

碳化三聚氰胺海绵/氯化钠水溶液复合相变蓄冷材料的制备及储能与过冷特性研究

王铁营^{1,2} 苏远翔^{1,2} 刘松松^{1,2} 刘圣春^{1,2} 王浩哲¹

(1 天津商业大学机械工程学院 天津 300134; 2 天津商业大学天津市制冷技术重点实验室 天津 300134)

摘要 为解决传统氯化钠(NaCl)水溶液相变蓄冷材料储能密度低、过冷度大的问题,拓宽其在蓄冷领域的应用前景,本文采用碳化三聚氰胺海绵(CMS)与NaCl水溶液制备复合相变蓄冷材料,在空气中对三聚氰胺海绵(MS)进行不同温度和时间的烧结处理,制备15个CMS样品,采用相关表征手段系统研究其微观结构、导热性能、力学性能及表面润湿性,进一步研究不同质量分数NaCl水溶液的相变特性,并将最优工艺制备的CMS与NaCl水溶液复合,分析复合材料的储能密度与过冷度变化规律。实验结果表明:经400℃高温烧结150 min的CMS仍保持均匀多孔结构,其导热系数达0.039 41 W/(m·K),相较于原始MS提升36.7%,且表现出良好的亲水性,可有效吸附NaCl水溶液;虽然高孔隙率导致其力学性能略有下降,但仍能满足复合蓄冷材料的使用需求。相变特性测试显示,NaCl水溶液的相变潜热随质量分数的增加而降低,过冷度则呈现先升高后稳定的趋势。与纯NaCl水溶液相比,400℃烧结150 min的CMS与NaCl水溶液制备的复合材料,储能密度提升6.3%~15.3%,过冷度显著降低8.2%~70.1%。研究表明,CMS可有效强化NaCl水溶液的相变储能性能并抑制其过冷现象,所制备的复合相变蓄冷材料具有良好的应用潜力,为高效蓄冷材料的设计与制备提供理论依据和技术参考。

关键词 碳化三聚氰胺海绵;氯化钠;相变材料;过冷度;多孔介质

中图分类号:TB34;TK02;TB61⁺1

文献标识码:A

Preparation, Energy Storage, and Supercooling Characteristics of Carbonized Melamine Sponge/Sodium Chloride Aqueous Solution Composite Phase Change Cold Energy Storage Materials

Wang Tieying^{1,2} Su Yuanxiang^{1,2} Liu Songsong^{1,2} Liu Shengchun^{1,2} Wang Haozhe¹

(1. School of Mechanical Engineering Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Refrigeration Technology, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract This study prepared composite phase-change cold storage materials using carbonized melamine sponge (CMS) and NaCl aqueous solution to address the problems of low energy storage density and large supercooling degree of traditional sodium chloride (NaCl) aqueous solution, and broaden their application in cold thermal energy storage. Fifteen CMS samples were prepared by sintering melamine sponge (MS) at different temperatures and durations in air. The microstructures, thermal conductivities, mechanical properties, and surface wettability of the CMS were systematically characterized. The phase-change characteristics of NaCl aqueous solutions with different concentrations were further explored, and the CMS prepared by the optimal process was compounded with an NaCl aqueous solution to analyze the variation rules of the energy storage density and supercooling degree of the composite materials. The experimental results showed that the CMS sintered at 400 °C for 150 minutes exhibited a uniform porous structure and a thermal conductivity of 0.039 41 W/(m·K), which was 36.7% higher than that of the original MS. Additionally, the CMS exhibited good hydrophilicity, which enabled effective adsorption of the NaCl aqueous solution. Although the high porosity resulted in a slight decrease

收稿日期:2026-03-17;修回日期:2026-03-28;录用日期:2026-04-21 责任编辑:田甜

基金项目:国家自然科学基金(52476085, 52206274)。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52476085 & No. 52206274).)



移动阅读

in its mechanical properties, the material could still satisfy the application requirements of composite cold storage materials. The phase change characteristics test showed that the latent heat of phase change of the NaCl aqueous solution decreased with increasing concentration, while the degree of supercooling initially increased and subsequently stabilized. Compared with pure NaCl aqueous solution, the composite material prepared by CMS sintered at 400 °C for 150 minutes, and NaCl aqueous solution exhibited an energy storage density increase of 6.3%~15.3%, and a significant reduction in supercooling degree of 8.2%~70.1%. The results indicate that CMS can effectively enhance the phase-change energy-storage performance of NaCl aqueous solutions and inhibit supercooling. The prepared composite phase-change cold-storage material demonstrates good application potential, which provides a theoretical basis as well as technical reference for the design and preparation of high-efficiency cold-storage materials.

Keywords carbonized melamine sponge; sodium chloride; phase change material; degree of subcooling; porous media

随着生活质量的提高和工业的快速发展,制冷技术日益受到重视,并广泛应用于食品保鲜、药品储存及航空航天等领域^[1]。相变材料因具有高储能密度和几乎恒定的相变温度而在冷能存储领域备受青睐^[2]。该技术利用相变材料在相变过程中吸收或释放大量的潜热特性来储存和释放冷能。将冷能存储技术与现有制冷技术相结合,可显著提升制冷过程中的能源利用效率,从而缓解能源危机^[3-4]。

相变材料的应用可提升蓄冷密度。将相变材料集成至冷藏模块并与机械压缩制冷系统耦合,成为低能耗冷链运输的有效解决方案。相变材料作为蓄冷介质,利用夜间谷电将相变制冷板释放的热量传导至环境,即为蓄冷过程。日间运输过程中,相变制冷板吸收箱体热量(即冷量释放过程),从而实现空间内的冷量转移,该方法缓解了能源供需矛盾并降低能耗^[5]。同时,相变潜热传递技术使蓄冷模块结构更紧凑,有效减少在冷库中占用的空间。此外,恒定的相变温度确保了蓄冷模块能够平稳地释放冷量,从而有效地降低了冷源对箱内温度的波动影响^[6],因此该技术具有广阔的应用前景。相变材料可分为4类:固-液、固-固、固-气和液-气^[7]。其中,固液相变材料因相变体积小、潜热高以及种类多等优点得到广泛应用。固液相变材料又可细分为有机相变材料和无机相变材料。与有机相变材料相比,无机相变材料(如熔盐、水合物和金属)具有更高的导热性和潜热^[8]。Liu Kai等^[9]开发了一种基于KCl和NH₄Cl的盐基相变材料,其中NH₄Cl作为添加剂使用,该相变材料的相变温度为-21 °C,具有230.62 J/g的高热能储存容量。然而,无机相变材料的实际应用常受限于过冷、相分离和腐蚀性等缺陷^[10]。为了解决这些问题,通常会采用多种方法,如物理机械混合^[11]、封装^[12]、添加增稠剂^[13]、悬浮介质以及改变相变材料的化学成分^[14]等。Zhu Aochang等^[15]通过三元盐溶液成功制备了相变焓为250.3 J/g的相变材料,该材料适用于工作温度在-17 °C以下的冷冻食品储存和运输。通过添加2%的硼砂,复合相变材料的

过冷度降至1.4 °C。Wu Tong等^[16]为防止相分离和团聚现象的发生,在质量分数为23%的MgCl₂体系中加入增稠剂黄原胶,随后将该混合物与多壁碳纳米管和CaCl₂进行混合。在此过程中,Ca(OH)₂作为成核剂,能够有效增强导热性并降低过冷度。实验结果表明,相变温度可低至-34.54 °C,经400次热循环测试后材料仍保持优异稳定性。

在无机相变材料中,水常被用作基础流体,具有潜热高、化学相容性好、储能密度高、资源丰富和环保等优点^[17]。氯化钠(NaCl)水溶液也可用作相变材料,通过调节NaCl的添加量,可以控制该无机材料的相变温度^[18]。这种材料成本低廉且无毒,但存在过冷和相分离的固有缺陷^[19]。近年来,除了广泛使用增稠剂和成核剂来解决相分离和过冷问题外,多孔材料吸附的新方法也得到了研究和应用。常用的多孔材料包括膨胀石墨^[20]、膨胀蛭石^[21]以及硅藻土^[22]。此外,将相变材料封装于三维多孔材料中,降低过冷度的同时,可以有效解决渗漏问题^[23]。多孔材料常作为无机盐水合物的理想载体,而三聚氰胺海绵(melamine sponge, MS)因大孔结构,能促进高效水传输并增强耐盐性而备受关注,可作为光热材料的骨架基质^[24]。与其他材料相比,它具有成本低、制备简单、重量轻、力学性能优异、柔韧性强、兼容性好以及孔隙率高等优点,因此在相变材料领域得到了广泛应用^[25]。Yang Jie等^[26]将还原的氧化石墨烯和碳化锆引入至MS/石蜡复合材料中,可以使光热转换效率达到81.0%。Li Shuangqing等^[27]通过将聚吡咯改性埃洛石组装至MS的孔隙中,成功构建了多级多孔结构,该结构能够封装高达95%质量分数的聚乙二醇,其潜热达到177.8 J/g。然而,MS的毛细作用力较弱,其孔径通常过大,无法有效阻塞相变材料,从而不可避免地导致液态相变材料的泄漏。因此,迫切需要一种改性方法以提升复合相变材料的储能和能量转换性能。

基于此,本文通过烧结改性制备了碳化三聚氰胺海绵(carbonized melamine sponge, CMS),并系统地

研究了不同烧结温度和时间对海绵的微观结构、导热性、力学性能以及表面润湿性的影响,从而筛选出性能优异的CMS。此外,还研究了5种不同质量分数的NaCl水溶液在性能优异的CMS中的相变特性和吸附行为,以进一步研究相变情况和过冷度的改善效果。本研究为相变制冷储能技术的发展提供了新的思路,并具有广阔的应用前景。

1 实验方法和材料

1.1 原材料

本研究所用的三聚氰胺海绵来自中国杭州木之韵工艺品有限公司,氯化钠(分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$)由中国天津汇杭华工科技有限公司提供,实验用纯净水来自中国杭州娃哈哈集团有限公司。

1.2 CMS的制备

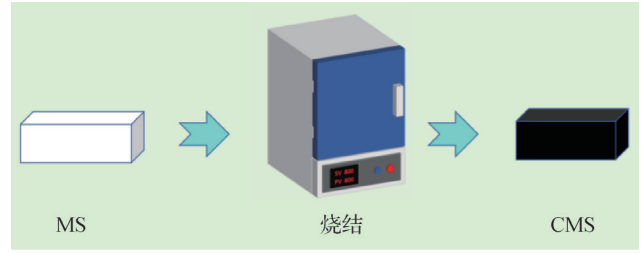
在本研究中,将15块三聚氰胺海绵按3个烧结温度 \times 5个保温时间的正交实验方案分组,使用马弗炉在空气中以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别加热至200、300、400 $^{\circ}\text{C}$,每个温度下分别保温烧结30、60、90、120、150 min,共形成15组不同的热处理条件,制备过程如图1(a)所示。

1.3 NaCl-CMS的制备

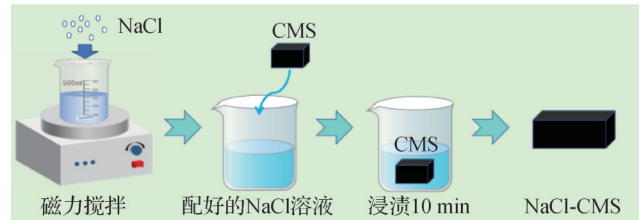
使用质量分数分别为1%、3%、5%、7%和10%的NaCl水溶液作为相变材料,以400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结150 min的CMS为基体,制备相变蓄冷材(NaCl-CMS)。制备过程如图1(b)所示,NaCl水溶液的用量参见表1。首先,将NaCl和水按照1:99、3:97、5:95、7:93、10:90的质量比例混合并使用磁力搅拌器搅拌均匀;然后,将CMS在配置好的5种NaCl水溶液中浸渍10 min制成NaCl-CMS。

1.4 材料表征

使用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM; Thermo Scientific Apreo 2C, USA)在10 kV的电压下观察CMS的微观结构,并进行了喷Pt处理以提高样品的导电性。使用接触角测量仪(contact angle goniometer, CAG; DSA100, Germany)测定CMS的接触角,以评估其表面润湿性。使用HOT-disk(Hot Disk, 2500S, Sweden)测量CMS的导热系数,并使用万能材料试验机(UTM, AG-1C, Japan)测试CMS的机械性能,包括抗拉强度和抗压屈服点压力。使用差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC; TAQ20, USA)在氮气(N_2)环境中,以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,在 $-35\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内分析了5种不同质量分数的NaCl水溶液以及5种NaCl-



(a) CMS的制备流程



(b) NaCl-CMS的制备流程

图1 CMS与NaCl-CMS制备流程

Fig.1 Flow chart of CMS and NaCl-CMS preparation

表1 NaCl水溶液质量配比

Tab.1 NaCl aqueous solution mass ratio						g:g
样品	1	2	3	4	5	
NaCl:水	1:99	3:97	5:95	7:93	10:90	

CMS的相变特性和过冷度。

2 结果与讨论

2.1 CMS的形貌、润湿性分析

图2(a)展示了MS在400 $^{\circ}\text{C}$ 空气烧结条件下转化为CMS的过程,明确了空气氛围下高温烧结引发材料成分、外观转变的基本路径;图2(b)进一步展示了不同温度(200、300、400 $^{\circ}\text{C}$)和时间(30~150 min)对MS形貌的影响。在200 $^{\circ}\text{C}$ 下,CMS保持浅色且规则的形态,表明在该温度下未发生显著的热解反应,结构较为稳定。在300 $^{\circ}\text{C}$ 时,CMS的形态逐渐从局部破碎转变为相对规则的棕褐色,这反映了热解过程的缓慢推进以及成分的逐步碳化。在400 $^{\circ}\text{C}$ 时,CMS迅速碳化并呈现黑色,烧结30 min内呈现为灰白色的松散状态,60~150 min内则因过度热解而发生塌陷和断裂。这表明高温突破了材料的热稳定阈值,加速了结构的劣化过程。综上所述,空气环境为MS碳化提供了氧化条件,而温度则是调控热解过程的核心要素。200 $^{\circ}\text{C}$ 属于低碳化区间,能够保留材料的原始形态;300 $^{\circ}\text{C}$ 则进入可控碳化区间,此时热解与结构重构会产生协同作用;而400 $^{\circ}\text{C}$ 则会进入深度碳化区间,剧烈的化学反应会导致材料结构的破坏。不同温度区间对时间的作用也呈现出差异化特征:在200 $^{\circ}\text{C}$ 下,烧结时间的影响较弱;在300 $^{\circ}\text{C}$ 下,烧结时

间驱动热解与重构的平衡;在 400 °C 下,烧结时间则会加剧结构损伤。

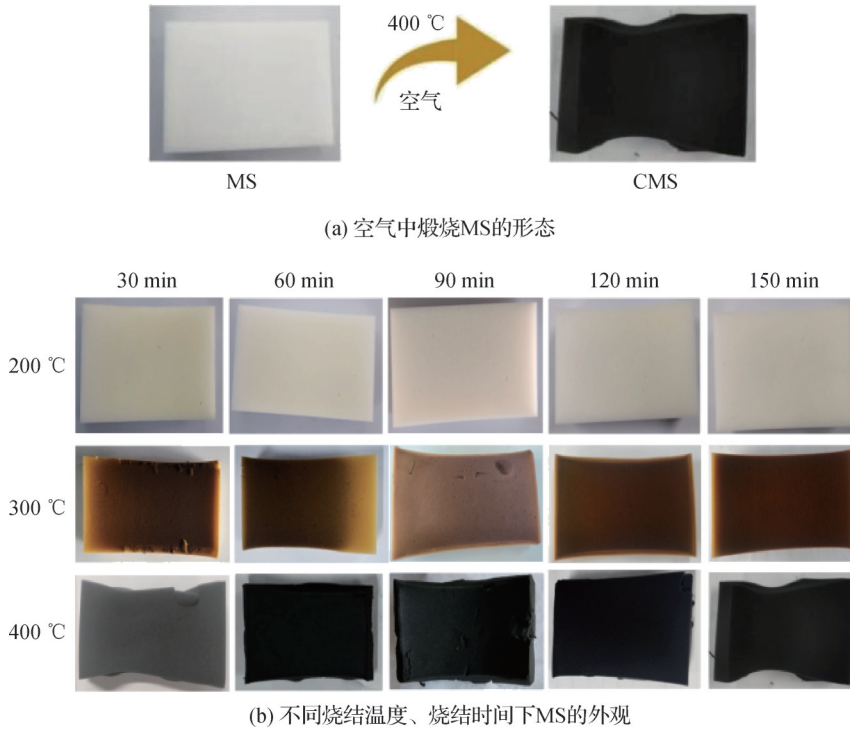


图2 MS 烧结过程以及烧结后形貌

Fig.2 MS sintering process and post-sintering morphology

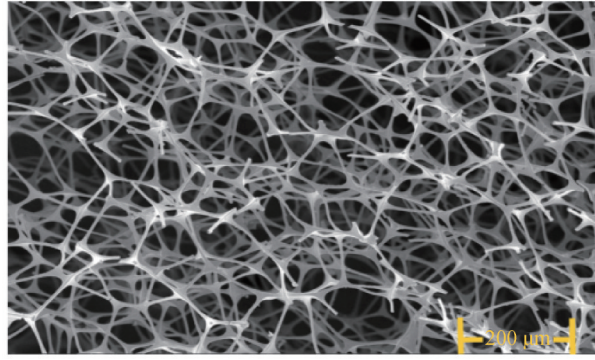
图 3(a)展示了未烧结的 MS 微观结构。该材料具有连续、规则且相互连通的三维网络多孔结构,其孔隙分布均匀,骨架纤细且清晰,展现了原始材料优异的多孔构造特性^[28]。通过对比图 3(b)中不同烧结条件下的微观结构,可以深入分析热效应的影响。在 200 °C 烧结条件下,虽然 CMS 的孔隙网络在各时段仍保持连续性,但随着时间的延长(30~150 min),孔径和骨架形态逐渐出现细微变化,例如部分孔壁厚度不均以及小孔比例略有增加。实验表明在 200 °C 时,轻微的热效应已经开始逐渐改变原始结构,但三维网络的整体完整性尚未受到影响。在 300 °C 烧结时,多孔结构呈现动态演变特征,在 30~60 min 时,网络局部孔壁模糊,小孔塌陷。在 90 min 之后,未完全断裂的骨架在热驱动下重新构建,孔隙的连续性得到恢复,孔隙的形态也变得更加规整。表明在 300 °C 时,热解反应正在进行,从而实现了孔隙结构的改变。在 400 °C 烧结时,热效应剧烈破坏了原有的结构形态。在 30 min 内,孔道出现了严重的断裂,骨架也出现了碎裂,并且孔隙消失。随着时间的延长(60~150 min),结构持续恶化,仅剩下零星的碳质残渣和大量的微孔。这表明 400 °C 的温度远超 MS 的热稳定阈值,碳化深度破坏了三维网络,而持续烧结则加速了结构的劣化。综上所述,通过协同调控烧结温度

和时间,可以控制未烧结 MS 的规则多孔结构的微观演变过程。这为基于 MS 的功能性材料的结构设计和性能定制提供了理论依据。此外,还可以通过烧结工艺精确控制多孔结构,以满足不同应用场景的需求。

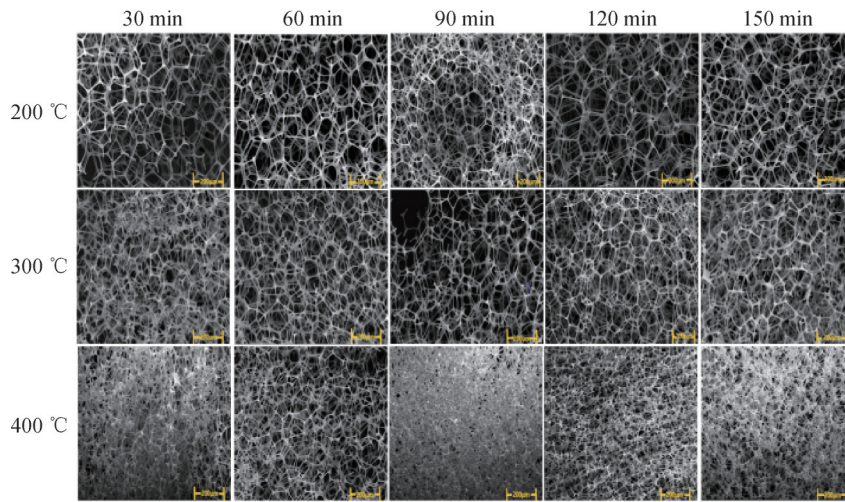
接触角测试表明,所有 15 个碳化海绵材料(CMSs)的接触角均测得为 0°^[29],如图 4 所示。这直观地反映其表面具有极强的亲水性,该特性与电子显微镜和烧结照片的观察结果高度吻合。电子显微镜图像显示,碳化海绵表面呈现出高度粗糙的多孔结构。大量微米级孔隙与纳米级沟槽相互交织,显著增大了比表面积,为水分子提供了丰富的吸附位点^[30]。材料内部存在连续连贯的孔隙网络。这种特殊的微观结构不仅能促进水分子快速渗透,更能通过毛细效应进一步增强其亲水性;同时,碳化过程中生成的极性基团或缺陷结构也能够增强海绵表面与水分子之间的分子间作用力,从而使接触材料表面的水滴瞬间完全铺展,最终形成 0° 的接触角。综上所述,CMS 独特的微观结构和表面化学性质共同赋予了其优异的亲水性能。

2.2 CMSs 的热导率与力学性能分析

在不同温度(200、300、400 °C)和烧结时间(30~150 min)下,CMS 的导热系数呈现出规律性的变化,



(a) MS的微观结构



(b) 不同烧结温度、烧结时间下CMS的微观结构

图3 MS和不同烧结温度、烧结时间下CMS的微观结构

Fig.3 Microstructure of MS and CMS at different sintering temperature and sintering time

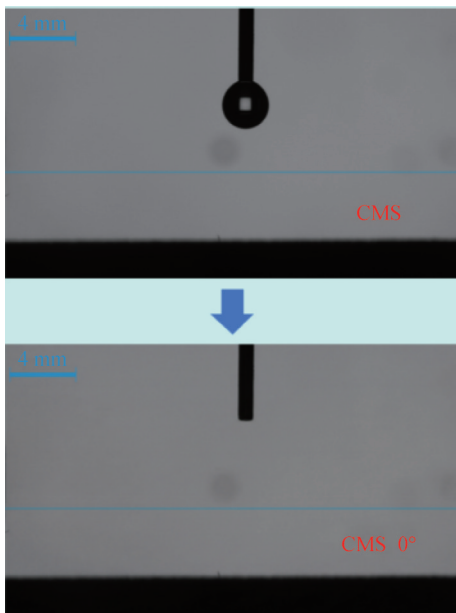


图4 CMSs接触角测试图

Fig.4 Contact angle test chart of CMSs

在该温度下,烧结时间对导热系数的影响较弱,CMSs的导热性能基本保持稳定^[31]。烧结温度为300 °C时,导热系数随着烧结时间的增加逐渐增大,这说明增加烧结时间可以促进海绵内部结构的优化,如孔隙收缩和骨架致密化,同时加强碳化程度,从而增强传热能力。在烧结温度为400 °C时,导热系数随着烧结时间的增加而显著增大。总体而言,温度是影响CMS导热性的关键因素,在高温(400 °C)条件下,导热性能更容易得到提升。在不同温度下,烧结时间的影响程度与材料内部结构的演变有关,在低温(200 °C)条件下,结构趋于稳定;在中温(300 °C)条件下,结构持续优化;在高温(400 °C)条件下,经过快速定型后,结构趋于稳定。

烧结温度和烧结时间对CMS的力学性能有着显著的影响。对于屈服应力,如图6(a)所示,未烧结的MS组表现出了最高的屈服应力,这表明原始的海绵结构在抵抗塑性变形方面具有优势。随着烧结温度的升高,各烧结时段组的屈服应力呈现出整体下降的趋势。其中,部分时段组(如30 min和60 min)在

如图5所示。CMSs在200 °C时的导热系数相对稳定,随着烧结时间的增加,导热系数无显著变化。说明

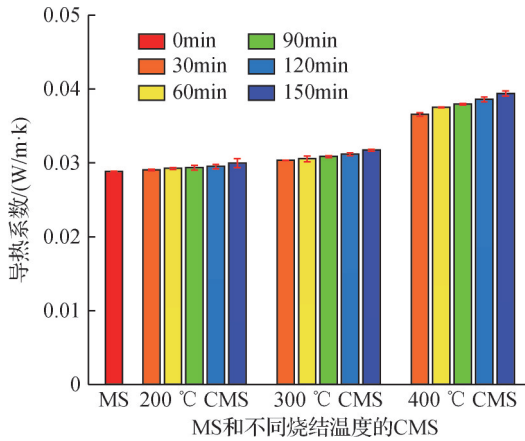


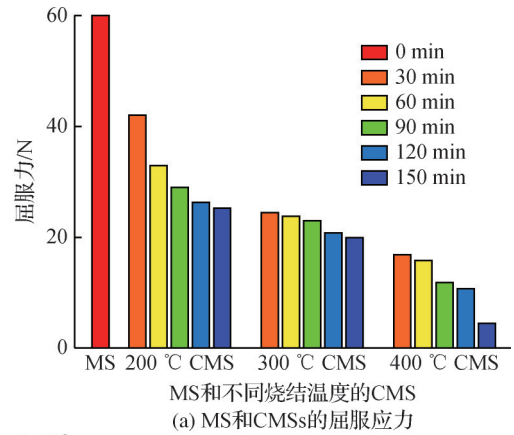
图5 MS和CMSs的导热系数

Fig.5 Thermal conductivity of MS and CMSs

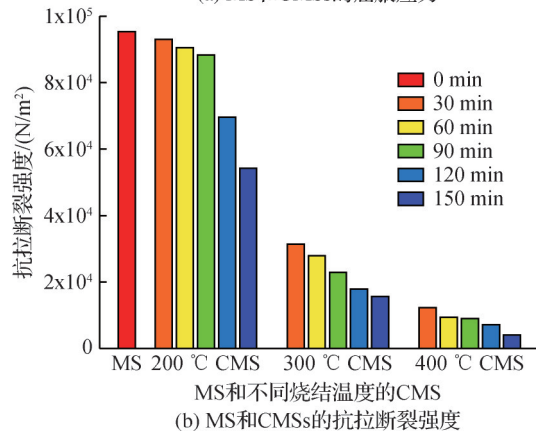
200 °C时仍保持较高的屈服应力水平,而在400 °C时,所有烧结组的屈服应力均出现显著下降,且烧结时间越长,屈服应力的降幅越显著,表明高温的持续作用加速了海绵抵抗塑性变形的基础结构的破坏。图6 (b)所示的拉伸断裂强度也呈现了与屈服应力相似的变化趋势。MS组展现了明显的强度峰值,在200 °C时,强度随着烧结时间而波动,其中30 min组和60 min组在此方面保持了稳定的优势;而在300 °C和400 °C条件下,强度则随着温度的升高而降低。总体而言,较低的烧结温度(200 °C)和较短的烧结时间(30~90 min)有利于保留CMS的部分力学性能,而高温(≥300 °C)和长烧结时间则会导致CMS的屈服应力和抗拉强度同时降低。通过对CMS材料的微观结构、导热性、润湿性和力学性能进行综合分析,可以发现CMS材料的独特优势。电子显微镜下对材料的完整重建,清晰地展现了其在长时间高温碳化过程中形成的海绵多级孔隙结构,这种多级孔隙结构为NaCl溶液的快速渗透提供了充足的通道,并确保了材料在储存时的空间利用率达到最大化。虽然因骨架过度分解导致了力学性能的下降,但适度的力学衰减可以在吸附场景中换取更高的孔隙率,且仍能够保持基本的结构完整性,以满足复合材料成型分散、负载需求。因此,选择烧结温度为400 °C、烧结时间为150 min的海绵作为吸附NaCl水溶液的基体。

2.3 NaCl水溶液相变性能分析

相变温度和相变潜热是复合相变材料的2个重要热物理性质^[32]。图7所示为5种NaCl水溶液的DSC曲线(热流为正代表样品放热,热流为负代表样品吸热),相关数据详见表2。纯水以及1%、3%、5%、7%和10%质量分数的NaCl水溶液的DSC曲线与相变结果分析表明,相变潜热随着NaCl质量分数的增加而持续降低。纯水中的相变潜热最高,这是由于



(a) MS和CMSs的屈服应力



(b) MS和CMSs的抗拉断裂强度

图6 MS和200、300、400 °C时CMSs的屈服应力和拉伸断裂强度

Fig.6 Yield force and tensile fracture strength of MS and CMSs at 200 °C, 300 °C, and 400 °C

水分子之间的氢键作用较强,且需要克服的分子间作用力较大,NaCl解离的离子会干扰水分子氢键网络,离子浓度越高,干扰越强,水分子有序度越低,相变潜热值越小。DSC曲线中的吸热峰对应于融化过程。在某些样品中,会出现2个吸热峰。这是因为溶液在凝固时,除了形成含有盐水的冰晶外,还会产生水合物(对应低温峰)和含有少量包裹盐水的剩余冰晶(对应高温峰)。溶液离子浓度越高,水合物的形成越容易,分步熔化的特征越显著,双峰分离度也越高,这表明溶质对溶剂相变行为有着显著的影响。双峰分离度越高,说明溶质不仅削弱了分子降低潜热的作用,还通过利用多重相变单元重塑了融化与吸热过程,其影响程度随离子浓度升高而愈发显著。

图8所示为不同质量分数NaCl水溶液的储能密度。在-35 ~ 15 °C的温度区间内,其储能密度可通过式(1)计算得出^[33]。

$$Q = \int_{-35}^{T_c} C_s dT + \Delta H + \int_{T_c}^{15} C_l dT \quad (1)$$

式中: C_s 为NaCl水溶液的固态比热容, J/(Kg·K); C_l 为

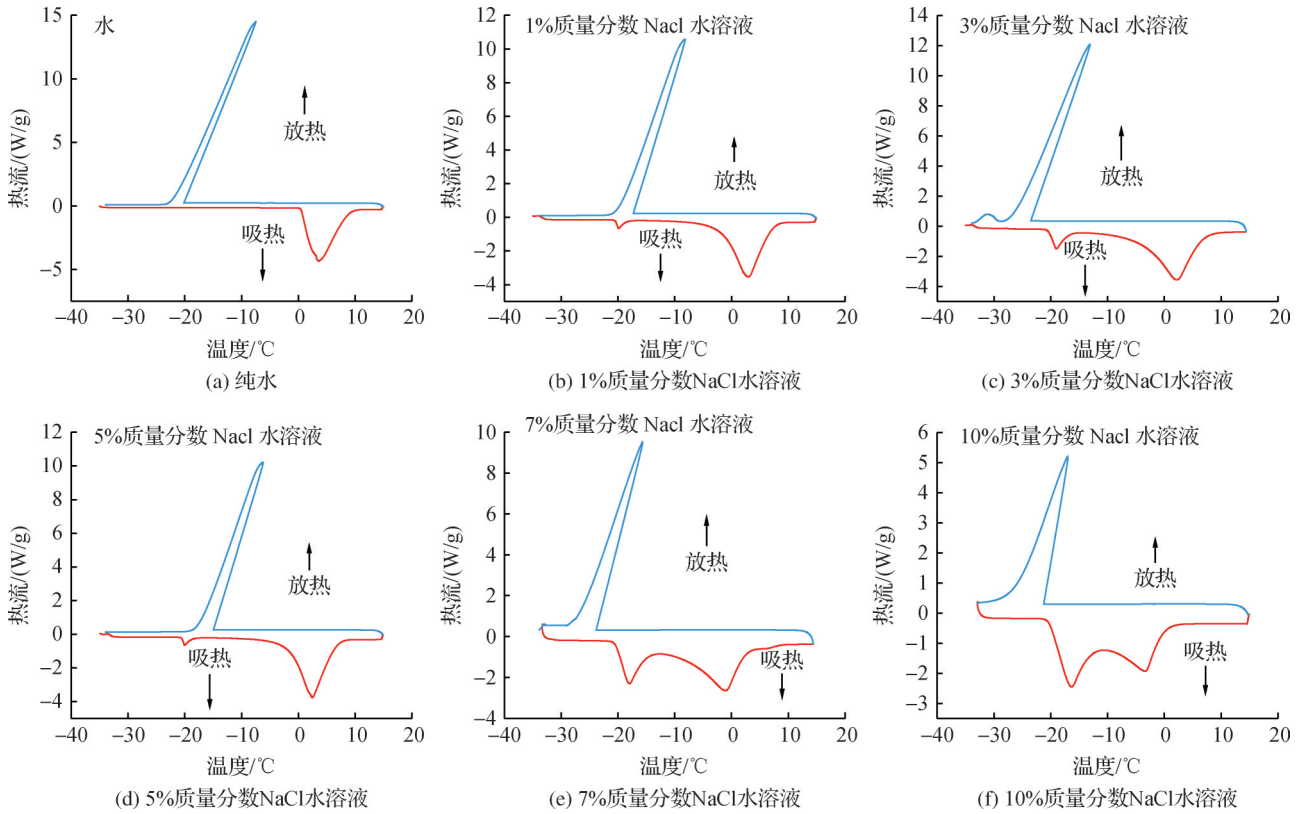


图7 纯水、1%、3%、5%、7%和10%质量分数NaCl水溶液的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of water and NaCl aqueous solutions with mass fractions of 1%, 3%, 5%, 7% and 10%

表2 5种NaCl水溶液相变结果

Tab.2 Phase transition results of five NaCl aqueous solutions

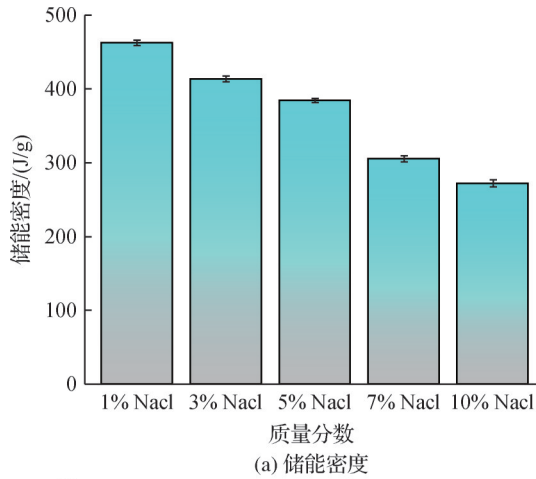
样品	熔化/冻结		
	相变开始温度/°C	相变结束温度/°C	潜热/(J/g)
纯水	0.2/-20.2	8.81/-21.5	377.3/371.2
1%NaCl溶液	0.3/-16.3	8.9/-21.9	363.2/360.6
3% NaCl溶液	-1.9/-22.5	7.1/-27.8	359.2/352.7
5% NaCl溶液	-6.7/-17.9	3.9/-20.2	339.0/330.6
7% NaCl溶液	-7.7/-20.4	1.6/-28.8	259.0/248.3
10%NaCl溶液	-9.1/-21.2	0.5/-31.1	169.1/152.4

NaCl水溶液的液态比热容, $J/(Kg \cdot K)$; T_s 为相变起始温度, K ; T_e 为相变终止温度, K ; ΔH 为NaCl水溶液的相变潜热, J/Kg 。图8(a)表明储能密度随着NaCl质量分数的增加而逐渐降低,这主要源于溶液中溶质对溶剂相变性质的直接干扰。NaCl溶解后产生的 Na^+ 和 Cl^- 离子破坏了水分子之间的氢键网络,导致离子浓度越高,离子数量越多,对水分子有序排列的阻碍也越强^[34]。这种干扰使得溶液凝固时,所形成的冰晶结构会包裹更多的无序离子团,在融化过程中,分子间需要克服的作用力减弱,这导致了相变潜热随着离子浓度的增加而降低。图8(b)中显示,1%~10%质量分数的NaCl水溶液的过冷度随着质量分数

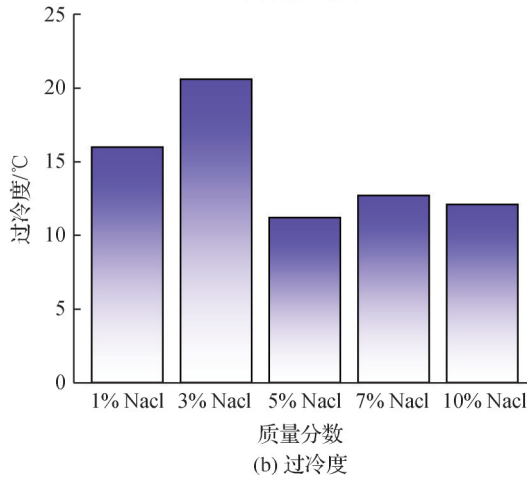
的增加呈现出先升高后趋于稳定(或轻微波动)的趋势。在低质量分数下,由于离子对成核作用的抑制增强,导致过冷度增大;而在高质量分数下,由于水合物的生成以及黏度效应的影响,过冷度则趋于稳定^[35]。

2.4 NaCl-CMSs相变性能分析

将烧结温度为 $400^\circ C$ 、烧结时间为150 min的CMS浸入1%、3%、5%、7%和10%质量分数的NaCl水溶液中,使其充分吸附NaCl水溶液。随后,对5种复合材料进行DSC测试,测试的升温速率为 $3^\circ C/min$,温度区间为 $-35 \sim 15^\circ C$ 。5种NaCl-CMS的DSC曲线如图9所示,相变结果如表3所示。结合表3可知,对于1%、3%、5%、7%和10%质量分数的NaCl-CMS复合材料,其DSC曲线显示,随着NaCl质量分数从1%增至10%,熔化与凝固相变潜热呈现整体下降趋势。这是由于NaCl改变了相变体系的结构,而过量的溶质则破坏了蓄冷环境。DSC曲线中的放热峰对应固化相变过程,该峰位随NaCl质量分数的增加而偏移,峰面积也反映了固化相变的特征。总体而言,NaCl的含量对材料的相变温度和潜热有着显著的影响,较低的NaCl含量有利于蓄冷,而较高的含量则会削弱材料的性能。通过将NaCl-CMS复合材料与NaCl水溶液进行对比,我们发现NaCl的含量和CMS对材



(a) 储能密度



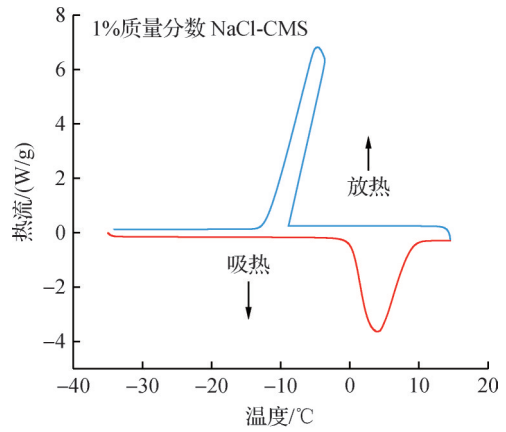
(b) 过冷度

图8 NaCl水溶液的储能密度和过冷度

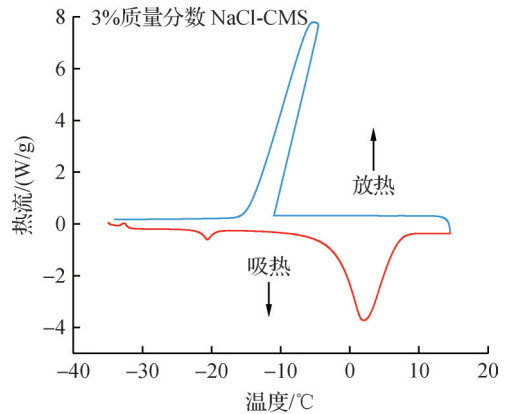
Fig.8 Energy storage density of NaCl aqueous solution and supercooling

料的相变温度以及潜热具有协同影响, CMS具有高比表面积与丰富孔道结构, 可对 NaCl 水溶液产生界面束缚与毛细管作用, 同时作为异质形核位点降低体系过冷度, 使相变更充分, 因此复合材料的相变潜热略高于纯 NaCl 水溶液, 使复合材料更适用于蓄冷。

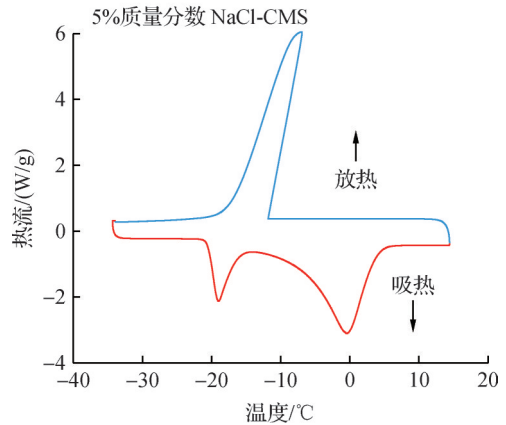
NaCl 水溶液和 NaCl-CMS 的储能密度和过冷度如图 10 所示。由 10(a) 可知, 在不同质量分数的 NaCl (1%~10%) 条件下, NaCl-CMS 复合材料的储能密度均高于对应比例的 NaCl 水溶液。随着 NaCl 质量分数的增加, 二者的储能密度均呈现总体下降趋势, 在质量分数为 1% 时, NaCl 水溶液的储能密度约为 450 J/g, 而 NaCl-CMS 的储能密度则比其高出约 50 J/g。当 NaCl 质量分数为 7% 时, NaCl-CMS 相较于 NaCl 水溶液, 储能密度提升最大, 提升了 15.3%。而当质量分数为 10% 时, NaCl 水溶液的储能密度则降至约 250 J/g, NaCl-CMS 复合材料的储能密度仍保持在较高水平。这表明, 复合材料在储能容量方面具有显著优势, CMS 能够有效改善系统的储能特性, 从而有



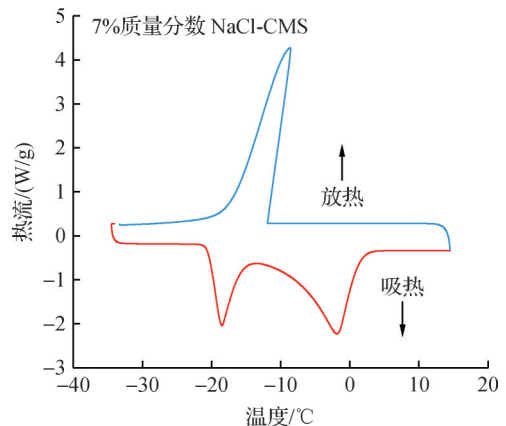
(a) 1%质量分数NaCl-CMS



(b) 3%质量分数NaCl-CMS



(c) 5%质量分数NaCl-CMS



(d) 7%质量分数NaCl-CMS

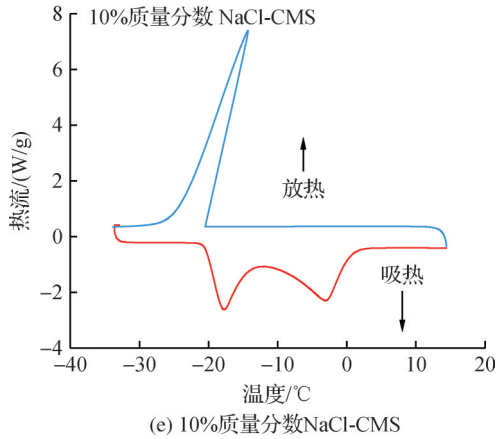


图9 1%、3%、5%、7%和10%质量分数NaCl-CMS的DSC曲线
Fig. 9 DSC curves of NaCl-CMSI with mass fractions of 1%, 3%, 5%, 7% and 10%

表3 5种NaCl-CMS相变结果

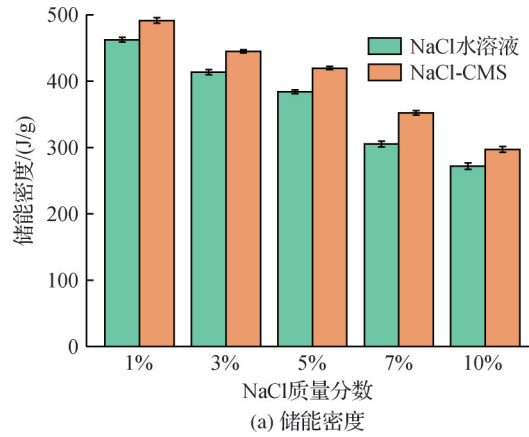
Tab.3 Phase transition results of five NaCl-CMSs

样品	相变开始温度/°C	相变结束温度/°C	潜热/(J/g)
	熔化/冻结	熔化/冻结	熔化/冻结
1% NaCl-CMS	0.3/-12.3	8.7/-13.4	372.4/368.7
3% NaCl-CMS	-1.9/-10.9	6.3/-14.8	367.9/359.9
5% NaCl-CMS	-6.7/-11.8	3.8/-17.4	344.2/338.5
7% NaCl-CMS	-8.0/-11.8	1.7/-17.5	273.2/268.3
10% NaCl-CMS	-9.3/-20.4	0.8/-24.6	176.8/167.4

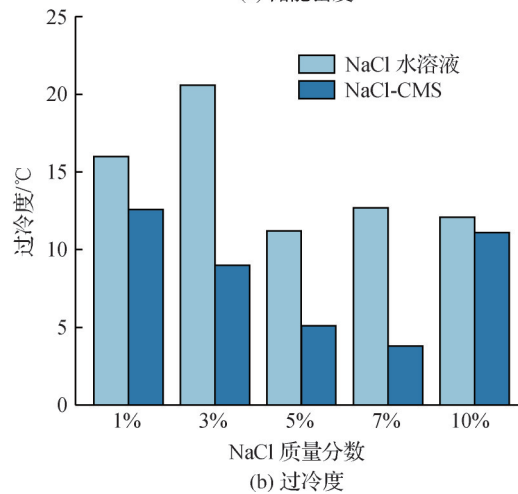
助于冷能的存储。由图10(b)可知,NaCl-CMS复合材料在不同质量分数下的过冷度均低于NaCl水溶液,并且随着NaCl质量分数的变化而呈现出明显的规律性。当NaCl的质量分数为1%时,NaCl水溶液的过冷度约为16 °C,而NaCl-CMS复合材料的过冷度则降至约12 °C;而当NaCl的质量分数为5%时,NaCl水溶液的过冷度约为10 °C,而复合材料的过冷度则进一步降至约5 °C。当NaCl质量分数为7%时,NaCl-CMS的过冷度相较于NaCl降低最多,降低了70.1%。过冷度的降低意味着相变过程具有更高的价值,而CMS能够提升系统的冷能存储特性,因为过冷度的降低使相变过程更接近理论相变温度。CMS通过提供成核位点等方式抑制过冷现象,从而使相变过程得到稳定控制,并提升冷能利用效率^[36]。综上所述,NaCl-CMS复合材料在储能密度和过冷度调控方面均优于NaCl水溶液。CMS对提升相变储能系统的性能具有积极作用,并为相变材料的优化提供了新思路。

3 结论

本文通过烧结改性制备了碳化三聚氰胺海绵,



(a) 储能密度



(b) 过冷度

图10 NaCl水溶液和NaCl-CMS的储能密度和过冷度
Fig.10 Energy storage density and supercooling of NaCl aqueous solutions and NaCl-CMS

并与氯化钠水溶液复合,成功开发了一种兼具高效过冷调节能力和高储能密度的复合相变材料。研究了不同烧结条件下,三聚氰胺碳化海绵的微观结构、导热性、力学性能、表面润湿性及复合材料的相变特性,并阐明了三聚氰胺碳化海绵显著改善氯化钠水溶液相变行为的机制,为相变制冷储能材料的设计和應用提供了新思路和新方法,得到如下结论:

1)通过在400 °C下高温烧结改性150 min,成功制备了性能优异的CMS,其多孔结构为NaCl溶液的吸附与相变提供了理想的载体,显著提升了复合材料的整体性能。

2)与NaCl水溶液相比,NaCl-CMS复合材料在不同质量分数下均表现出更高的储能密度,最高储能密度提升了15.3%。CMS能够有效提高相变材料的储能能力,从而提升冷能利用效率。

3)NaCl-CMS复合体系的过冷度相较于NaCl水溶液降低了70.1%,有效抑制了过冷现象的发生,使相变过程更加贴近理论相变温度,从而显著提升了相变材料的稳定性和冷能利用效率。

参考文献

- [1] 郭晨玥, 潘浩丹, 徐琪皓, 等. 天空辐射制冷技术发展现状与展望[J]. 制冷学报, 2022, 43(3): 1-14. (Guo Chenyue, Pan Haodan, Xu Qihao, et al. Current status and future perspectives of radiative sky cooling[J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(3): 1-14.)
- [2] Liu Xianfei, Meng Yubo, Wang Fang, et al. Exploring the advantages of coupling composite phase change material and air-cooled vapor chamber for the heat management of charging power component [J]. Journal of Cleaner Production, 2025, 489: 144704.
- [3] Liu Yali, Zhang Ying, Li Ming, et al. Novel water-based composite phase change materials for cold energy storage applications[J]. Renewable Energy, 2025, 240: 122174.
- [4] 戴巍, 潘腾, 赵鹏, 等. 主流极低温制冷技术简介与展望[J]. 制冷学报, 2024, 45(6): 1-13. (Dai Wei, Pan Teng, Zhao Peng, et al. Brief review of sub-kelvin refrigeration technology [J]. Journal of Refrigeration, 2024, 45(6): 1-13.)
- [5] Hu Liang, Liu Yanfeng, Wang Dengjia, et al. Feasibility analysis and feature comparison of cold thermal energy storage for off-grid PV air-conditioned buildings in the tropics [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 254: 115176.
- [6] Qi Tingting, Ji Jun, Zhang Xuelai, et al. Research progress of cold chain transport technology for storage fruits and vegetables[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 105958.
- [7] Liu Lu, Zhang Xuelai, Xu Xiaofeng, et al. Development of low-temperature eutectic phase change material with expanded graphite for vaccine cold chain logistics [J]. Renewable Energy, 2021, 179: 2348-2358.
- [8] Liu Yushi, Yang Yingzi. Form-stable phase change material based on $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ eutectic hydrated salt/expanded graphite oxide composite: the influence of chemical structures of expanded graphite oxide [J]. Renewable Energy, 2018, 115: 734-740.
- [9] Liu Kai, He Zhifeng, Lin Pengcheng, et al. Highly-efficient cold energy storage enabled by brine phase change material gels towards smart cold chain logistics [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52: 104828.
- [10] Mohamed S A, Al-Sulaiman F A, Ibrahim N I, et al. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 70: 1072-1089.
- [11] Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials [J]. Solar Energy, 1983, 30(4): 313-332.
- [12] Hassan A, Shakeel Laghari M, Rashid Y. Micro-encapsulated phase change materials: a review of encapsulation, safety and thermal characteristics [J]. Sustainability, 2016, 8(10): 1046.
- [13] Li Chuanchang, Zhang Bo, Xie Baoshan, et al. Tailored phase change behavior of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /expanded graphite composite for thermal energy storage [J]. Energy Conversion and Management, 2020, 208: 112586.
- [14] Carlsson B, Stymne H, Wettermark G. An incongruent heat-of-fusion system— $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —Made congruent through modification of the chemical composition of the system [J]. Solar Energy, 1979, 23(4): 343-350.
- [15] Zhu Aochang, Xie Baoshan, Cao Penghui, et al. Novel ternary inorganic phase change gels for cold energy storage [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 100: 113482.
- [16] Wu Tong, Xie Ning, Niu Junyi, et al. Preparation of a low-temperature nanofluid phase change material: MgCl_2 - H_2O eutectic salt solution system with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. International Journal of Refrigeration, 2020, 113: 136-144.
- [17] Xing Meibo, Jing Dongliang, Zhang Hongfa, et al. Improving the solidification performance of deionized water using magnetically oriented CNT by Fe_3O_4 nanoparticles as magnetic agents [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2023, 188: 108215.
- [18] Zhang Lunxiang, Xia Xinran, Lü Yuan, et al. Fundamental studies and emerging applications of phase change materials for cold storage in China [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108279.
- [19] Cao Feng, Li Zaichao, Zhang Yuang, et al. Silica-based aerogels encapsulate organic/inorganic composite phase change materials for building thermal management [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 97: 112858.
- [20] Ye Rongda, Lin Wenzhu, Fang Xiaoming, et al. A numerical study of building integrated with $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /expanded graphite composite phase change material [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 126: 480-488.
- [21] Liu Jianwei, Zhu Chenhao, Liang Wenzheng, et al. Experimental investigation on micro-scale phase change material based on sodium acetate trihydrate for thermal storage [J]. Solar Energy, 2019, 193: 413-421.
- [22] Liu Zhiyong, Hu Dan, Lü Henglin, et al. Mixed mill-heating fabrication and thermal energy storage of diatomite/paraffin phase change composite incorporated gypsum-based materials [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 118: 703-713.
- [23] Yan Ruihan, Huang Zan, Chen Ying, et al. Phase change composite based on lignin carbon aerogel/nickel foam dual-

- network for multisource energy harvesting and superb EMI shielding [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 134233.
- [24] Song Bing, Zhu Xueli, Wang Wei, et al. Toughening of melamine-formaldehyde foams and advanced applications based on functional design [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 119: 130–152.
- [25] Akhiani A R, Cornelis Metselaar H S, Ang B C, et al. MXene/rGO grafted sponge with an integrated hydrophobic structure towards light-driven phase change composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 264: 110885.
- [26] Yang Jie, Jia Yanlin, Bing Naici, et al. Reduced graphene oxide and zirconium carbide co-modified melamine sponge/paraffin wax composites as new form-stable phase change materials for photothermal energy conversion and storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 163: 114412.
- [27] Li Shuangqing, Zhang Ning, Chen Heqiu, et al. Encapsulating phase change materials into melamine formaldehyde sponge assembled with polypyrrole modified halloysite nanotube for effective solar-thermal energy storage and solar-thermal-electric conversion [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 682: 423–435.
- [28] Zhang Haopeng, Li Gaoyuan, Huang Biyu, et al. A new strategy for efficient adsorption-low fire risk for oil-water separation remediation without hydrophobic coatings: CoFeNi-PBA catalytic carbonization of melamine sponges [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 512: 162730.
- [29] Gong Feng, Li Hao, Wang Wenbin, et al. Scalable, eco-friendly and ultrafast solar steam generators based on one-step melamine-derived carbon sponges toward water purification [J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 322–330.
- [30] Fu He, Dai Min, Hou Xiaoting, et al. Super hydrophilic 3D porous PDA@ carbonized sponge for high evaporation of seawater desalination [J]. *Materials Letters*, 2022, 313: 131827.
- [31] Wang Yapeng, Chen Zhaofeng, Yang Lixia, et al. Effect of pre-heat treatment and carbonization temperature on comprehensive properties of melamine-derived carbon foam [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(17): 31548–31558.
- [32] Jiang Feng, Tao Mengxiao, Cai Jinlong, et al. Modification of steel slag to prepare chlorides based composite phase change materials with shape stability for high-temperature thermal energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 152062.
- [33] Wang Tieying, Liu Songsong, Su Yuanxiang, et al. Preparation and characterization of carbon-based shape-stabilized phase change materials with high thermal conductivity and high stability [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 124: 116859.
- [34] Guo Cong, Fu Mingming, Gong Caimei, et al. Dissolution dynamics of NaCl at the atomic scale [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 165: 110650.
- [35] Yang Yanyang, Luo Jie, Li Shuhua, et al. The experimental exploration of sodium chloride solution on thermal behavior of phase change materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 139: 88–94.
- [36] Chen Weicheng, Liang Xianghui, Wang Shuangfeng, et al. Macro-encapsulated 3D phase change material: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -NaOAc $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /carbonized Melamine sponge composite as core and SiC modified polyurethane thin-layer as shell [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 214: 108981.

通信作者简介

刘圣春,男,教授,天津商业大学机械工程学院,13920682426, E-mail: liushch@tjcu.edu.cn。研究方向:相变储能及新能源利用;电池热管理;自然工质替代技术;制冷系统节能技术。

About the corresponding author

Liu Shengchun, male, professor, School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, 86-13920682426, E-mail: liushch@tjcu.edu.cn. Research fields: phase change energy storage and renewable energy utilization; battery thermal management; natural refrigerant alternative technologies; energy-efficient refrigeration system technologies.