

十二水硫酸铝钾基复合相变材料的构筑及热性能强化研究

孟祥宇 吕鑫 华维三 章学来

(上海海事大学 商船学院 上海 201306)

摘要 为实现中低温场景的高效热存储,基于十二水硫酸铝钾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, PASD)的特性,选取其为储热材料,为解决相变温度高、过冷度大及导热性能差等瓶颈问题,本文通过“共晶改性-成核调温-导热增强”的协同改性策略,成功构筑了一种高性能复合相变材料。筛选了7种潜在共晶组分,发现硝酸钾(KNO_3)可与之形成稳定共晶体系,在质量分数16%的配比下,相变温度由92.5 °C降至77.4 °C,潜热值保持在248.9 J/g,过冷度降至6.03 °C。机理研究表明, K^+ 离子的引入通过削弱 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 络合离子的水合作用,有效降低了晶体熔融能垒。进一步引入质量分数2%的七水硫酸镁(MSH)作为晶格匹配型成核剂,凭借其与其与PASD相似的斜方晶系结构诱导异相成核,将过冷度基本消除(接近0 °C),并将相变温度微调至75.8 °C。最终,采用质量分数为5%的200目石墨粉(GP200)作为导热增强相,构建了高效导热网络,使复合材料导热系数提升至1.215 W/(m·K),较基体材料提高了217%,而潜热值仍保持在219.0 J/g的高水平。该研究为高性能无机水合盐相变材料的改性制备设计提供了理论依据,在太阳能光热利用与工业余热回收领域展现出广阔应用前景。

关键词 十二水硫酸铝钾;共晶相变材料;过冷度抑制;导热强化;热能存储

中图分类号: TB34;TK02;TK512

文献标识码: A

Construction and Thermal Performance Enhancement of Potassium Aluminum Sulfate Dodecahydrate-Based Composite Phase Change Materials

Meng Xiangyu Lü Xin Hua Weisan Zhang Xuelai

(Shanghai Maritime University, College of Merchant Shipping, Shanghai, 201306, China)

Abstract In this study, potassium aluminum sulfate dodecahydrate ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, PASD) was selected as the thermal storage material to achieve efficient thermal storage in medium-to-low temperature ranges. To overcome its drawbacks, such as its high phase transition temperature, significant supercooling, and poor thermal conductivity, a synergistic modification strategy of "eutectic modification-nucleation temperature adjustment-thermal conductivity enhancement" was employed to successfully obtain a high-performance composite phase-change material. Seven potential eutectic components were screened, and potassium nitrate (KNO_3) was found to form a stable eutectic system with PASD. At a KNO_3 mass fraction of 16%, the phase transition temperature decreased from 92.5 to 77.4 °C, whereas the latent heat value remained at 248.9 J/g, and the supercooling was reduced to 6.03 °C. Mechanistic studies revealed that the introduction of K^+ effectively lowered the energy barrier for crystal melting by weakening the hydration of $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ complex ions. Furthermore, the addition of magnesium sulfate heptahydrate (MSH) at 2% mass fraction as a lattice-matched nucleating agent induced heterogeneous nucleation owing to the similar orthorhombic crystal structures of MSH and PASD, nearly eliminating supercooling (i. e., supercooling approached 0 °C) and fine-tuning the phase transition temperature to 75.8 °C. Finally, 200-mesh graphite powder (GP200) was used at 5% mass fraction as a thermal conductivity-enhancing phase to construct an efficient thermal network, increasing the thermal conductivity of the composite to 1.215 W/(m·K), achieving 217% improvement over that of the base material, while maintaining a high latent heat of 219.0 J/g. This study provides a theoretical basis for the modification and preparation of high-performance hydrated inorganic salt-based phase-change materials, demonstrating their broad application prospects in solar thermal utilization and industrial waste heat recovery.

Keywords potassium aluminum sulfate dodecahydrate; eutectic phase change material; inhibited subcooling; heat conduction enhancement; thermal energy storage

全球能源结构转型与“碳达峰、碳中和”目标的推进,对可再生能源的高效存储与稳定输出提出了

迫切需求^[1]。太阳能以其资源无限、清洁低碳的特性成为理想选择,然而其固有的间歇性与不稳定性严

重制约了直接利用效率^[2]。为了提升其利用率,解决能源供求矛盾,热能储存技术应运而生^[3-4]。热能储存分为显热蓄热、相变蓄热和化学蓄热^[5-6]。相变蓄热技术因其独特性质,已成为提升太阳能系统效率的关键技术之一^[7-8],在太阳能热利用、电力削峰填谷、余热回收利用、冷链物流以及建筑暖通空调节能等领域具有很大的应用潜力^[9-10]。

中低温储热是热能存储的主流应用场景,如太阳能热水器、太阳能供暖和低温工业余热回收等。由于民用热水和供暖需匹配末端需求(如生活热水温度为20~60℃,供暖末端供水温度为40~60℃),低温工业用热(如食品加工、小型烘干需50~80℃),相

变材料(phase change material, PCM)温度需略高于用热需求5~10℃以保证热量释放效率,若相变温度过高,会导致PCM无法完成相变过程,只能通过显热储热,降低储热容量,因此用于蓄热的PCM最佳相变温度范围为40~80℃。对比众多相变材料,如十二水磷酸氢二钠、三水醋酸钠或七水硫酸镁等,无机水合盐十二水硫酸铝钾(potassium aluminum sulfate dodecahydrate, PASD)因其相变潜热高(~250 J/g)、原料来源广、成本尤为低廉及环境友好等优势(如表1所示),被视为中低温储热领域的理想候选材料之一^[11-13]。

表1 几种相变材料特性对照

Tab.1 Comparison of properties of several phase change materials

名称	相变温度/℃	相变潜热/(kJ/kg)	热导率/[W/(m·K)]	过冷	相分离	稳定性	主要工程应用	优势
十二水硫酸铝钾	92.5	约260	约0.6	轻微	不易发生	优良	防火材料、水处理混凝剂、中温储能	填补70~100℃中温空白、兼具防火与水处理能力
十二水磷酸氢二钠	35	约250	较低	轻微	易吸潮、结块	一般	食品添加剂、医药缓冲剂	低温储能潜力
三水醋酸钠	58	200~260	较低	严重	易分层	一般	实验室相变材料研究	潜热较高但需要解决过冷
七水硫酸镁	150	约146	约0.4	存在	严重	较差	农业肥料、医疗、建材	高温稳定性较差

然而,与大多数无机水合盐相似,PASD在实际应用中面临三大核心挑战:1)相变温度偏高(约92.5℃),限制了其在低温集热场景的应用,需要通过共晶改性的方法去降低相变温度;2)结晶过程中过冷现象(10~20℃),导致热量无法按需释放,主要通过添加成核剂去抑制过冷;3)本征导热系数较低(0.4~0.6 W/(m·K)),制约了储/放热速率^[14],一般需要添加膨胀石墨等材料实现导热强化,如表2所示。例如,Zhang Suling等^[15]通过引入丙氨酸将PASD相变温度成功降至74.61℃;Xiong Teng等^[16]通过加入尿素可有效降低复合材料的相变温度,当尿素比例为10%时,相变材料的相变温度降至72.52℃,潜热值为157.7 J/g;Qiu Wenjuan等^[17]发现KAl(SO₄)₂·12H₂O可与赤藓糖醇形成共晶。该共晶相变材料具有72.46℃的相变温度和243.4 J/g的高潜热值,导热系数由0.6129 W/(m·K)提高至8.3630 W/(m·K);宋婧等^[18]证实MgCl₂·6H₂O可将PASD过冷度控制在1℃以内;Liu Yuan等^[19]则通过添加纳米碳将PASD/Na₂SO₄·10H₂O复合体系的导热系数提升至0.910 W/(m·K)。

尽管已有研究取得了一定进展,但单一改性手段一般难以兼顾相变温度、潜热值、过冷度及导热系数等多重性能指标的协同优化。例如,共晶改性常

表2 挑战及应对策略

Tab.2 Challenges and coping strategies

三大核心挑战	解决手段	主要目的	可能存在的问题
相变温度偏高	共晶改性	降低相变温度	降低潜热
过冷现象	添加成核剂	抑制过冷	影响热稳定性
导热系数较低	添加导热材料	强化传热	提升成本

以牺牲潜热为代价,而成核剂的引入可能对热稳定性产生负面影响。因此,如何通过多步骤、系统性的复合改性策略,在显著降低相变温度与过冷度的同时,保持高潜热并显著提升导热性能,是当前PASD基相变材料研究的关键科学问题与技术难点。本研究旨在通过精准的组分设计与多尺度结构调控,构筑一种综合性能优异的PASD基复合相变材料(composite phase change material, CPCM),并深入揭示其热性能强化机理,为推动其实际工程应用提供坚实的理论与实验基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:实验所用十二水硫酸铝钾(PASD,分析纯)、硝酸钾(potassium nitrate, KNO₃,分析纯)、七水硫酸镁(magnesium sulfate heptahydrate, MSH,分析

纯)、六水氯化镁(magnesium chloride hexahydrate, MCH, 分析纯)、聚丙烯酸钠(sodium polyacrylate, PAAS, 化学纯)、黄原胶(xanthan gum, XG, USP级)及不同目数石墨粉(graphite powder, GP)均购自国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均未经进一步纯化直接使用。

仪器:采用德国NETZSCH公司DSC200F3型差示扫描量热仪进行热物性分析;导热系数使用瞬态平面热源法导热仪(Hotdisk)测定;采用KYKY EM 6000型扫描电子显微镜观察样品微观形貌;晶体结构分析使用德国BRUKER公司Advance型X射线衍射仪完成;步冷曲线通过安捷伦34972A数据采集仪配合K型热电偶记录。

1.2 复合相变材料的制备

本研究采用熔融共混-机械研磨法制备CPCM, 具体流程如下:

1) 共晶基体制备:将PASD与预设比例的共晶材料(如 KNO_3)在玛瑙研钵中初步研磨混合,转移至50 mL烧杯后,置于 $(94\pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中加热熔融。期间采用聚乙烯薄膜密封杯口以减少水分挥发,并通过手动搅拌确保组分均匀。

2) 成核剂/导热剂复配:在共晶基体完全熔融后,依次加入成核剂(MSH等)与导热增强剂(石墨粉)。通过磁力搅拌进行初步分散,随后使用超声波处理器(WM-1000)在40 kHz下处理10 min,以打破团聚体,确保添加剂在基体中的均匀分布。

3) 成型与固化:将混合均匀的熔融液倒入预热的模具中,在室温下自然冷却固化,得到最终的CPCM块体。

制备工艺流程如图1所示。

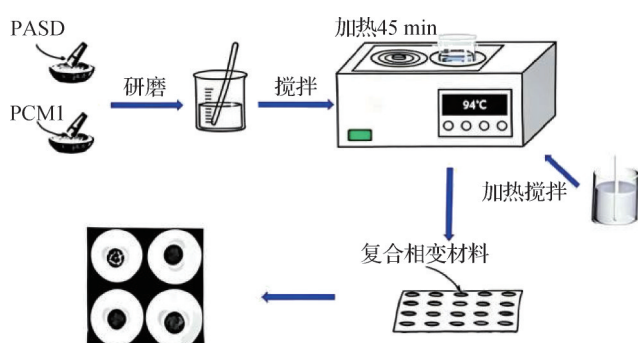


图1 CPCM制备流程

Fig.1 The composite phase change material preparation process

1.3 性能表征方法

热性能表征:不同差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)升温速率会对PCM的相变

温度和潜热测量结果产生显著影响,常见研究多选取 $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率^[20]。因此,为了满足在测试精度、效率、峰形分辨率及数据可比性之间的最优折中,本研究采用DSC在氮气气氛(流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$)下,以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 扫描至 100°C ,用于测定相变温度与潜热值。样品质量控制 $5\sim 10\text{ mg}$,并使用标准铝坩埚密封。在差示扫描量热法(DSC)测定PCM的相变温度和潜热时,温升速率是关键参数。

步冷曲线测试:将约 20 g 样品置于试管中,插入K型热电偶。先将样品在 94°C 水浴中完全熔化,然后移至室温环境中自然冷却,数据采集仪以 1 s 间隔记录温度-时间曲线,用于分析过冷度与相变平台特性。

导热系数测试:依据ISO 22007-2标准,使用Hotdisk导热仪在 $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 下测量固体样品的导热系数。测试前,将2个平行样品夹持瞬态平面热源法(transient plane source, TPS)传感器,并在接触面涂抹导热硅脂以减小接触热阻。每个样品测量3次取平均值。

结构与形貌表征:采用X射线衍射(x-ray diffraction, XRD)分析材料的晶体结构,扫描范围 $5^\circ\sim 90^\circ(2\theta)$ 。利用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察样品断面形貌,非导电样品在进行测试前需经离子溅射仪喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 材料复合改性和热物性分析

复合改性主要基于热力学相平衡与分子间相互作用,通过引入第2组分形成共晶体系,破坏原晶体的规整性,从而降低其熔融温度。本研究系统评估了硫酸钾(K_2SO_4)、硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硝酸钾(KNO_3)及4种糖醇(甘露醇、麦芽糖醇、葡萄糖、木糖醇)与PASD的共晶效果。

2.1.1 PASD/ K_2SO_4

硫酸钾作为一种重要的无机盐类化合物,因其优良的物理和化学性质,如吸湿性小、不易结块等,在多个领域展现出广泛的应用潜力。通常,硫酸钾在水中的溶解性随温度而增加,而其稳定的化学性质也使其成为农业肥料、工业生产以及科学研究中的宝贵资源。图2所示为不同质量分数 K_2SO_4 的DSC曲线,由图2可知,对于十二水硫酸铝钾,硫酸钾的降温效果并不明显,仅为 $2\sim 4^\circ\text{C}$,且降温需要牺牲较大的潜热值,潜热值均降至 $200\text{ J}/\text{g}$ 以下。

图3所示为不同质量分数 K_2SO_4 实物。由图3可

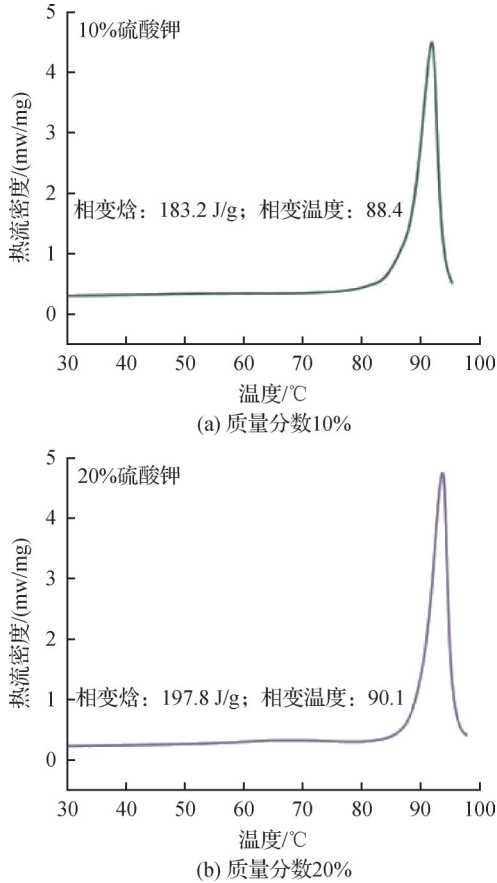


图2 不同质量分数 K_2SO_4 的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of K_2SO_4 with different mass fractions

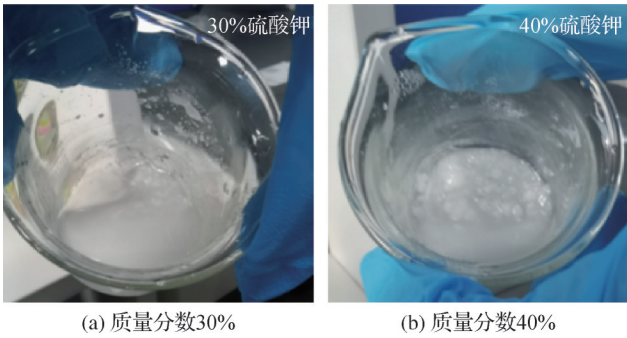


图3 不同质量分数 K_2SO_4 实物

Fig.3 Actual image of K_2SO_4 in different mass fractions

知,随着硫酸钾比例的增加,硫酸钾已经难以溶于PASD中,因此硫酸钾并不适合作为PASD的调温剂。

2.1.2 PASD/ $(NH_4)_2SO_4$

硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)作为一种无机盐类化合物,具有较强的吸湿性,与硫酸铝钾相同,硫酸铵在农业、化工和环境工程等多个领域发挥着至关重要的作用。其分子结构由2个铵离子(NH_4^+)和1个硫酸根离子(SO_4^{2-})组成,这使其在水中易溶且具有良好的化学稳定性。与硫酸钾相比,硫酸铵更易与PASD之间形成氢键并降低相变材料的温度。 NH_4^+ 的极性强,与水分子结合力强,因此能减弱PASD的水合作用,

从而有利于降低硫酸铝钾水合盐体系的熔点。图4所示为质量分数为10%、20% $(NH_4)_2SO_4$ DSC图,由图4可知,在质量分数为10%、20%时均具有较大的相变潜热,当质量分数增至30%时体系相变温度下降更多,潜热值也降低更多。

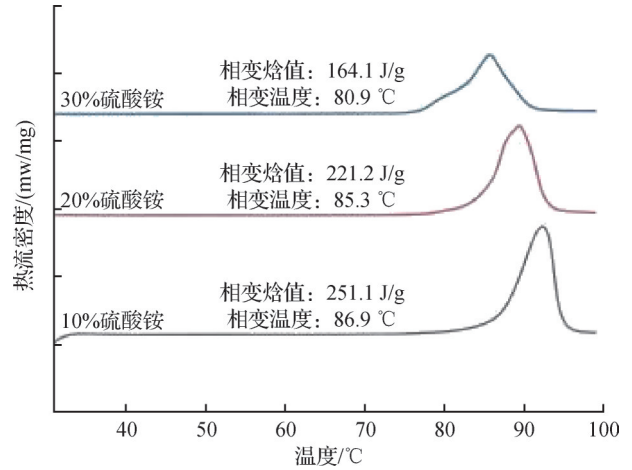


图4 不同质量分数 $(NH_4)_2SO_4$ DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of $(NH_4)_2SO_4$ at different mass fractions

当质量分数大于30%时,硫酸铵溶解度达到最大,已经无法完全与PASD形成共融。总体而言,与硫酸钾相比,硫酸铵与PASD具有更好的相融性,其降温效果也比硫酸钾更好。

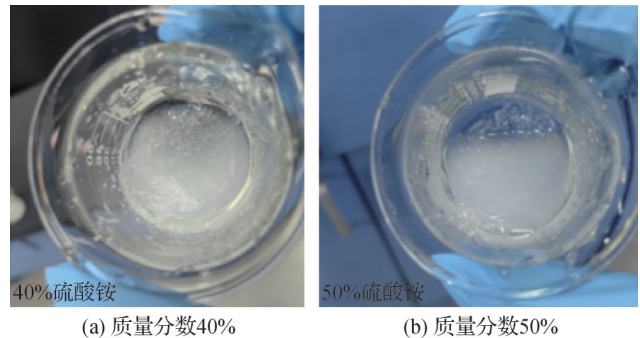


图5 不同质量分数 $(NH_4)_2SO_4$ 实物

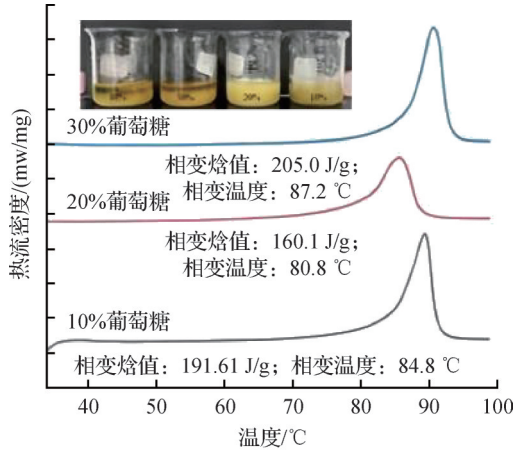
Fig.5 Actual image of ammonium sulfate in different mass fractions

2.1.3 PASD/糖醇

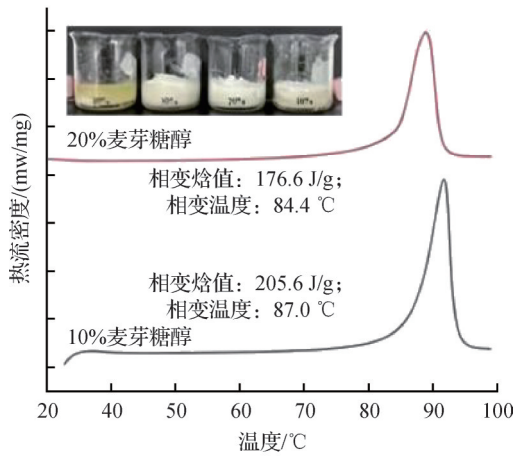
相比之下,糖醇类材料虽具有高潜热,但其分子结构与PASD相容性差,导致复合体系在冷却时难以结晶,结晶点偏移极大(常超过 $15^\circ C$),如图6所示。这种动力学阻滞现象源于糖醇分子阻碍了PASD晶核的生长,使得体系需要更大的驱动力(即过冷度)才能发生相变。

2.1.4 PASD/ KNO_3

表3所示为PASD/ KNO_3 复合材料的热物理性质。



(a) 不同质量分数葡萄糖



(b) 不同质量分数麦芽糖醇

图6 糖醇体系复合材料样品及DSC曲线

Fig.6 Composite samples of sugar-alcohol system and DSC curves

由表3可知,硝酸钾表现出最优的综合性能。当质量分数为16%~18%时,相变温度稳定在77~78 °C,潜热值保持在243.0 J/g以上。其降温机理可归因于:KNO₃电离出的K⁺离子与PASD水合层中的水分子发生竞争性水合作用,如图7所示,部分削弱了[Al(H₂O)₆]³⁺络合离子的稳定性,降低了晶体熔融所需的能量,从而导致相变温度下降。图8(b)的XRD图谱显示,复合材料的衍射峰为PASD与KNO₃衍射峰的简单叠加,PASD最强峰的消失,表明其原有的长程有序结构被破坏,未出现新物相的衍射峰,证实了共晶相互作用的物理本质。

图9所示SEM图像进一步揭示了共晶改性对微观结构的影响。纯PASD呈现规整的立方晶体(图9(a)),而复合后(图9(c))晶体表面出现明显裂纹和圆滑化边缘,这表明KNO₃的掺入干扰了PASD的正常结晶过程,诱导了晶体缺陷的产生,这与相变温度的降低和过冷度的改善在微观层面上相互印证。

表3 PASD/KNO₃复合材料的热物理性质

Tab.3 Thermophysical properties of PASD/KNO₃ composites

KNO ₃ 质量分数/%	熔化温度/°C	潜热值/(J/g)	过冷度/°C
10	78.2	256.9	—
12	78.1	250.5	—
14	77.9	235.6	6.22
16	77.4	248.9	6.03
18	78.1	243.3	4.74
20	77.7	254.1	5.92
22	79.3	197.8	—

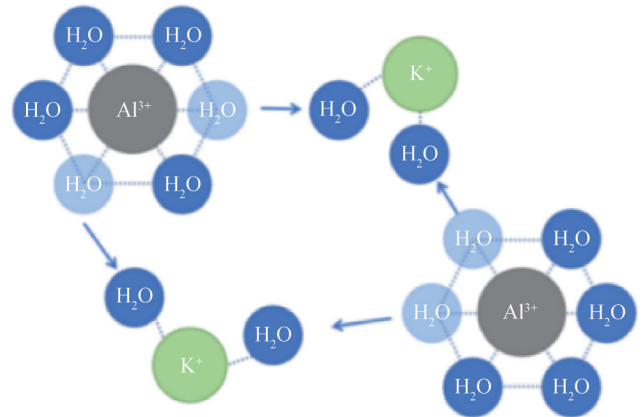


图7 K⁺离子与PASD水合层竞争性水合作用

Fig.7 The competitive hydration between K⁺ions and the PASD hydration layer

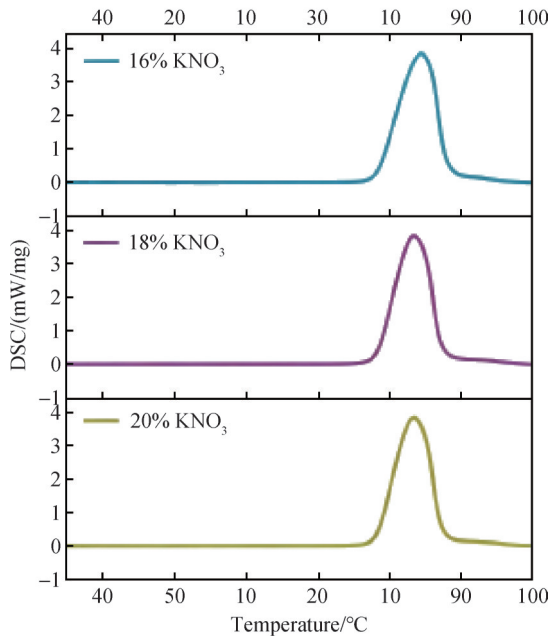
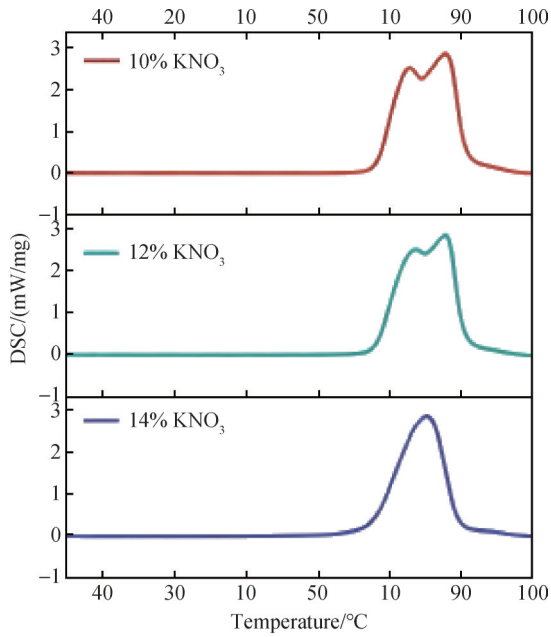
2.2 成核剂的作用机理与性能调控

为抑制PASD/KNO₃共晶体系的过冷现象,以添加质量分数为16%的KNO₃样品为基材,选取2种增稠剂(PAAS, XG)和2种水合盐(MSH, MCH)作为成核剂进行深入研究。

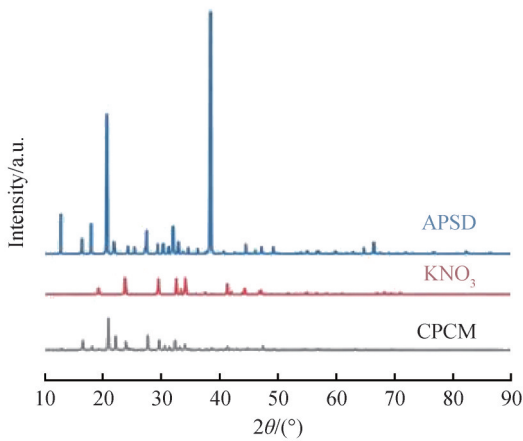
PAAS与XG的作用机制对比:PAAS作为聚电解质,在酸性(PASD溶液pH≈3~4)环境中链段会发生一定程度的卷曲与降解。降解产生的小分子碎片或微观凝胶颗粒可作为物理成核点,促进晶体析出,因此能有效降低过冷度,如图10、图11所示,质量分数16%的KNO₃样品体系最低至2.76 °C。

表5所示为PASD/PAAS复合材料的热物理性质。由表5可知,当PAAS质量分数从0.5%升至1.0%时,结晶温度快速由61.67 °C降至51.64 °C,后随PAAS的添加,结晶温度变化幅度较小,仅从51.64 °C降至50.09 °C;在PAAS添加质量分数至1.5%时,得到最小过冷度2.76 °C。

如表6所示,当XG质量分数从0.5%增至1.0%时,结晶温度快速由61.67 °C降至57.97 °C,后随XG的添加,结晶温度变化幅度较小,仅从57.97 °C降至



(a) PASD/KNO₃的DSC曲线



(b) PASD, KNO₃及PASD/KNO₃的XRD图谱

图8 不同材料的DSC曲线与XRD图谱
Fig.8 DSC curves and XRD spectra of different materials

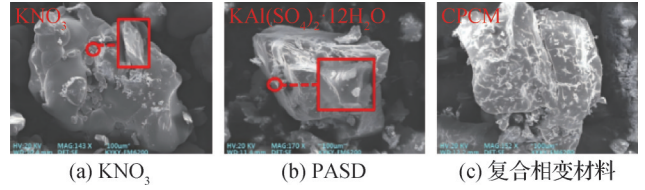


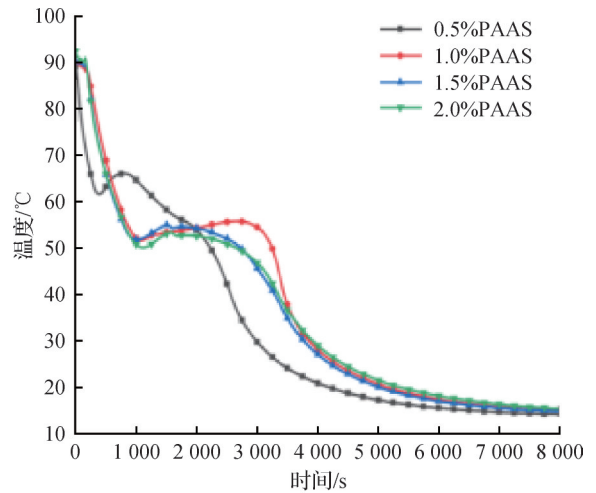
图9 基材及共晶材料SEM图

Fig.9 SEM images of the substrate and eutectic material

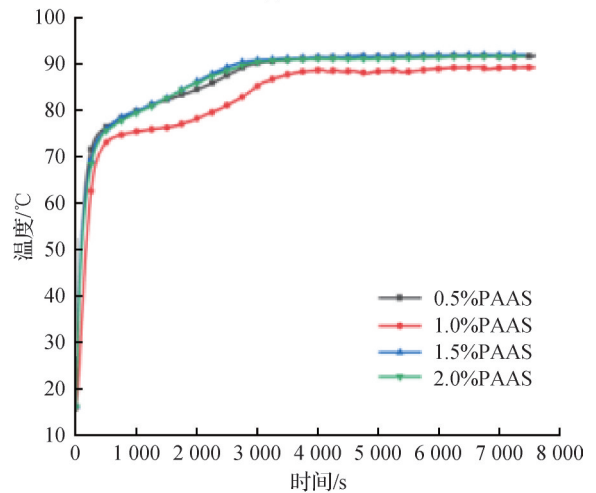
表4 增稠剂和成核剂对比

Tab.4 Comparison of thickener and nucleating agent

材料类型	名称	作用效果	抑制过冷度机理
增稠剂	PAAS	改变PCM流动性, 防止相分离	无直接机理,仅通过物理束缚产生微弱影响
	XG		
成核剂	MSH	降低或消除过冷度	异质成核、降低成核势垒、提供成核点位
	MCH		



(a) 凝固曲线



(b) 融化曲线

图10 不同质量分数PAAS凝固融化曲线

Fig.10 Melting and solidification curves of PAAS at different mass fractions

57.53 °C;在XG添加质量分数为2.0%时,得到最小过冷度2.31 °C。

表5 不同质量分数PAAS样品温度和过冷度

Tab.5 Temperature and supercooling of PAAS samples at different mass fractions

增稠剂质量分数/%	结晶温度/°C	过冷度/°C
0.5	61.67	4.35
1.0	51.64	4.14
1.5	51.83	2.76
2.0	50.09	3.28

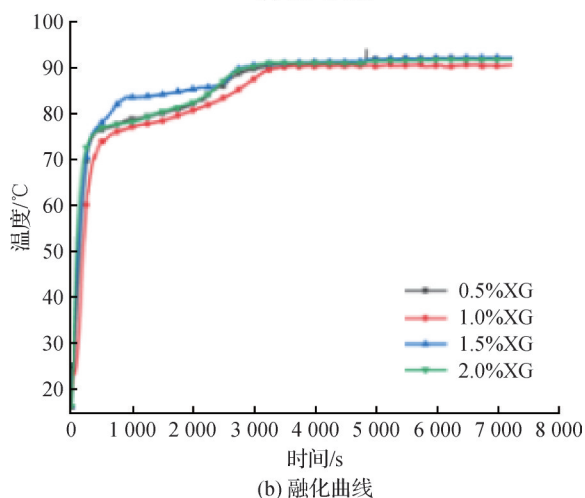
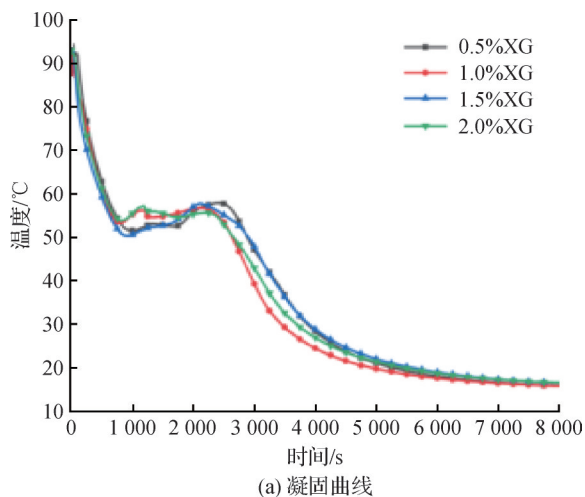


图11 不同质量分数XG的融化凝固曲线

Fig.11 Melting and solidification curves of XG at different mass fractions

表6 不同质量分数XG样品温度和过冷度

Tab.6 Temperature and undercooling of samples at different mass fractions

增稠剂质量分数/%	结晶温度/°C	过冷度/°C
0.5	61.67	7.98
1.0	57.97	3.16
1.5	57.78	6.47
2.0	57.53	2.31

然而,PAAS在高温和含氧条件下易发生热氧化降解,在酸性环境或金属离子催化作用下会加剧其降解,随之导致复合材料体系黏度下降、相分离加剧,潜热值的显著波动与下降。与之相比,XG具有刚性的双螺旋结构,抗酸碱性强,其成核作用更依赖于形成三维网络结构束缚水合离子,从而提供成核模板。因此,XG对潜热值的影响较小,但其降低过冷度的效果不如PAAS显著(图12)。

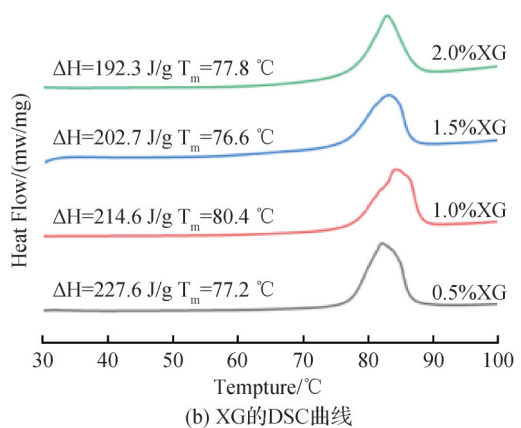
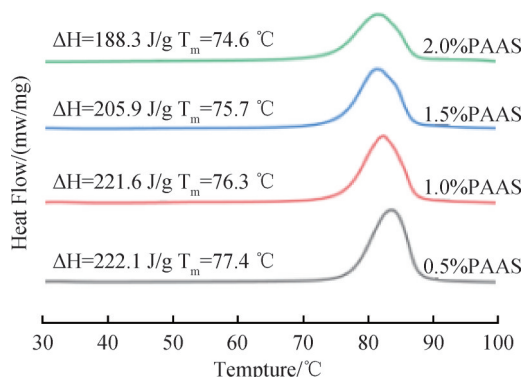
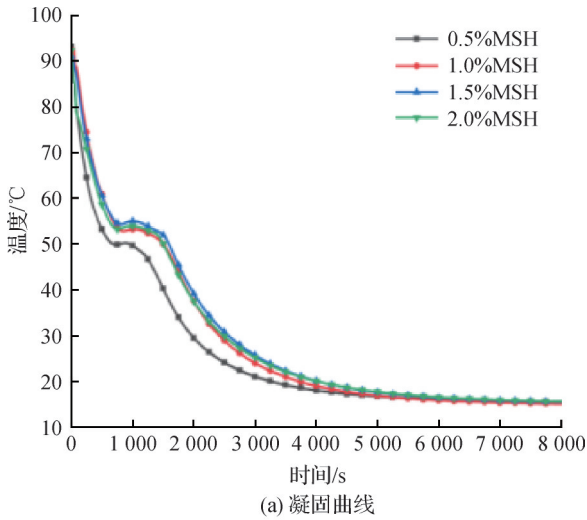


图12 不同质量分数PAAS和XG对体系潜热值的影响

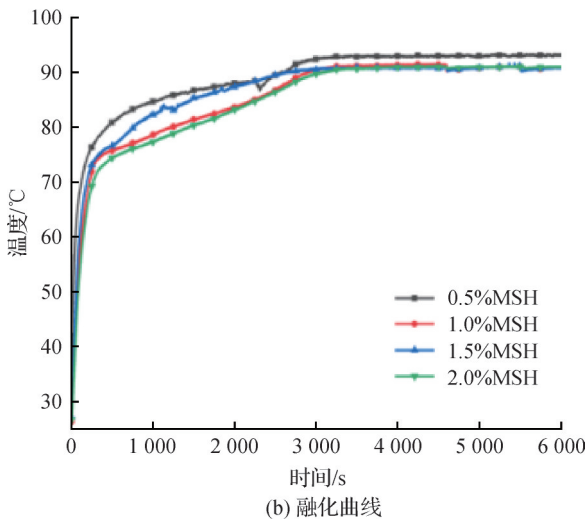
Fig.12 Effect of different mass fractions of PAAS and XG on latent heat value of system

MSH的卓越成核效果与机理:MSH表现出最佳的成核调温性能,如图13所示。其根本原因在于晶格匹配机制:MSH与PASD同属斜方晶系,其晶格常数与PASD具有较低的错配度。这种结构相似性使得MSH晶体表面能够为PASD的结晶提供有效的异相成核基底,大幅降低了成核势垒,从而使结晶过程在接近热力学平衡温度下即可发生。

表7所示为PASD/MSH复合材料的热物理性质。由表7可知,在添加质量分数2%MSH后,PASD/KNO₃体系的过冷度基本被消除,且通过添加质量分数为0.5%~2.0%的MSH,对样品结晶温度影响并不明显,最大差值仅为1.87°C。即MSH的引入并未引起严



(a) 凝固曲线



(b) 融化曲线

图 13 不同质量分数 MSH 的凝固融化曲线

Fig.13 Coagulation-melting curves of MSH at different mass fractions

重的相分离或潜热值的急剧下降,显示了其良好的相容性。

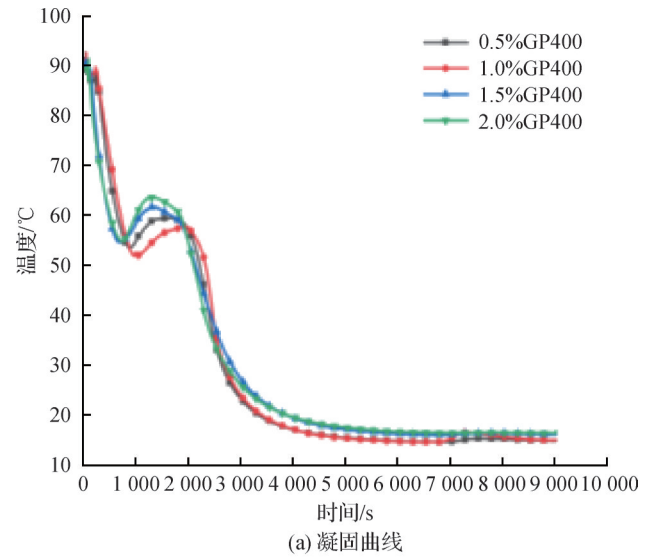
表 7 不同质量分数 MSH 样品温度和过冷度

Tab.7 Temperature and undercooling of samples at different mass fractions

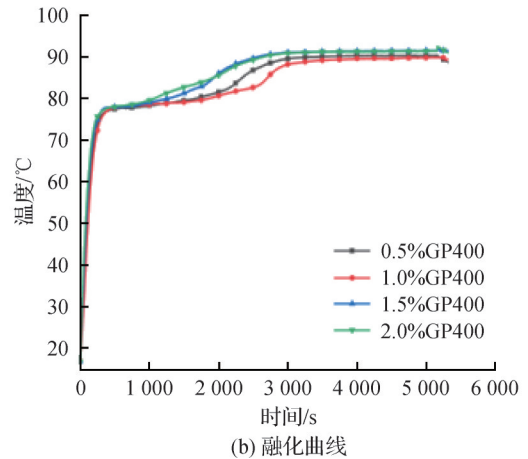
MSH 质量分数/%	结晶温度/°C	过冷度/°C
0.5	53.50	0.30
1.0	53.19	0.32
1.5	55.06	1.09
2.0	53.45	0

MCH 的不稳定性分析:与 MSH 相反, MCH 的引入导致了体系的不稳定,步冷曲线出现非稳定结晶,结晶曲线如图 14 所示,且在循环测试中伴随容器破裂。这可能是由于 MCH 水解产生的 H⁺与 PASD 体系相互作用,或 MCH 自身在循环中发生不完全可逆的

相变,产生了体积应力,破坏了材料的宏观完整性。



(a) 凝固曲线



(b) 融化曲线

图 14 不同质量分数 MCH 的凝固融化曲线

Fig.14 Coagulation-thawing curves of MCH at different mass fractions

2.3 导热增强路径与多尺度结构构建

为解决导热系数低的问题,本研究系统考察了石墨粉目数(80、200、400、2 000 目)和添加比例对 PASD/KNO₃/MSH 复合材料导热性能的影响。

不同目数石墨粉实物如图 15 所示,200 目石墨粉在分散性与导热提升间取得了最佳平衡。80 目石墨粉因粒径过大,在基体中分布稀疏,难以形成连续导热网络;2 000 目石墨粉则因比表面积巨大,颗粒间范德华力强,易发生团聚,反而在基体中形成导热孤岛,并阻碍熔融过程的均匀性。200 目和 400 目石墨粉分散性较好,但 200 目石墨粉因其更佳的颗粒级配,在相同质量分数下能构建更有效的三维导热通路。

图 16 所示为石墨粉添加比例与复合材料导热系数及潜热值的关系。随着 GP200 比例增加,导热系数

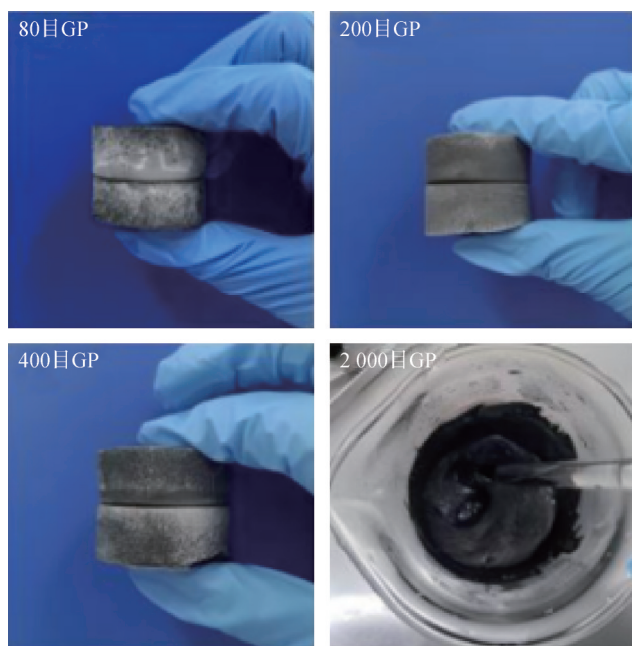


图 15 不同目数石墨粉实物

Fig.15 Physical images of graphite powder with different particle sizes

显著提升,在质量分数1%~5%区间内增长最为迅速,随后增幅趋缓,符合渗流理论^[21]规律:复合材料中导热填料形成连续网络和临界行为,即当填料体积分数 f 低于临界值 f_c (渗流阈值)时,复合材料的有效导热系数随 f 缓慢增加;当 f 超过 f_c 时,导热系数会发生突变,呈指数级快速上升。

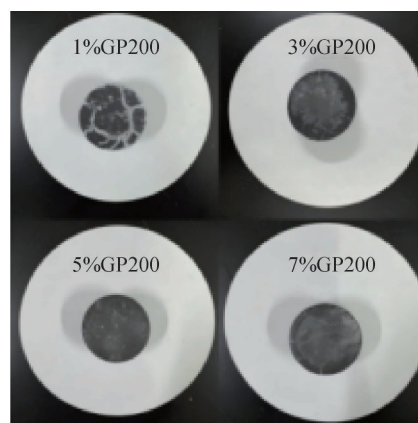
当添加量为5%时,导热系数达到 $1.215 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。值得注意的是,潜热值并未随石墨粉添加呈线性下降。在低质量分数(1%)下,潜热值甚至略有升高,推测原因是石墨粉的成核作用促进了基体材料更完善地结晶,释放了原本因动力学限制而未被DSC检测的潜热。直至7%,因惰性填料占比过高,潜热值才开始显著下降。因此,5%被确定为最优质量分数,成功实现了高导热($1.215 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)与高潜热($219 \text{ J}/\text{g}$)的协同。

3 结论

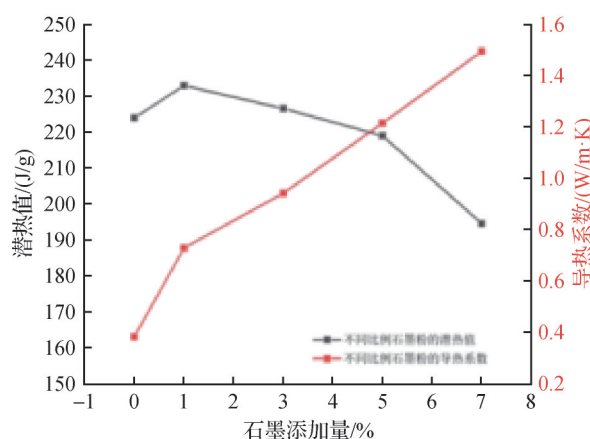
本文通过共晶改性-过冷抑制-强化传热的分步构筑策略,成功制备了一种综合性能优异的十二水硫酸铝钾基复合相变材料,得到如下结论:

1) 共晶改性机制:硝酸钾是通过物理共晶作用降低PASD相变温度的最优组分,其 K^+ 离子通过竞争水合机制有效削弱了PASD晶体的稳定性。在质量分数16~18%下,相变温度降至 $77\sim 78^\circ\text{C}$,且潜热值保持在 $243 \text{ J}/\text{g}$ 以上。

2) 过冷抑制机理:七水硫酸镁(MSH)凭借其与



(a) 各质量分数GP200



(b) 潜热值与导热系数关系

图 16 实物图及潜热值与导热系数关系

Fig.16 Picture of real products & relationship between latent heat value and thermal conductivity

PASD相似的斜方晶系结构,提供了高效的异相成核位点,是消除共晶体系过冷度的关键。质量分数2%的添加量即可将过冷度基本消除至 0°C ,同时将相变温度微调至 75.8°C 。

3) 导热强化路径:200目石墨粉能在PASD基体中构建高效的三维导热网络,在质量分数5%的添加量下,复合材料导热系数提升至 $1.215 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,增幅达217%,且潜热值仍保持在 $219 \text{ J}/\text{g}$ 的高水平。

4) 材料最终性能:确定的复合材料配方为PASD+16% KNO_3 +2%MSH+5%GP200。该材料相变温度为 75.8°C ,潜热值为 $219 \text{ J}/\text{g}$,导热系数为 $1.215 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,兼具适宜的相变温度、高储能密度、近乎无过冷的特性以及优异的传热性能,在中低温太阳能热利用与工业余热回收领域具备应用潜力。

本文成功优化了PASD基材料的热性能,但仍存在若干值得深入探索的方向:如成核剂深度探索,未来可尝试更高比例的MSH或其他新型成核剂,以进一步降低相变温度并提升循环稳定性;定型复合相变材料制备,为解决泄漏问题,需开发亲水改性的多

孔骨架(如改性膨胀石墨)或微胶囊化技术,以实现材料的长期稳定封装与使用。

参考文献

- [1] Javadi F S, Metselaar H S C, Ganesan P. Performance improvement of solar thermal systems integrated with phase change materials (PCM), a review[J]. *Solar Energy*, 2020, 206: 330–352.
- [2] Xu J, Wang R Z, Li Y. A review of available technologies for seasonal thermal energy storage [J]. *Solar Energy*, 2014, 103: 610–638.
- [3] He Yan, Liu Keyang, Jiang Mingjing, et al. Effects of microencapsulated phase change materials on the thermal performance of gypsum board [J]. *Energy and Buildings*, 2024, 320: 114602.
- [4] 李拴魁, 林原, 潘锋. 热能存储及转化技术进展与展望 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(5): 1551–1562. (Li Shuankui, Lin Yuan, Pan Feng. Research progress in thermal energy storage and conversion technology [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(5): 1551–1562.)
- [5] Feng P H, Zhao B C, Wang R Z. Thermophysical heat storage for cooling, heating, and power generation: a review [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 166: 114728.
- [6] Palomba V, Frazzica A. Recent advancements in sorption technology for solar thermal energy storage applications [J]. *Solar Energy*, 2019, 192: 69–105.
- [7] Gao Yintao, Zhang Xuelai, Xu Xiaofeng, et al. Application and research progress of phase change energy storage in new energy utilization [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 343: 117554.
- [8] Lin Wenzhu, Yao Xiaoxue, Zhao Wen, et al. Pathways to carbon neutrality in the built environment: Phase change materials[J]. *Green Carbon*, 2024, 2(2): 197–204.
- [9] Pomianowski M, Heiselberg P, Zhang Yiping. Review of thermal energy storage technologies based on PCM application in buildings [J]. *Energy and Buildings*, 2013, 67: 56–69.
- [10] 房满庭, 章学来, 纪珺, 等. 水合盐复合相变材料的研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(4): 709–717. (Fang Manting, Zhang Xuelai, Ji Jun, et al. Progress in hydrated salt based composite phase change materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2019, 8(4): 709–717.)
- [11] George M, Pandey A K, Abd Rahim N, et al. A novel polyaniline (PANI)/paraffin wax nano composite phase change material: Superior transition heat storage capacity, thermal conductivity and thermal reliability [J]. *Solar Energy*, 2020, 204: 448–458.
- [12] Tsushima I, Maeda K, Yamamoto T, et al. Development of a novel supersaturation monitoring system in continuous crystallization of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2022, 45(5): 985–989.
- [13] 张莉, 赵修文, 李博, 等. 浅谈相变材料的应用研究进展 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2021, 19(2): 24–30. (Zhang Li, Zhao Xiuwen, Li Bo, et al. Brief talk on application research progress of phase change materials [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2021, 19(2): 24–30.)
- [14] 毛发, 章学来, 华维三. 十二水硫酸铝钾相变蓄热材料研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(1): 120–130. (Mao Fa, Zhang Xuelai, Hua Weisan. Research progress of aluminum potassium sulfate dodecahydrate phase-change material for thermal energy storage [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(1): 120–130.)
- [15] Zhang Suling, Chen Feifan, Pan Weiquan, et al. Development of heat transfer enhancement of a novel composite phase change material with adjustable phase change temperature [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 210: 110457.
- [16] Xiong Teng, Ok Y S, Dissanayake P D, et al. Preparation and thermal conductivity enhancement of a paraffin wax-based composite phase change material doped with garlic stem biochar microparticles [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 154341.
- [17] Qiu Wenjuan, Bai Yu, Fang Yutang, et al. Preparation and thermal properties of novel inorganic-organic eutectic composite material with high latent heat and thermal conductivity based on aluminum sulfate salt [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105364.
- [18] 宋婧, 曾令可, 税安泽, 等. 钾明矾蓄热性能的研究与改善 [J]. *人工晶体学报*, 2007, 36(2): 358–362. (Song Jing, Zeng Lingke, Shui Anze, et al. Study on heat storage property and improvement of aluminum potassium sulfate [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, 36(2): 358–362.)
- [19] Liu Yuan, Liu Weijun, Zhang Shuhua, et al. Preparation and characterization of new nano-particle mixed as thermal storage material [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 163: 114386.
- [20] 王炎, 陈利平, 陈网桦. 易燃易爆危险化学品 DSC 鉴别方法的研究 [J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(2): 143–149. (Wang Yan, Chen Liping, Chen Wanghua. Identification method of inflammable and explosive hazardous chemicals using differential scanning calorimetry (DSC) [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2018, 25(2): 143–149.)
- [21] 李慧. 基于增材制造技术的无模铸型工艺优化 [D]. 太

原:太原理工大学,2016。(Li Hui. Optimization of patternless casting manufacturing based on additive manufacturing technology [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.)

通信作者简介

华维三,男,副教授,上海海事大学商船学院,18621085953, E-mail: wshua@shmtu.edu.cn。研究方向:相变储能材料与多

领域应用研究。

About the corresponding author

Hua Weisan, male, associate professor, Merchant College, Shanghai Maritime University, 86-18621085953, E-mail: wshua@shmtu.edu.cn. Research fields: phase change energy storage materials and multi-field applications.

(责任编辑:王亚薇)