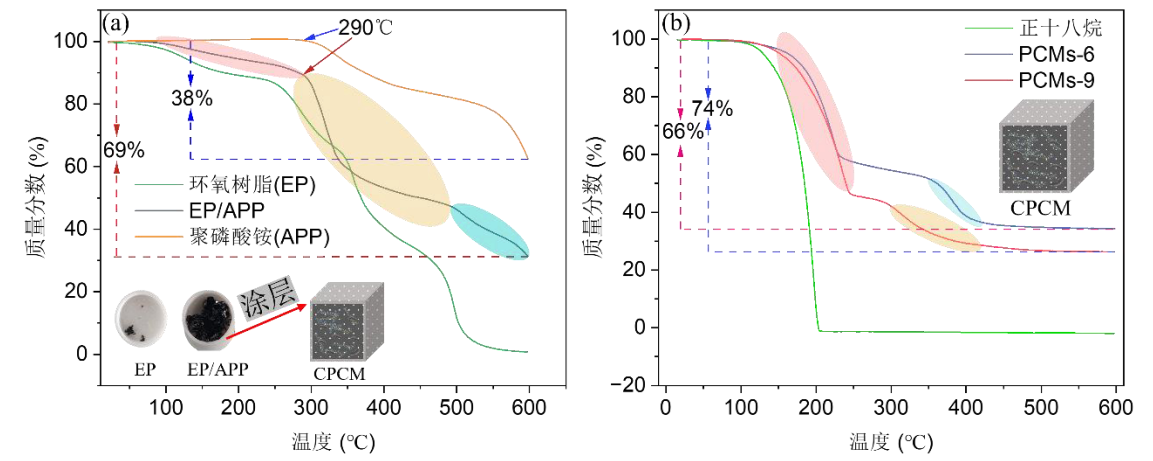
4. 复合相变材料的阻燃性能:



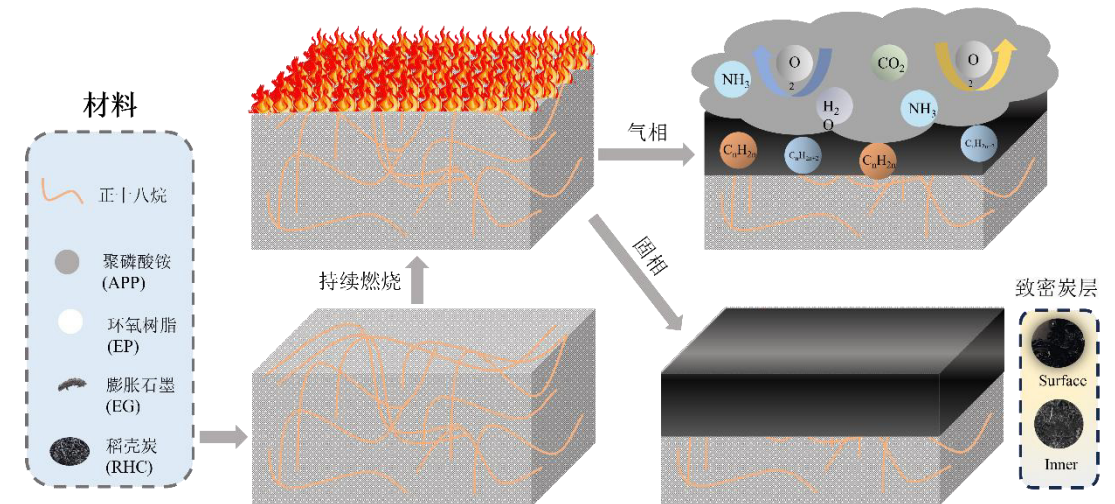
燃烧前PCMs-6样品的数码照片；(b) 经CONE测试后PCMs-6样品的照片；(c) 经CONE测试后PCMs-6样品的扫描电镜照片；(d) 燃烧前PCMs-9样品的数码照片；(e) 经CONE测试后PCMs-9样品的照片；(f) 经CONE测试后PCMs-9样品的扫描电镜照片

小结

双阻燃机理主要源于APP与EP协同炭化形成致密表面炭层并封闭RHC-EG孔隙，同时释放NH₃和H₂O稀释氧气，从凝聚相隔热阻氧和气相阻燃两方面共同保护内部正十八烷。



(a) 涂层(环氧树脂和APP)在空气环境中的热重曲线; (b) 正十八烷和复合相变材料在N₂环境中的热重曲线



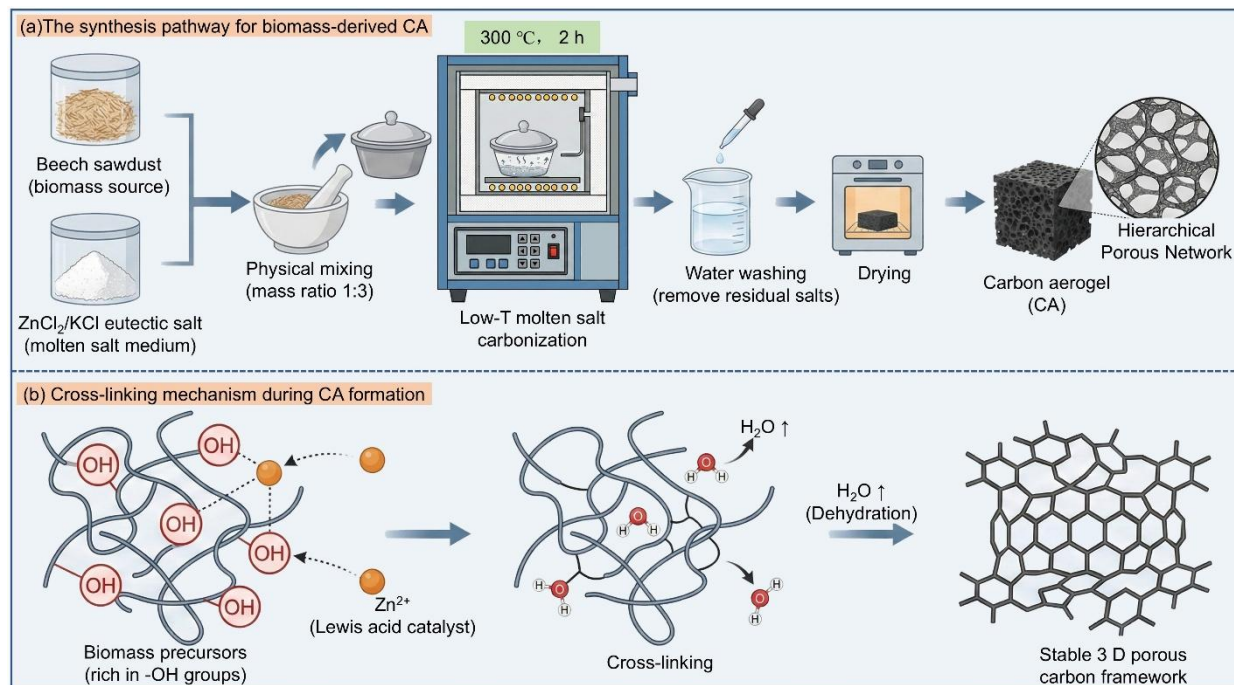
双阻燃型复合相变材料的阻燃机制示意图

3 生物质基复合相变材料的制备

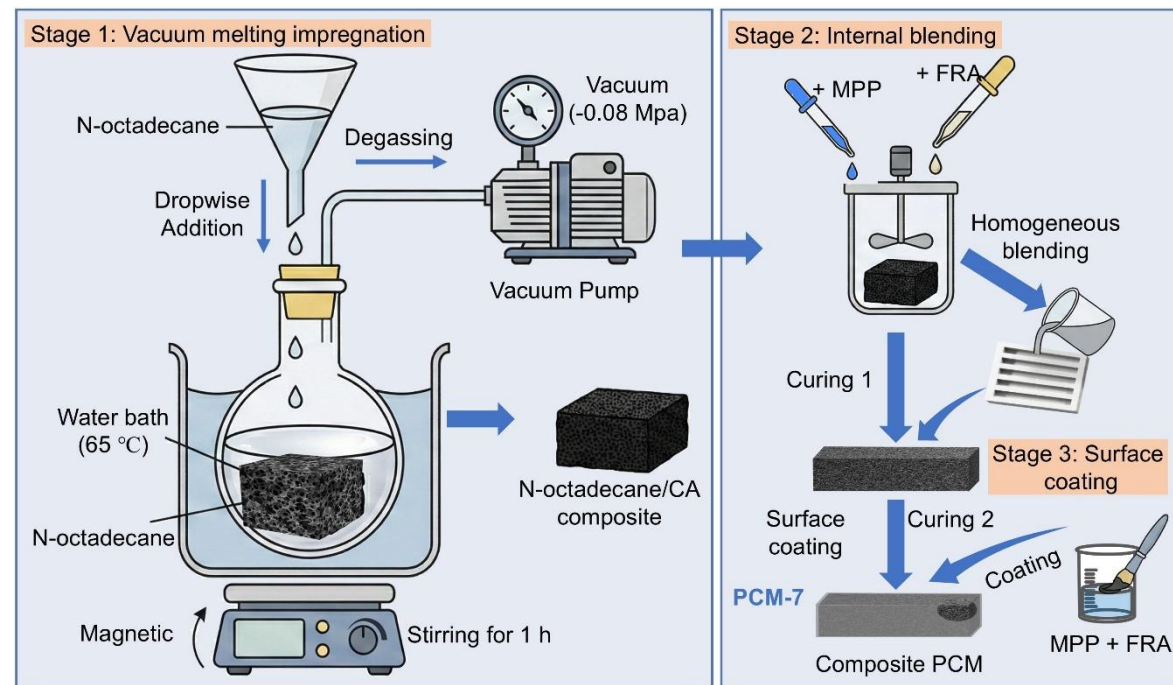
生物质气凝胶基阻燃型定型相变材料的制备

1. 复合相变材料的制备过程:

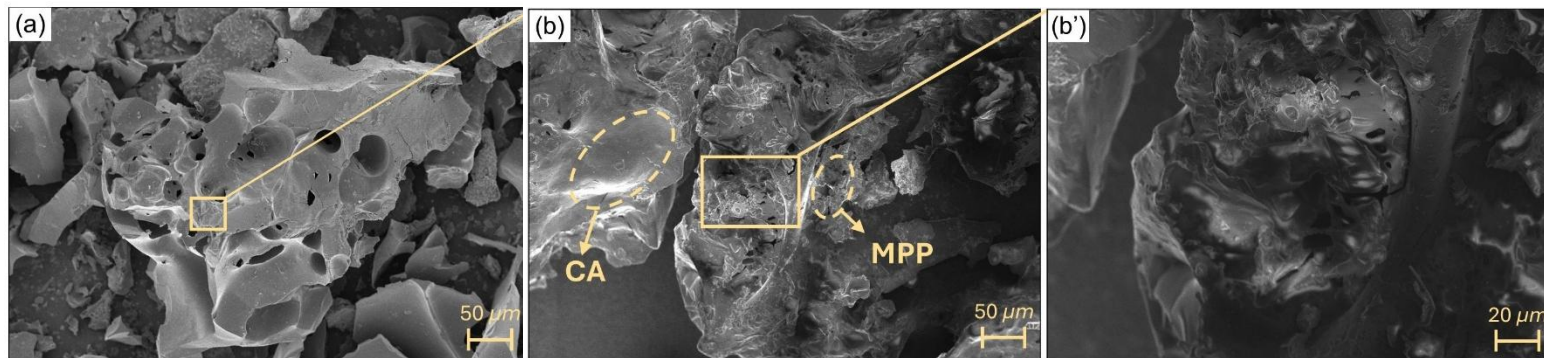
采用低温熔盐策略制备生物质碳气凝胶，并构建CA/MPP/FRA三元协同阻燃复合相变材料。



生物质碳气凝胶制备过程



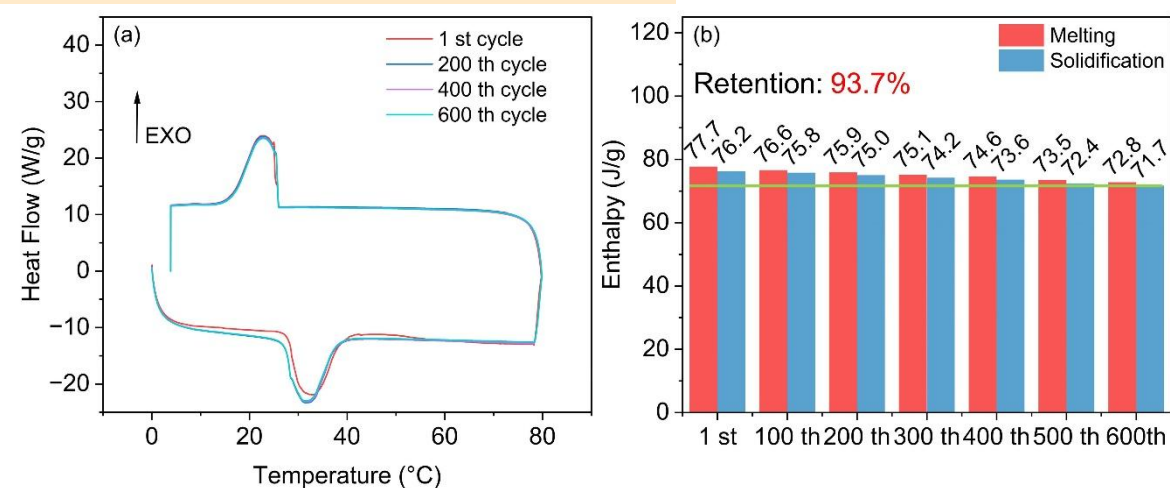
阻燃复合相变材料制备过程



小结

采用ZnCl₂/KCl熔盐辅助低温炭化法制备山毛榉木基碳气凝胶，再经真空熔融浸渍负载正十八烷，并引入内掺—外覆的MPP/FRA阻燃体系，构筑具有“内部阻燃骨架—外部防护层”协同结构的定型复合相变材料。

2.复合相变材料的热性能分析:

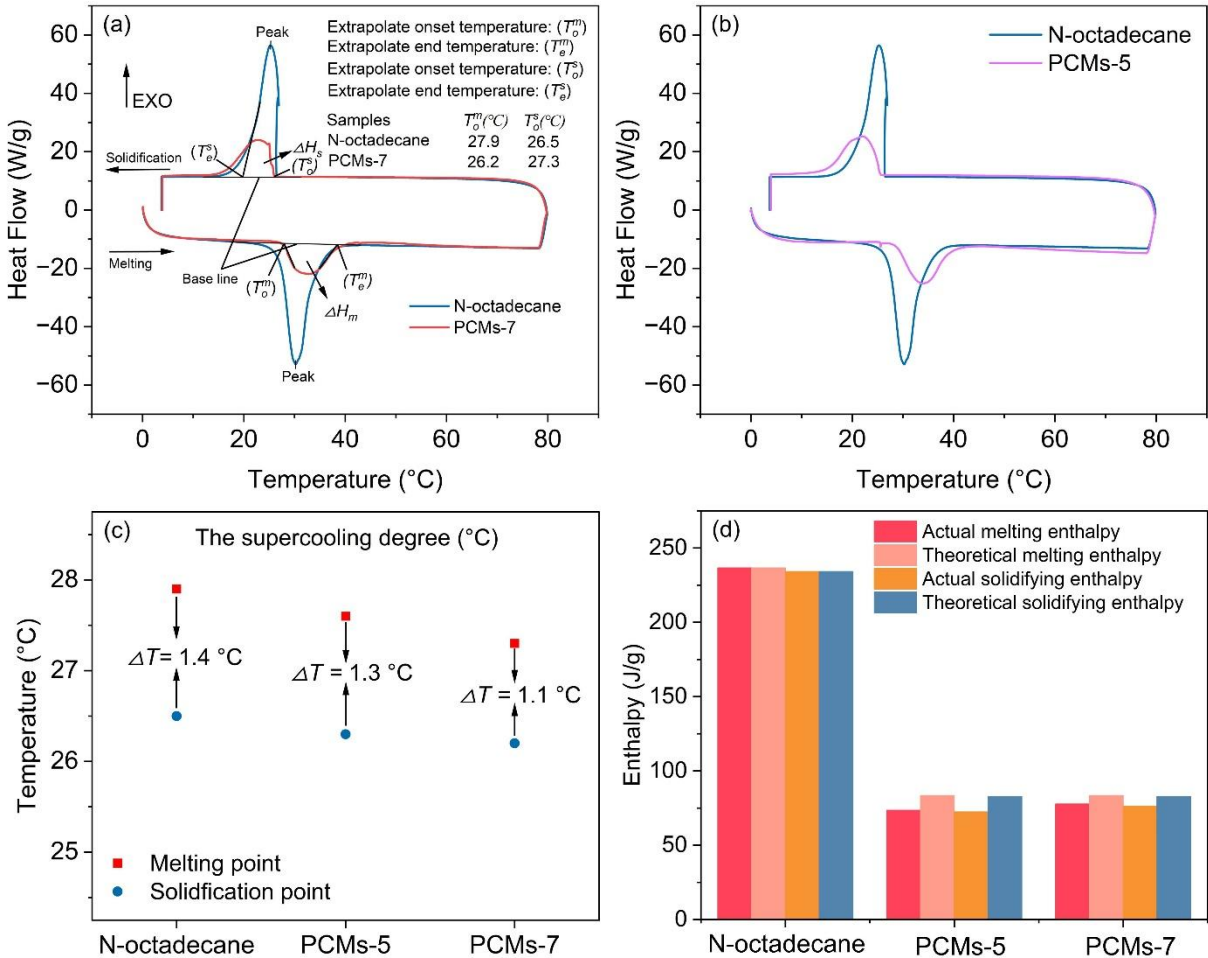


相变材料PCMs-7在600次加热/冷却循环后的热循环稳定性: (a) DSC曲线; (b) 熔化和凝固

Samples	Melting process			Solidification process		
	T_m (°C)	T_{peak-m} (°C)	ΔH_m (J/g)	T_s (°C)	T_{peak-s} (°C)	ΔH_s (J/g)
n-octadecane	27.9	29.1	236.6	26.5	25.6	234.2
PCMs-5	27.6	33.8	73.5	26.3	25.5	72.4
PCMs-7	27.3	32.8	77.7	26.2	25.4	76.2

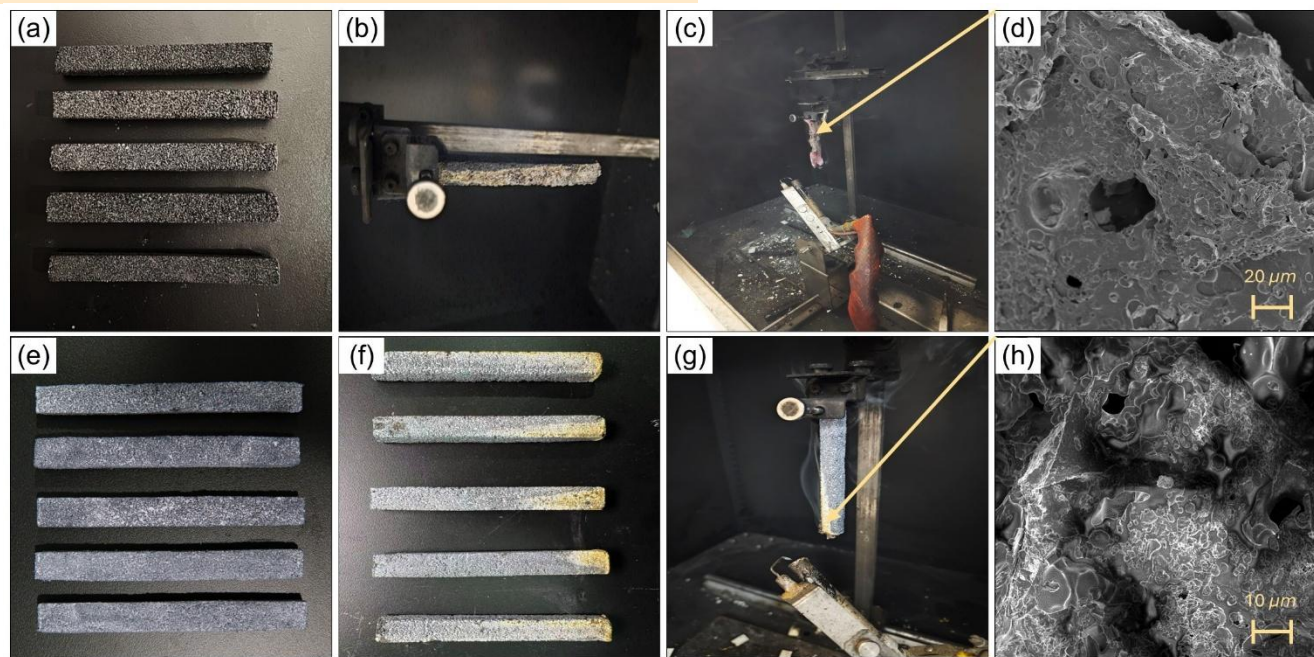
小结

PCMs-7具有77.7 J/g的熔融潜热和降低21.4%的过冷度，经600次循环后仍保持93.7%的储热能力。



(a) 正十八烷和PCMs-7、(b) 正十八烷和PCMs-5的DSC热图; (c) 过冷度 (ΔT); (d) 样品的潜热焓值。

3.复合相变材料的阻燃性能:

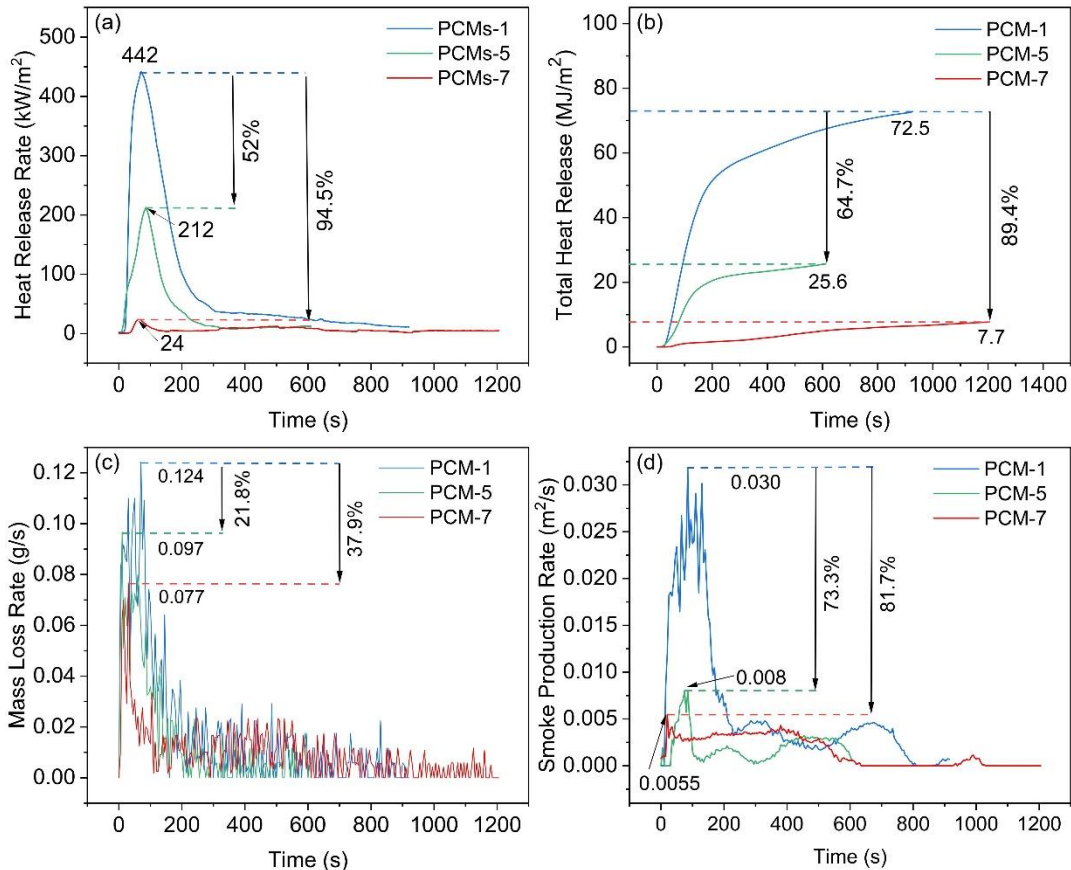


对PCMs-6 (a) 燃烧前; (b) 点燃10秒后; (c) 40秒后持续燃烧状态; (d) 燃烧完毕后; PCMs-9 (e) 燃烧前; (f) 点燃10秒后; (g) 11秒后熄灭; (h) 燃烧完毕后UL-94测试的数码照片

Samples	UL-94					LOI (%)
	t ₁ (s)	t ₂ (s)	Dripping	Ignition	Rating	
PCMs-5	> 30	-	YES	-	NC	21.0±0.11
PCMs-7	-	-	NO	NO	V-0	26.3±0.15

小结

FRA与MPP协同作用使PCMs-7的LOI提高至26.3%、达到UL-94 V-0级且无熔滴，并通过形成致密连续炭层将THR降至7.7 MJ/m²，同时使峰值MLR和SPR分别降低37.9%和81.7%。

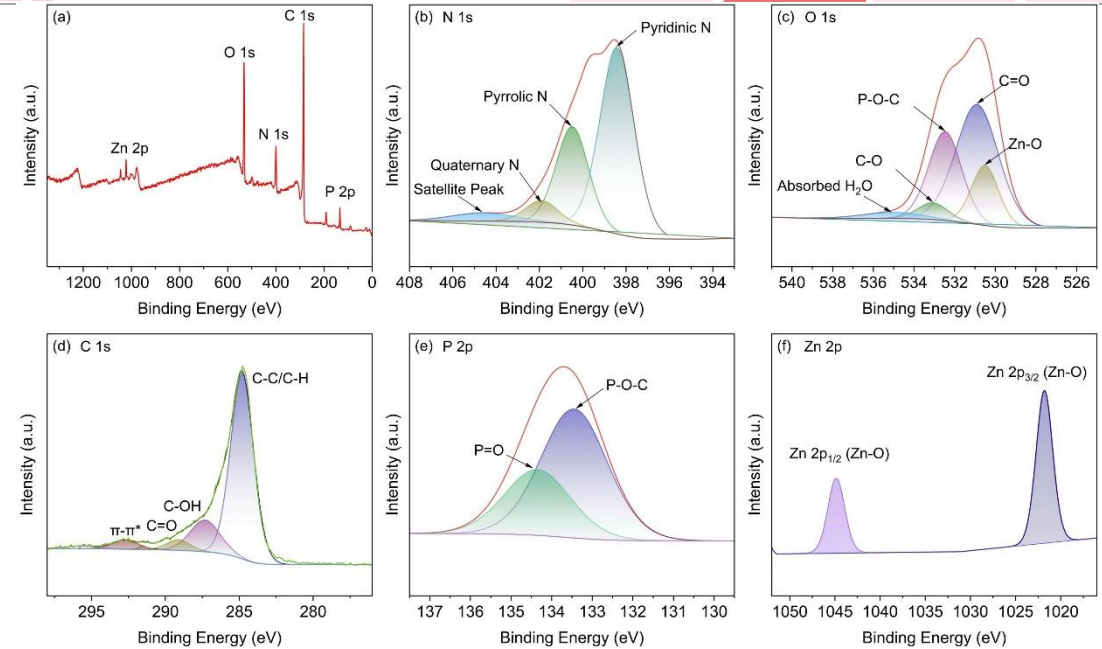
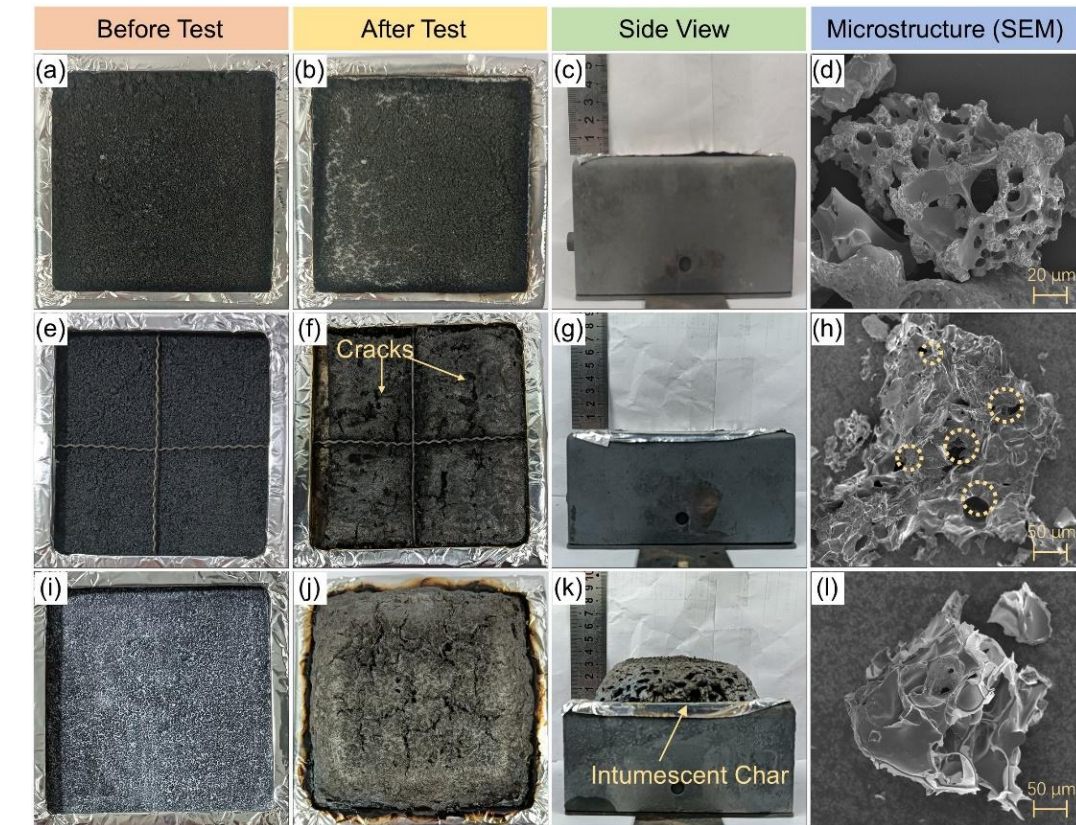


PCMs-1、PCMs-5 和 PCMs-7 的锥形量热器测试结果: (a) 热释放速率 (HRR), (b) 总热释放量 (THR), (c) 质量损失速率 (MLR) 和 (d) 烟气产生速率 (SPR)。

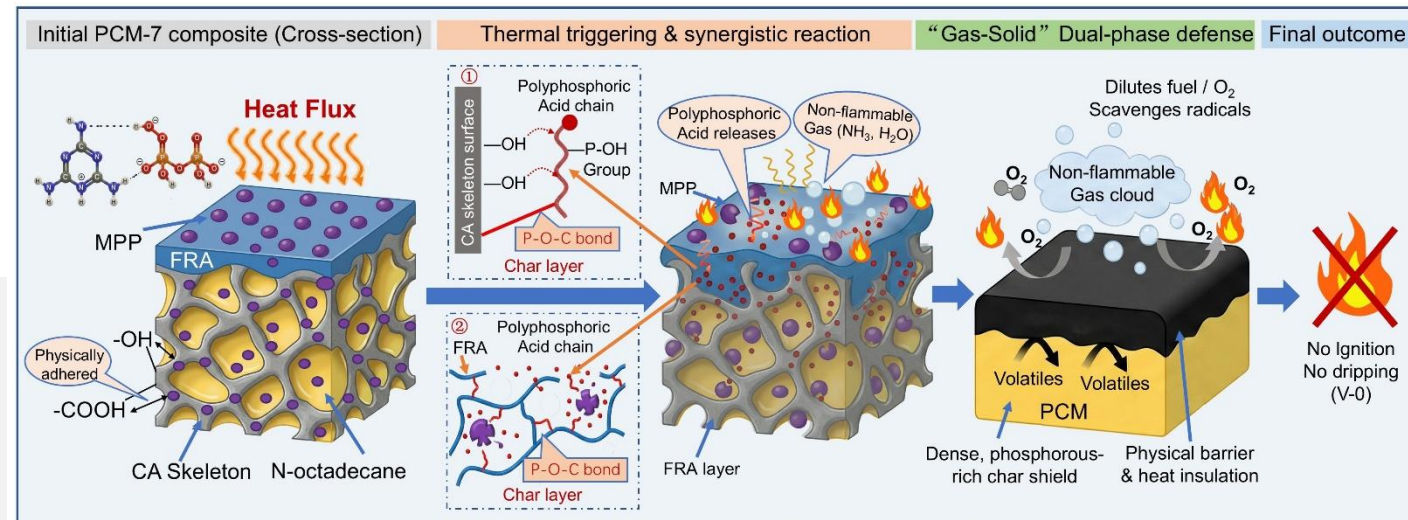
3 生物质基复合相变材料的制备

生物质气凝胶基阻燃型定型相变材料的制备

4. 复合相变材料的阻燃机理：



PCMs-7稳定炭残渣的XPS分析：(a) 总谱图；(b) N 1s、(c) O 1s 和 (d) C 1s 的高分辨率谱图。



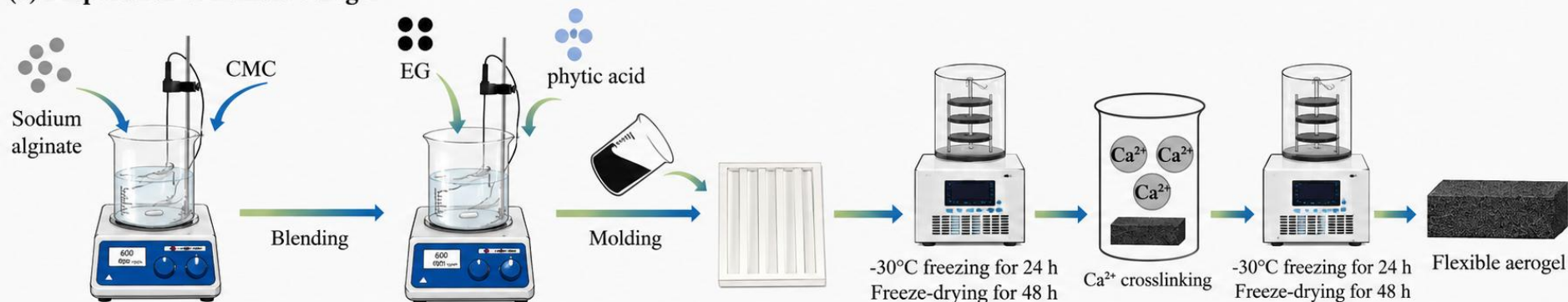
SEM、XPS及Raman结果表明，MPP可触发CA与FRA的催化炭化，并通过P-O-C键及锌-磷酸盐交联形成致密石墨化炭层，同时释放不可燃气体并可能捕获燃烧自由基，从而使PCMs-7的PHRR降低94.5%并达到UL-94 V-0级。

小结

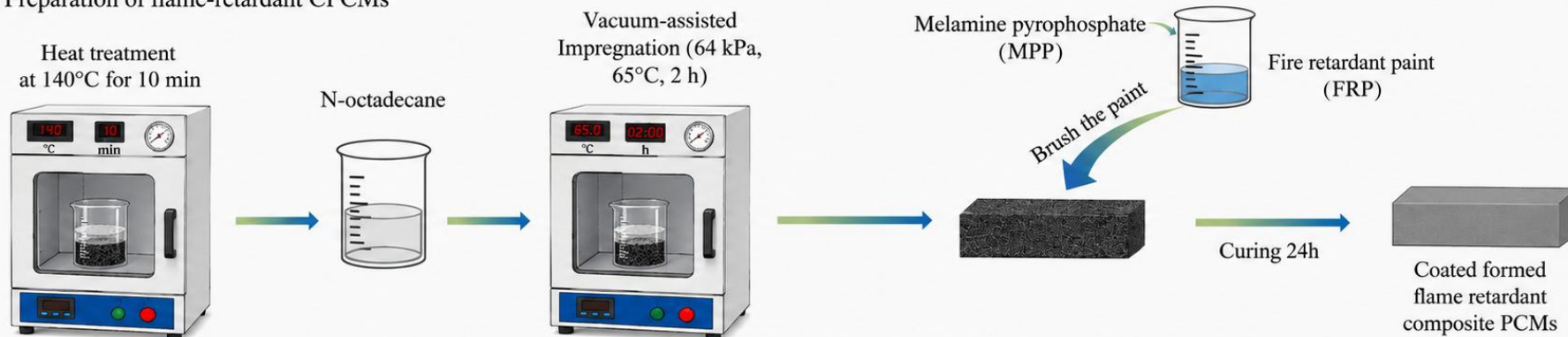
3 生物质基复合相变材料的制备

生物质基柔性阻燃型定型相变材料的制备:

(a) Preparation of flexible aerogel



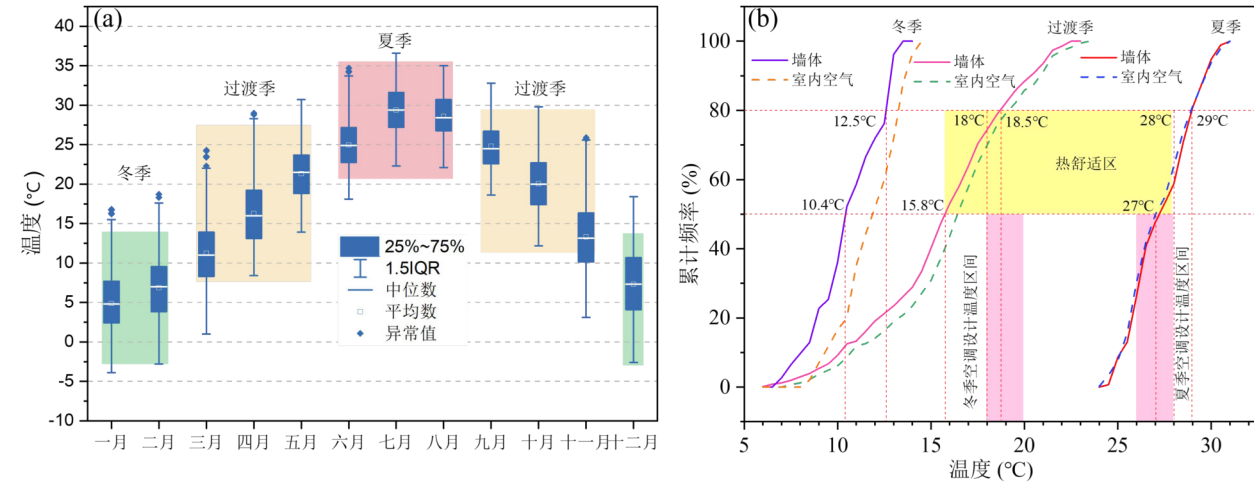
(b) Preparation of flame-retardant CPCMs



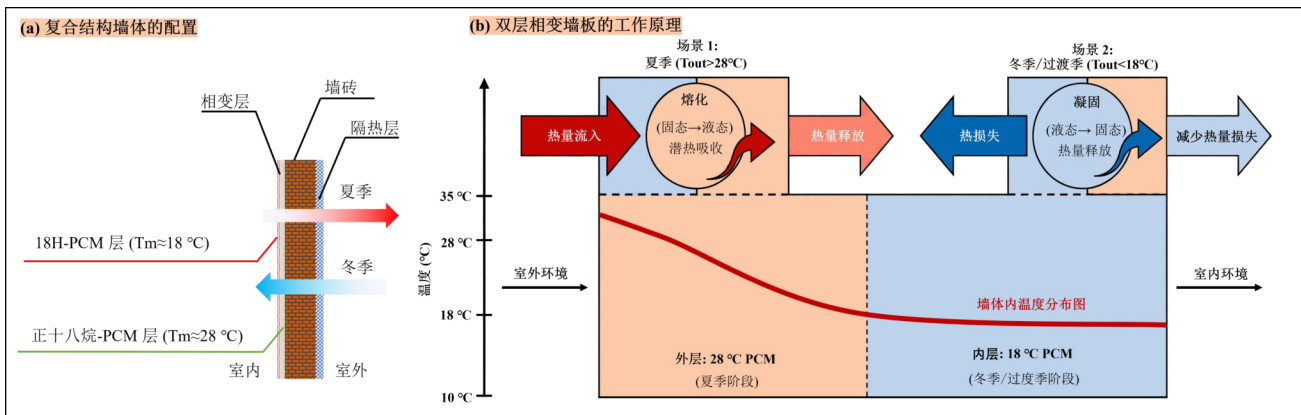
以海藻酸钠和CMC（羧甲基纤维素钠）构建基体，加入膨胀石墨和植酸，经成型、冻结、钙离子交联和冻干得到柔性气凝胶。



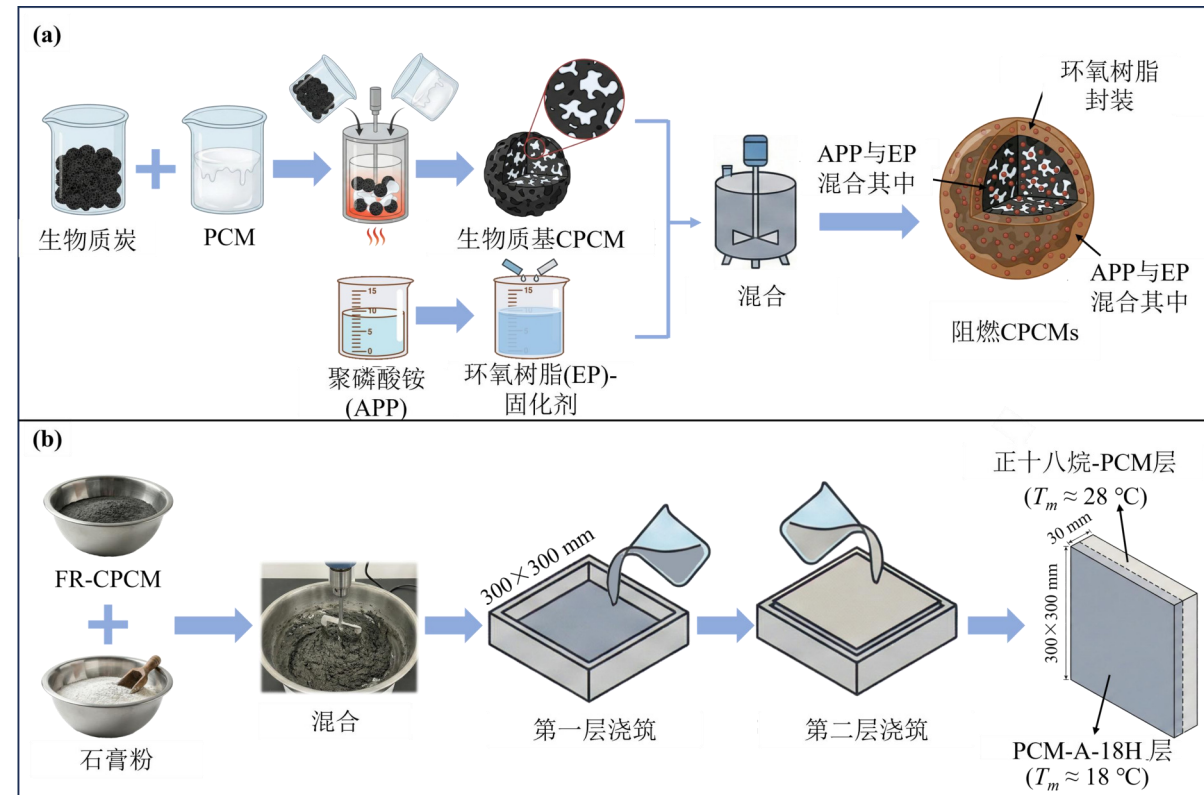
1.应用于相变墙体：



宁波的气候特征：（a）典型气象年份的月平均气温分布情况；（b）不同季节内测得的室内墙面表面温度和室内空气温度的累积频率分布情况

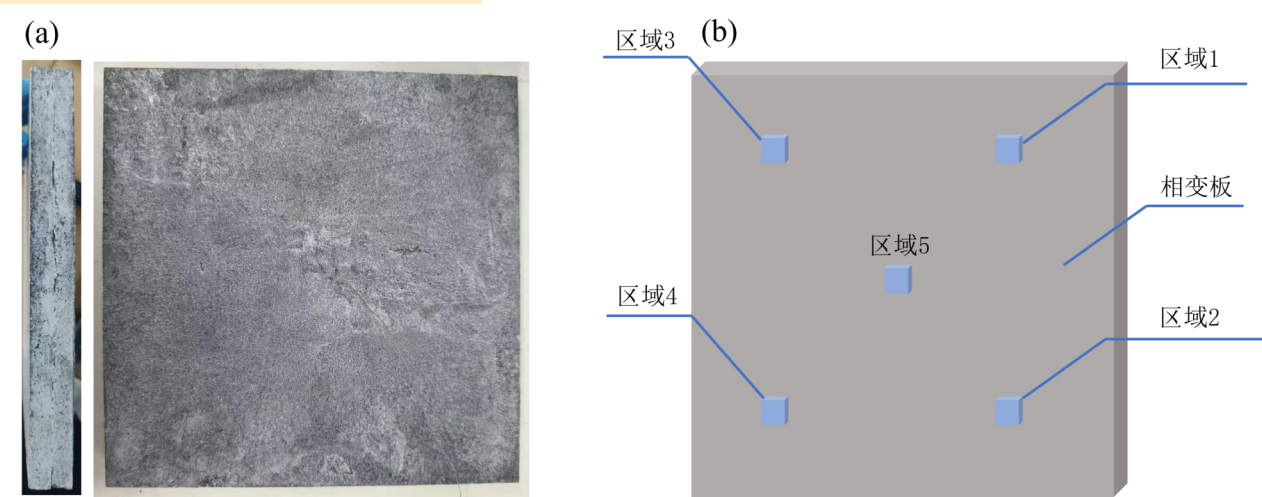


（a）复合墙体结构的配置；（b）双层相变材料墙体板的工作原理

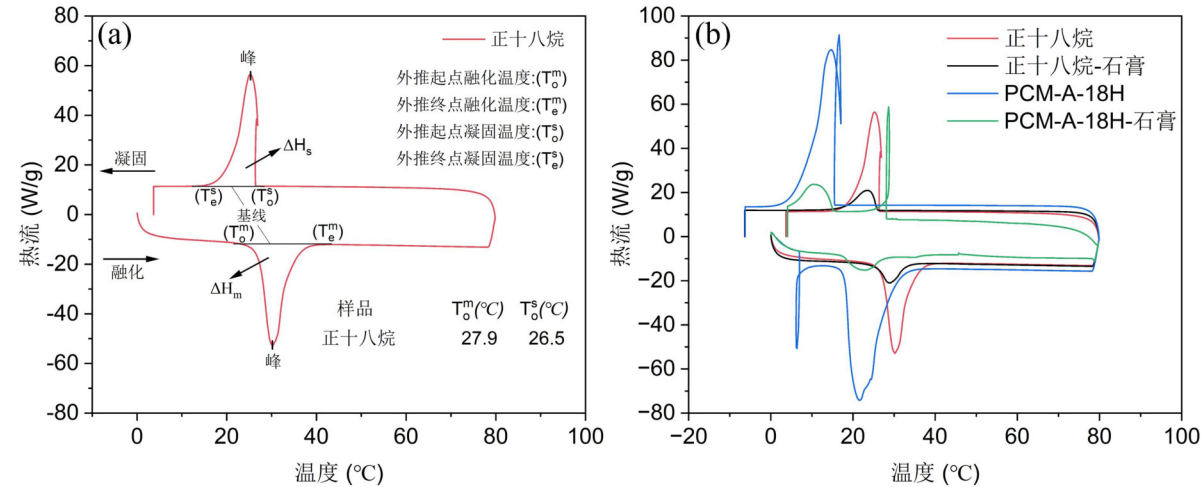


（a）阻燃型复合相变材料的制备过程；（b）双层相变材料石膏墙板的制造流程

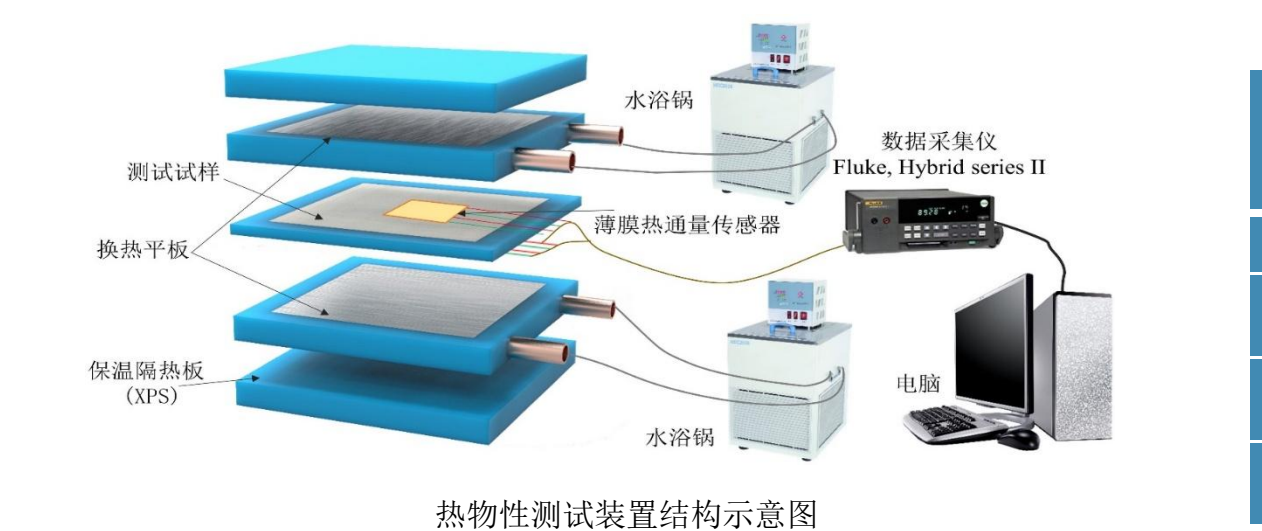
1.应用于相变墙体：



(a) 相变墙板实物图； (b) 相变墙板取样区域



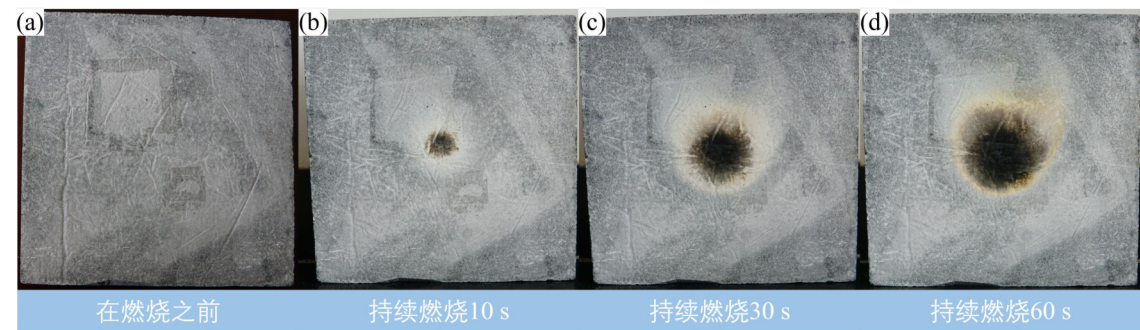
(a) 纯相变材料DSC图； (b) 不同纯相变材料与相变墙板的DSC图



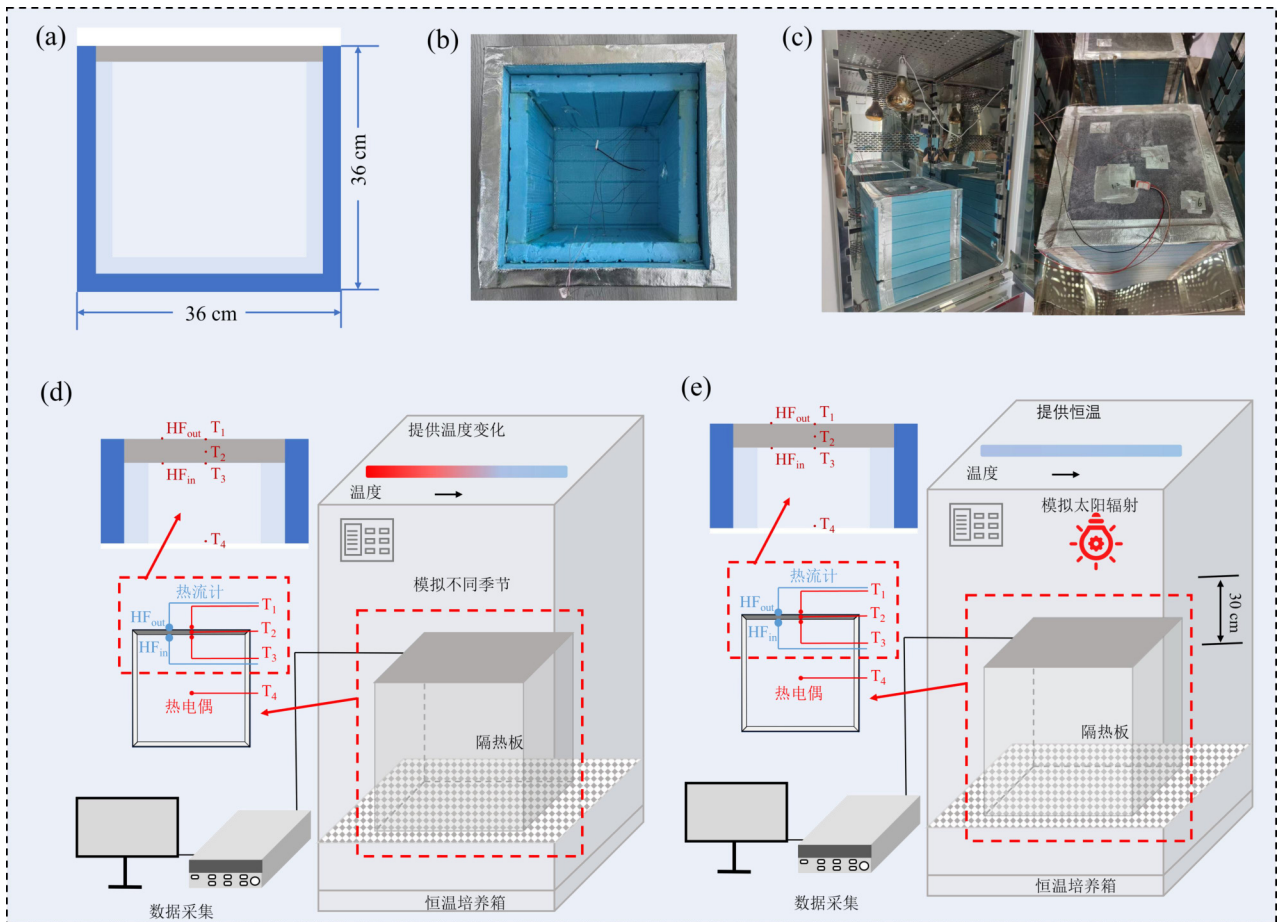
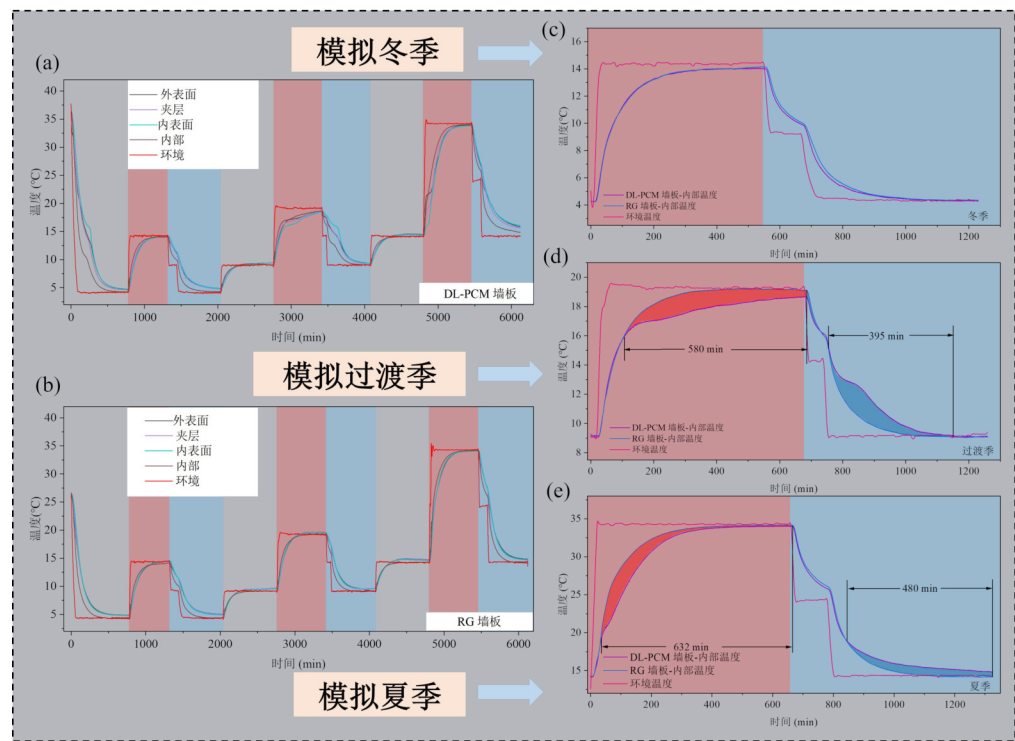
热物性测试装置结构示意图

样品	加热过程			冷却过程		
	融化温度 (°C)	峰值温度 (°C)	比热 (kJ/kg)	凝固温度 (°C)	峰值温度 (°C)	相变潜热 (kJ/kg)
正十八烷	27.9	29.1	236.6	26.5	25.6	234.2
PCM-A-18H	18.1	21.6	233	17.1	16.4	232.6
正十八烷-石膏	25.6	28.9	23.6	25.8	23.4	23.2
PCM-A-18H-石膏	17.2	20	18.5	17.7	15	19.23

1.应用于相变墙体：



燃烧测试



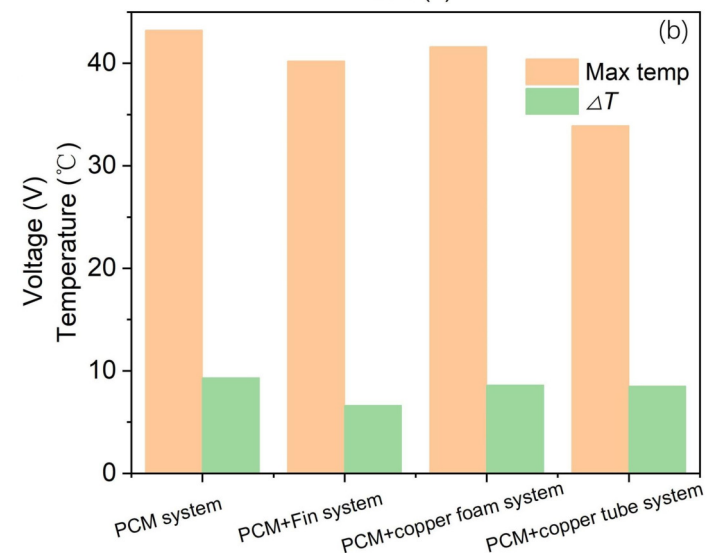
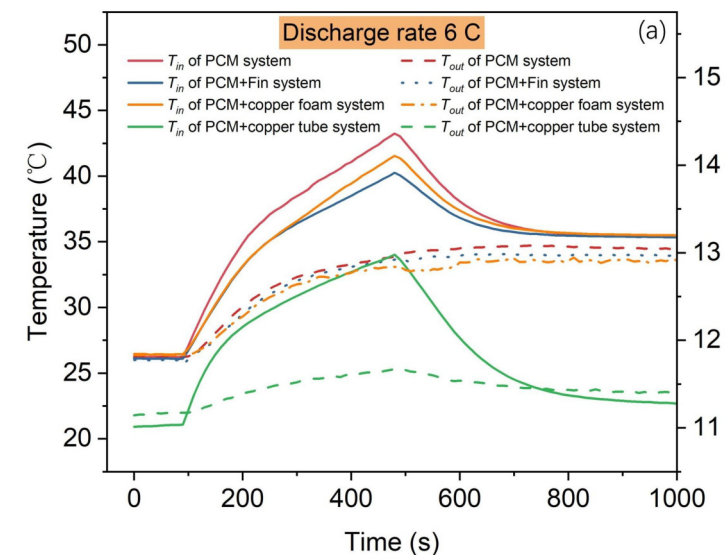
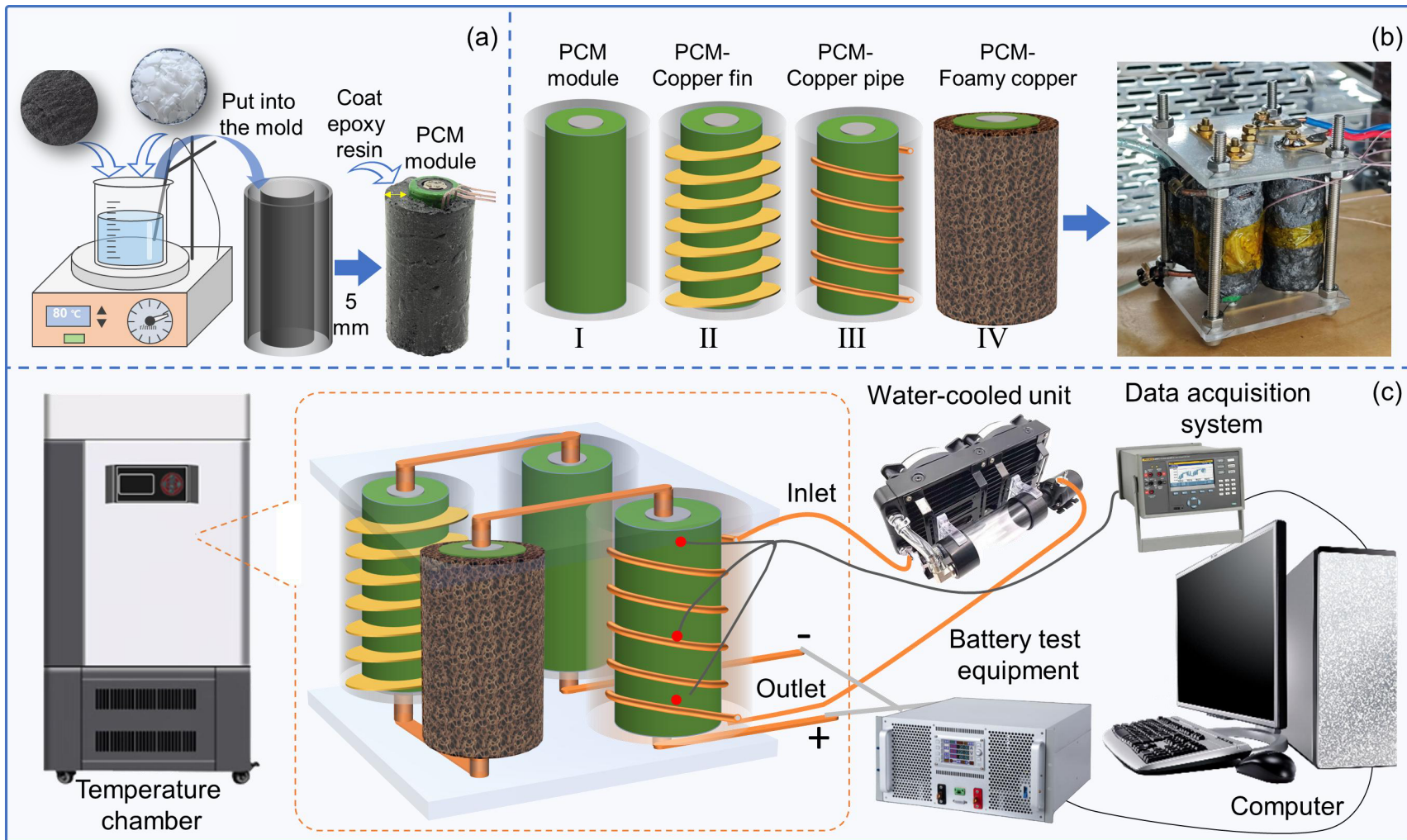
小结

为评估墙板的动态热性能而建立的实验装置：(a) 示意图；(b) 已搭建的等比例绝热测试室的照片；(c) 模拟冬季太阳辐射（红外灯）下的操作视图；(d) 温度动态变化条件下的实验方案；(e) 恒温条件下的实验方案

定时燃烧与动态热性能测试表明，DL-PCM墙板经60 s火焰直喷后仍无持续燃烧、熔化和滴落，并通过双相变层的季节性协同使吸热量和放热量分别提高75%和68%、温度响应延迟最高达85%，兼具优异耐火性与全年被动热调控能力。

4 生物质基阻燃型CPCPM的应用 >>>

2.应用于电池热管理:

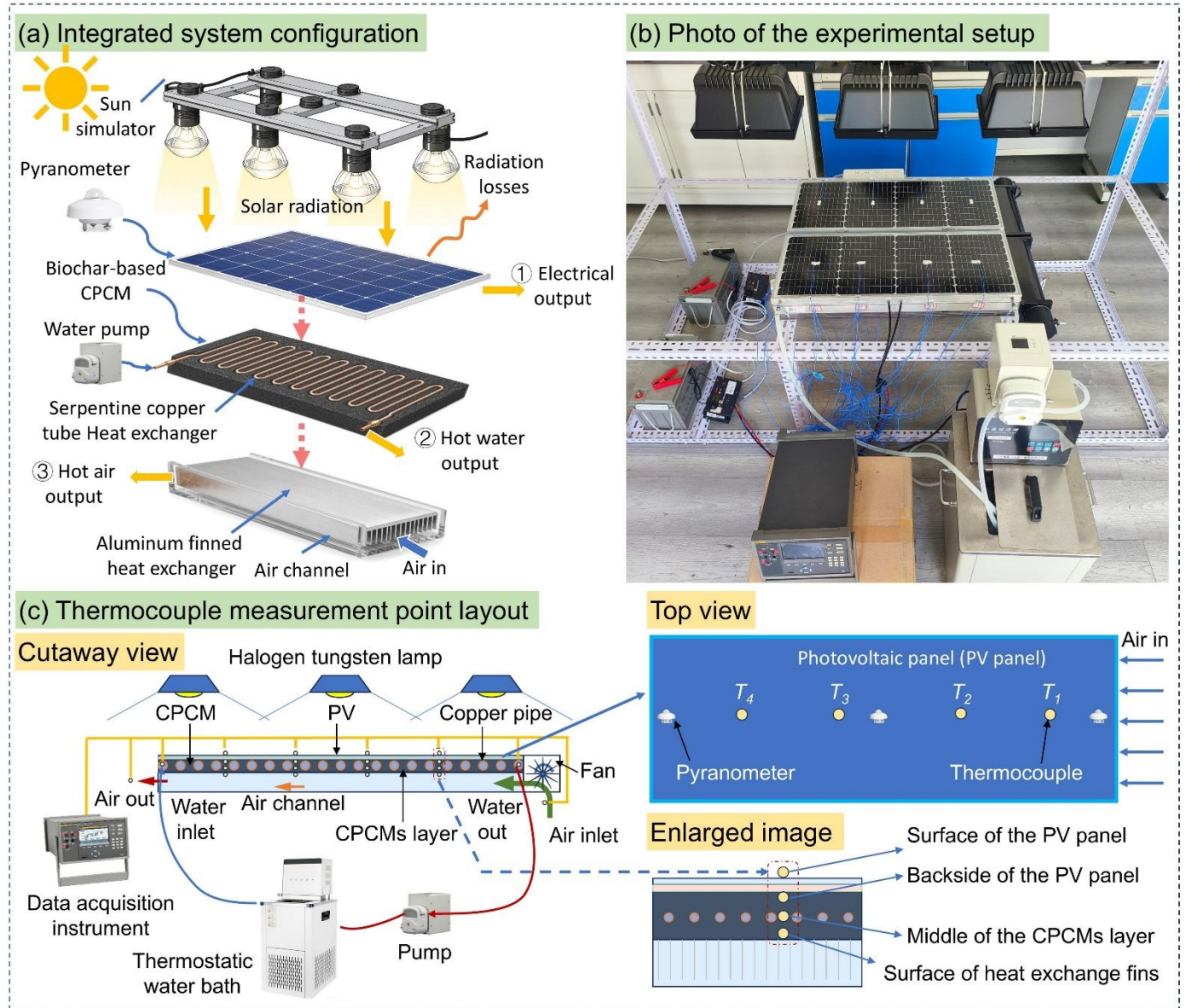
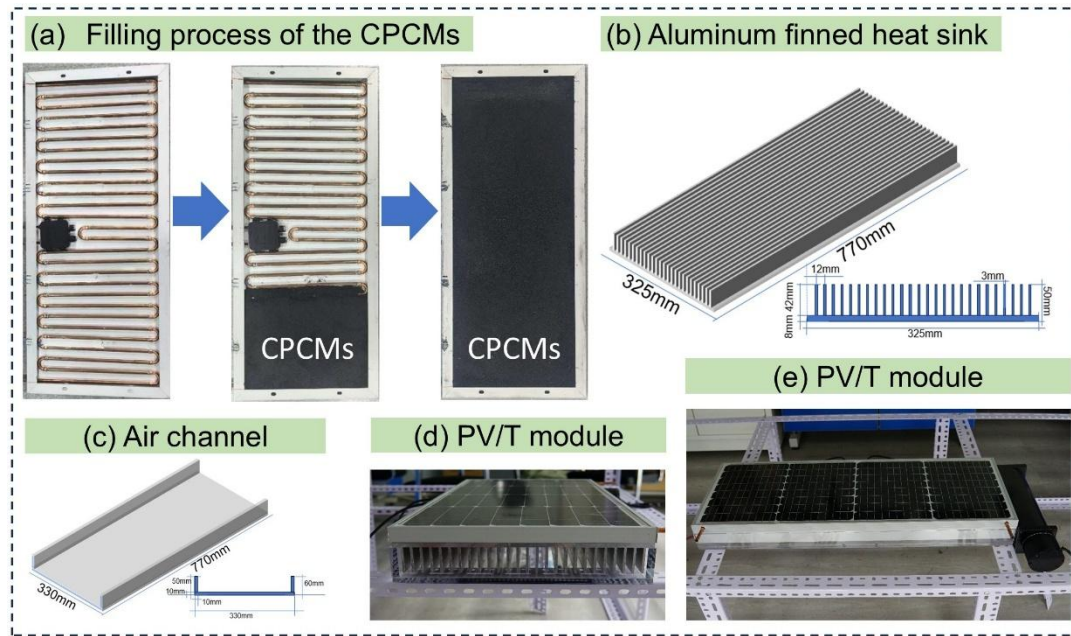


四种冷却策略的比较:

(a)温度演变;(b)峰值温度和PCM层内外温差。

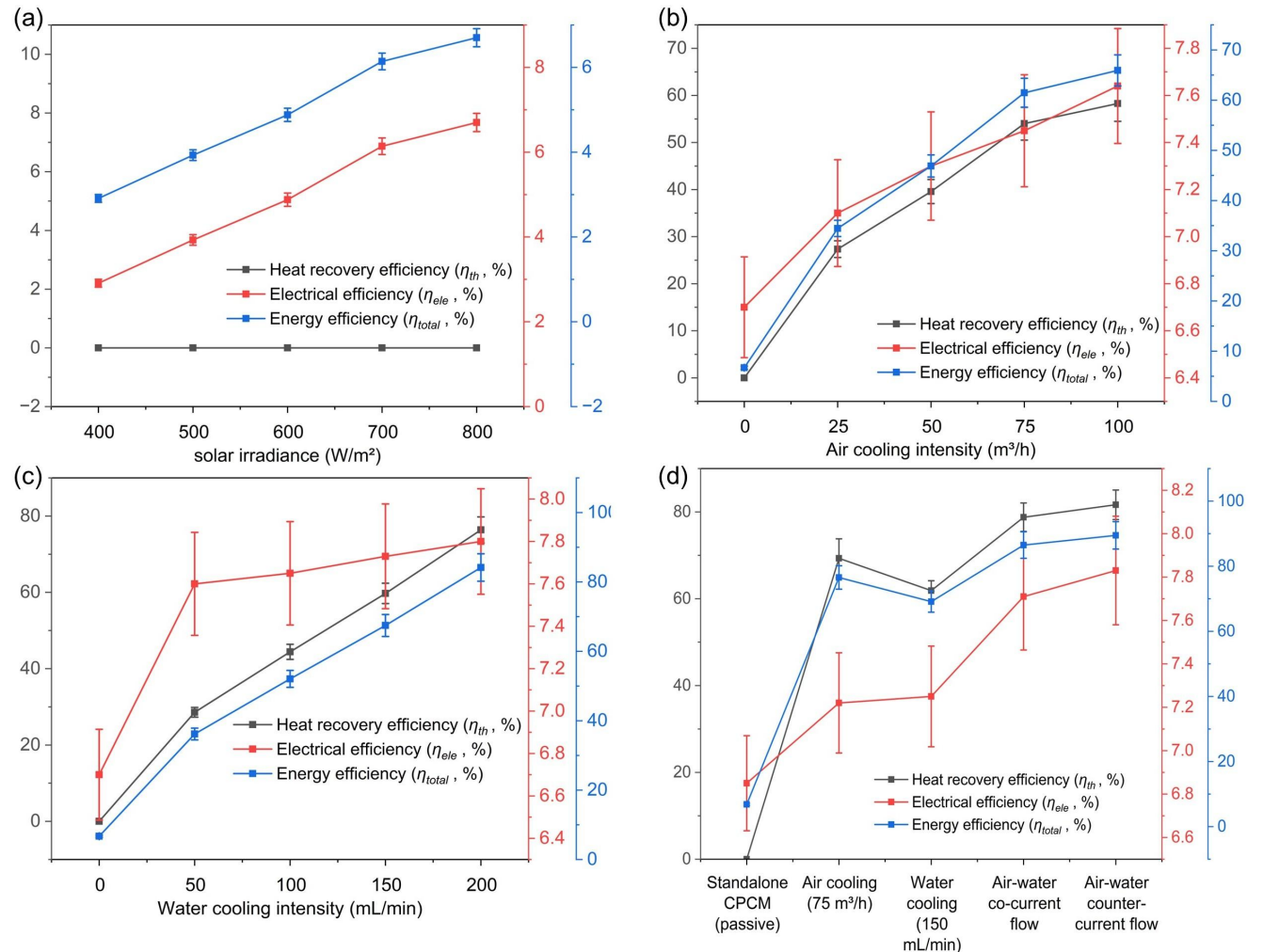
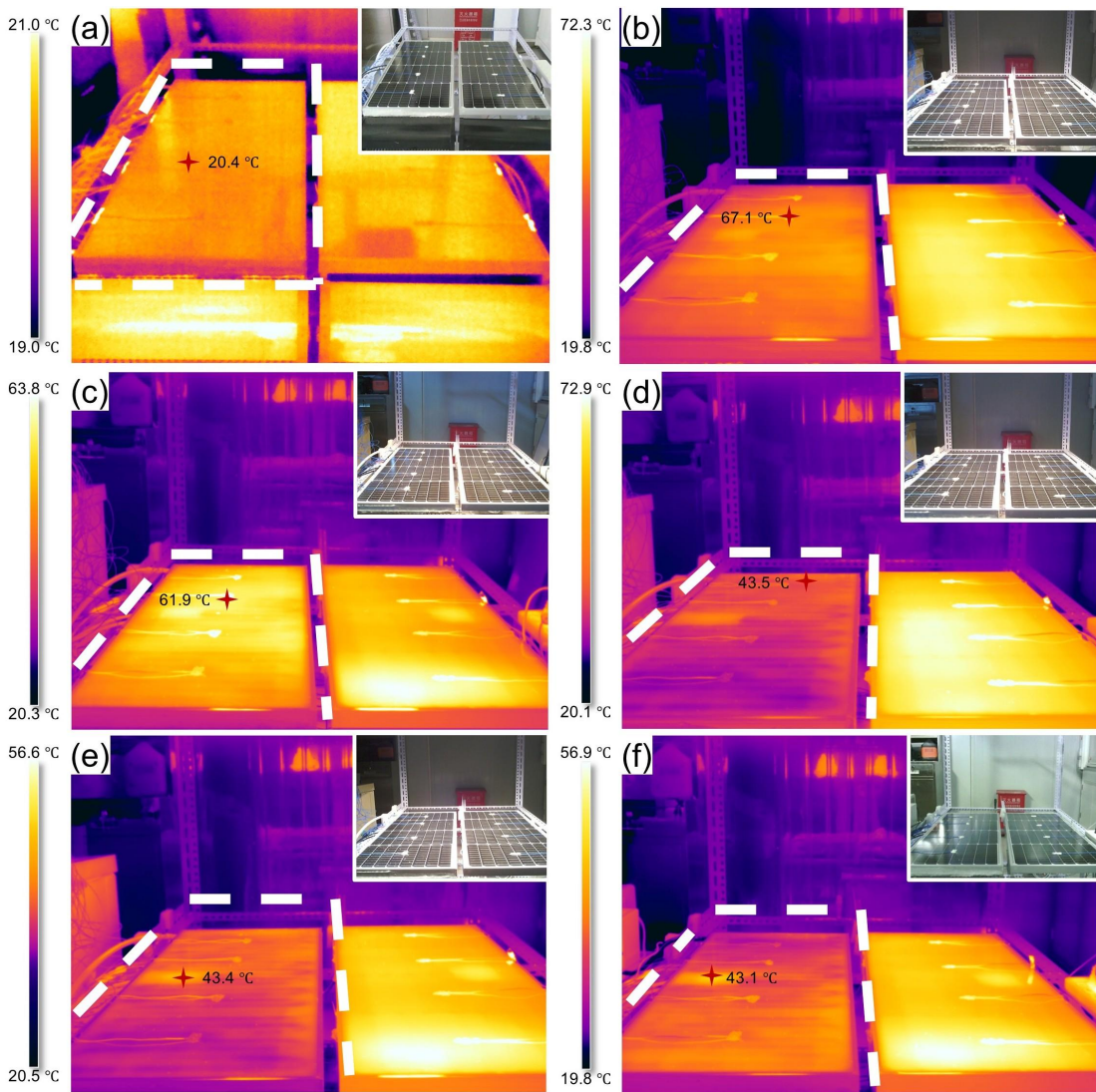
4 生物质基阻燃型CPCM的应用

3. 太阳能光伏光热一体:



4 生物质基阻燃型CPCM的应用

3. 太阳能光伏/光热一体:



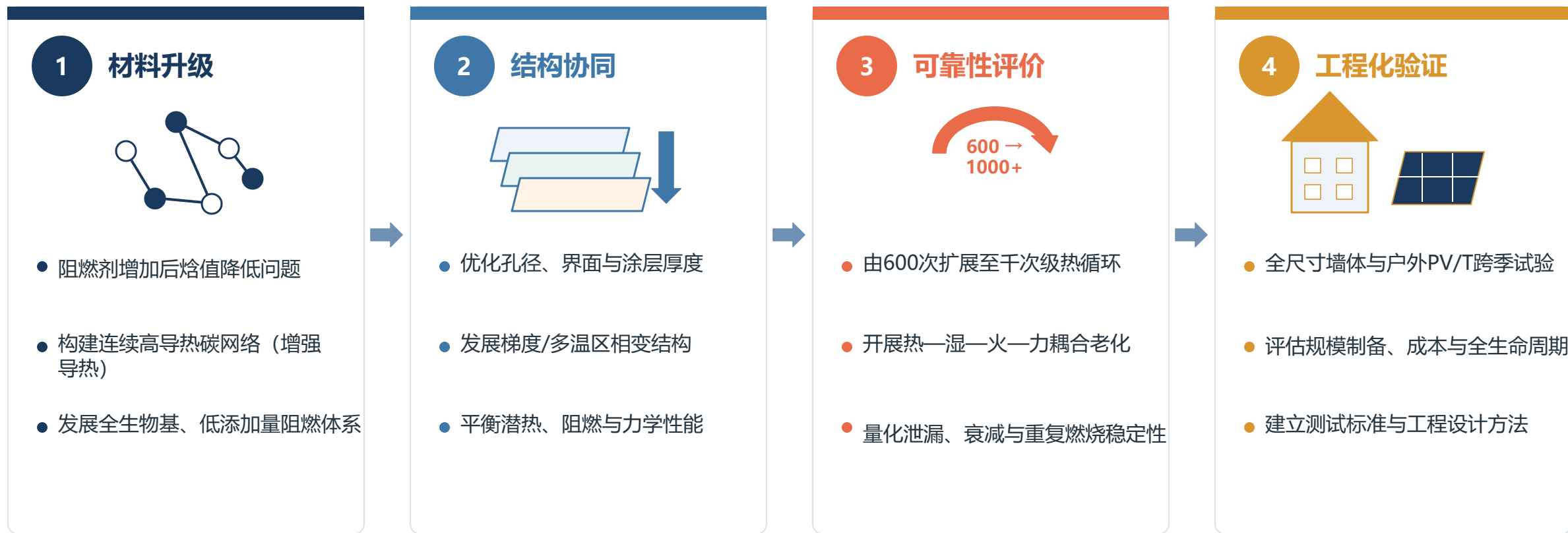
不同运行条件下的总体能效: (a) 太阳辐射量; (b) 空气流量; (c) 水流率; (d) 混合冷却模式。

小结

构建的RHB-CPCM/空气-水双通道PV/T模块通过潜热缓冲与双介质协同取热, 使光伏平均温度降低35.5 °C、电效率相对提高16.87%, 热回收效率达81.65%, 净能源效率和净焓效率分别达到86.52%和21.20%。

5 结论与展望 >>>

从材料性能优化走向“构件—系统—工程化”的长期可靠性验证



目标 →

形成“可规模制备—可长期服役—可量化节能”的生物质基阻燃CPCM技术体系

谢谢聆听 · 欢迎批评指正



汇报人：李超恩
联系方式：15221459727
邮箱：lichaoen@Hotmail.com
微信：15221459727

筑梦课题组：孙志伟、徐晖、郭城志、陈芳、王浩