

文章编号:0253-4339(XXXX)XX-0001-10

doi: 10.12465/issn.0253-4339.20260720003

硝酸锂/膨胀石墨复合相变材料的制备及热物性研究

崔俊豪^{1,2} 胡开永¹ 李健² 于铭哲² 何博² 沈俊²

(1 天津商业大学机械工程学院 天津 300134; 2 北京理工大学机械与车辆学院 北京 100081)

摘要 中高温余热具有间歇性和波动性,相变储热是缓解热量供需不匹配的有效途径。 LiNO_3 具有适宜的相变温度和较高的相变焓,但较低的热导率限制了其储热速率。本文以 LiNO_3 为相变材料、以EG(膨胀石墨,expanded graphite)为导热增强材料,采用溶剂挥发法制备了 LiNO_3/EG 复合相变材料,并通过实验与仿真分析其热物性及储热性能。结果表明: LiNO_3 进入EG多孔结构,并形成物理复合结构。随着EG质量分数增加,复合相变材料的热导率逐渐提高,而相变焓持续降低。当EG质量分数为15%(CPCM85,85% LiNO_3 /15% EG)时,其热导率达到 $3.53 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相变焓仍保持 291.3 kJ/kg , LiNO_3 组分残余率相比纯 LiNO_3 提升36.4%,在所有配比方案中热稳定性最佳;综合热导率、相变焓及热稳定性,确定CPCM85为最优的配比方案。仿真结果表明,CPCM85具有比 LiNO_3 更高的储热速率。

关键词 中高温储热;复合相变材料;膨胀石墨;硝酸锂;热导率提升

中图分类号: TK02;TB34;TB332

文献标识码: A

Preparation and Thermophysical Properties Study of Lithium Nitrate/Expanded Graphite Composite Phase Change Materials

Cui Junhao^{1,2} Hu Kaiyong¹ Li Jian² Yu Mingzhe² He Bo² Shen Jun²

(1. School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 2. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract

Objective Medium- and high-temperature waste heat is intermittent and fluctuating, resulting in a mismatch between heat supply and demand. Latent heat storage based on phase change materials (PCMs) provides an effective method for high-density thermal energy storage. Lithium nitrate (LiNO_3) has a suitable phase change temperature and high phase change enthalpy for waste heat recovery, but its low thermal conductivity limits the volumetric power density. In this study, using LiNO_3 as the PCM and expanded graphite (EG) as the material for enhancing thermal conductivity, LiNO_3/EG composite phase change materials (CPCMs) were prepared, and their thermophysical properties and heat storage performance were investigated.

Methods LiNO_3/EG CPCMs with EG mass fractions of 5%, 10%, 15%, and 20% were prepared via a solvent evaporation method. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), transient plane source (TPS), and thermogravimetric analysis-derivative thermogravimetry (TG-DTG) characterized the chemical compatibility, phase composition, phase change properties, thermal conductivity, and thermostability. A computational fluid dynamics (CFD) analysis of a shell-and-tube latent heat storage unit was conducted to evaluate the heat storage behavior of CPCM85 (85% LiNO_3 /15% EG) and pure LiNO_3 under flue gas heating.

Results and Discussions FTIR and XRD results showed that no new chemical phases were formed, and LiNO_3 was physically confined within the EG porous structure. Increasing EG content improved thermal conductivity but reduced phase change enthalpy. CPCM85 exhibited a phase change temperature of 260.46°C , a phase change enthalpy of 291.3 kJ/kg , and a thermal conductivity of $3.53 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

收稿日期:2026-07-20;修回日期:2026-08-01;录用日期:2026-08-21 责任编辑:王亚薇

基金项目:国家自然科学基金(52476001, U22B20112)资助项目。(The project was supported by National Natural Science

Foundation of China (No. 52476001, No. U22B20112).)



移动阅读

with the thermal conductivity 6.92 times higher than that of pure LiNO_3 . The residual rate of PCM components increased from 24.05% to 32.81%. The CFD results showed that the melting time decreased from 4 167 s to 2 178 s, and the heat storage rate reached 35 W at 5 000 s, which was 4.93 times that of pure LiNO_3 .

Conclusions Considering the thermal conductivity, phase change enthalpy, and thermogravimetric characteristics, CPC85 exhibited a favorable overall performance and was selected for the simulation, indicating its potential application in medium- and high-temperature waste heat recovery systems.

Keywords medium- and high-temperature thermal energy storage; composite phase change materials; expanded graphite; lithium nitrate; thermal conductivity enhancement

中高温余热广泛存在于冶金、电力、化工、食品等高能耗行业^[1]。其高效利用有助于降低一次能源消耗和碳排放,提高工业系统能效^[2]。中高温余热对应 150 °C 及以上的热源^[3],但中高温余热具有间歇性和波动性特点,易造成热量供需不匹配,制约其回收利用^[4]。热能储热主要包括显热储热、相变储热和热化学储热,是解决热量供需不匹配的有效技术^[5]。其中,相变储热通过 PCM(相变材料, phase change material)的相变过程储存和释放热量,具有储热密度高、占用空间小和输出温度稳定等优点^[6-7]。PCM 因适用温区较宽,在建筑节能、太阳能利用和中高温余热回收中均具有较好的应用前景^[8-10]。

LiNO_3 (硝酸锂)具有适宜的相变温度和高的相变焓,适用于中高温余热回收^[11]。G. Cáceres 等^[12]将 LiNO_3 应用到中高温余热回收装置的研究中,模拟结果显示, LiNO_3 封装相变单元储热量可达 8.3 J。Liu Danyang 等^[4]将 LiNO_3 用于中高温余热回收场景中,其中, LiNO_3 的相变焓为 360 kJ/kg,相变温度为 247 °C。然而,低热导率是限制 LiNO_3 快速储释热的重要因素^[13],引入导热增强材料是提升相变材料热导率的常用方法^[14-15]。EG(膨胀石墨, expanded graphite)具有热导率高等优点,可有效改善复合相变材料热导率低的问题^[16-18]。Y. Lachheb 等^[19]研究发现,当 EG 质量分数为 20% 时,复合相变材料的热导率由 0.51 W/(m·K) 提高至 1.86 W/(m·K)。X. Xiao 等^[20]研究发现,引入 EG,可使复合相变材料热导率达到 6.66~7.70 W/(m·K),约为纯相变材料的 7 倍。Ren Yunxiu 等^[21]通过对复合相变材料的微结构表征和性能分析指出,EG 提升了复合相变材料热导率,但 EG 质量分数的增加会导致复合相变材料相变焓的降低^[22-23]。因此,如何在低 EG 质量分数的同时保持复合相变材料较高的热导率和相变焓,仍需进一步研究。

本文以 LiNO_3 为相变材料,以 EG 作为导热增强材料,制备出 LiNO_3 /EG 复合相变材料。主要研究内容如下:

1) 采用溶剂挥发法制备 LiNO_3 /EG 复合相变材

料,设计 CPC85、CPC80、CPC75 和 CPC65(EG 质量分数分别为 5%、10%、15% 和 20%)作为配比方案,进行对比研究。

2) 分析 EG 质量分数对复合相变材料微观结构与物相、相变温度、相变焓、热导率及热稳定性的影响,并确定最优配比方案。

3) 利用 CFD(计算流体力学, computational fluid dynamics)建立套管式相变储热单元仿真模型,将最优配比方案的 LiNO_3 /EG 复合相变材料与 LiNO_3 进行对比分析,验证其中高温余热回收过程中的储热强化效果。

1 实验制备与测试方法

1.1 材料

本实验选用 LiNO_3 作为相变材料,EG 作为导热增强材料,Ethanol(无水乙醇)作为制备过程中的溶剂。具体的材料信息如表 1 所示。

表 1 材料信息
Tab.1 Material information

材料	参数	来源
LiNO_3	≥99.9%(纯度)	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
EG	50 目(颗粒度)	江苏先丰纳米材料科技有限公司
Ethanol	≥99.9%(纯度)	天津市永大化学试剂有限公司

1.2 制备方法

本研究采用溶剂挥发法^[24]制备 LiNO_3 /EG 复合相变材料,制备流程如图 1 所示。首先,将 LiNO_3 和 EG 分别置于 45 °C 真空干燥箱中干燥 5 h,以去除原料中储存或转移过程中吸附水分的含量,减少其对后续复合过程及热物性测试结果的影响^[25]。以 CPC85 制备流程为例,称取 9.00 g LiNO_3 和 1.00 g EG,将 LiNO_3 溶于 100 mL 去离子水中,采用超声处理 30 min,形成均匀溶液;随后加入 EG,继续超声处理 30 min,以促进 LiNO_3 溶液进入 EG 层状孔隙结构。最后,将混合体系置于 105 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,使 LiNO_3 在 EG 孔道内结晶固定,得到 LiNO_3 /EG 复合

相变材料。

1.3 测试方法

分别采用 FTIR (傅里叶变换红外光谱法, fourier transform infrared spectroscopy)、XRD (X 射线衍射法, X-ray diffraction)、DSC (差示扫描量热法, differential scanning calorimetry)、TPS (瞬态平面热源法, transient plane source) 和 TG-DTG (热重分析法, thermogravimetric analysis-derivative thermogravimetry), 对 LiNO₃/EG 复合相变材料的微观结构与物相、相变温度、相变焓、热导率及高温残余质量比例进行表征, 相关仪器及其性能参数如表 2 所示。

表 2 复合相变材料表征仪器及其性能参数

Tab.2 Characterization instruments for composite phase change materials and their performance parameters

项目	仪器型号	性能参数
FTIR	赛默飞, Nicolet iS 5 FT-IR, 美国	波数范围: 400~1 000 cm ⁻¹ , 扫描次数: 32 次, 分辨率: 4 cm ⁻¹
XRD	Ultima IV, 日本	扫描角度范围: 5°~90°, 扫描速率: 5°/min
DSC	耐驰, DSC 200F3, 德国	升温速率: 5 °C/min, 测试温度范围: 室温~450 °C
热导率	XIATECH TC3200, 中国	样品尺寸: Φ30 mm×10 mm, 10 MPa, 150 °C
TG-DTG	HITACHI STA300, 日本	5 °C/min, 测试温度范围: 室温~800 °C, 测试气氛: 氮气

1.4 不确定度分析

实验测试过程中存在的随机误差和仪器误差可能影响测试结果的准确性, 依据文献^[12]采用 A 类和 B 类不确定度评定方法。直接测量所得数值采用 A 类评定方法, 并按照式(1)计算其不确定度^[12]:

$$s(x) = \sqrt{\frac{n}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / \sqrt{n}} \quad (1)$$

式中: x_i 、 $\bar{x}$ 和 n 分别表示单次测量值、重复测量所得平均值及重复测量次数。由测试仪器引入的不确定度采用 B 类评定方法, 并按照式(2)计算:

$$u(x) = a/K \quad (2)$$

式中: a 为仪器说明书中给出的标称误差范围; K 为根据测试参数数据分布确定的覆盖因子, 本研究中 $K=3^{0.5}$ 。实验的不确定度结果分析如表 3 所示。

表 3 不确定度结果分析

Tab.3 Uncertainty analysis results

参数	评估方法	不确定度
热导率	Type B	±5%
相变温度	Type A	±0.57 °C
相变焓	Type A	±0.71 kJ/kg
质量损失	Type A	±1.08%

2 结果与讨论

2.1 复合相变材料性能分析

2.1.1 复合相变材料结构表征分析

LiNO₃ 及 LiNO₃/EG 复合相变材料的 FTIR 谱图在 400~1 000 cm⁻¹ 区间内均未出现新的特征吸收峰, 说明 EG 的引入未导致 LiNO₃ 产生新的化学结构变化。LiNO₃ 及 LiNO₃/EG 复合相变材料的 FTIR 图谱如图 2(a) 所示, LiNO₃ 中 NO₃ 基团对应的特征吸收峰在约 1 380 cm⁻¹ 处且保持稳定, 复合相变材料中 EG 的 C=C 结构相关吸收峰以及 O-H/H₂O 宽峰的位置未发生明显偏移, 仅表现出吸收峰强度的变化。上述结果表明, LiNO₃ 与 EG 复合过程中未形成新的化学键, EG 主要通过其多孔结构对 LiNO₃ 进行吸附和限域, 两者之间具有良好的化学相容性。

LiNO₃ 及 LiNO₃/EG 复合相变材料的 XRD 图谱未出现新的衍射峰, 表明 EG 的引入未改变 LiNO₃ 的晶

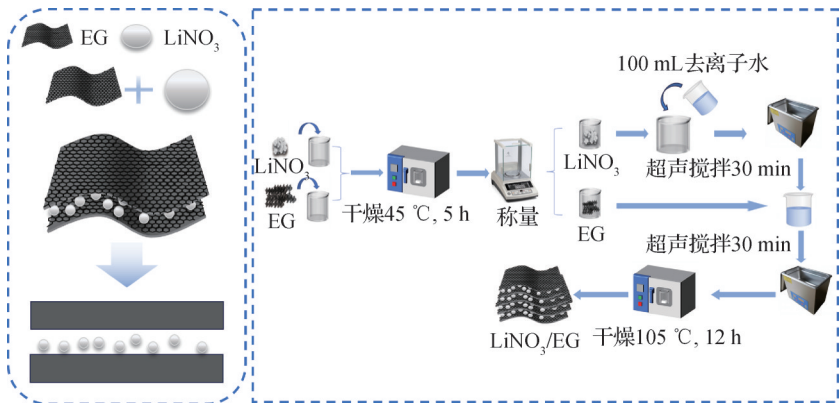


图 1 LiNO₃/EG 复合相变材料制备流程

Fig.1 Preparation process of LiNO₃/EG composite phase change material

体结构。 LiNO_3 及 LiNO_3/EG 复合相变材料的XRD图谱如图2(b)所示, LiNO_3 在 2θ 约 30° 、 33° 和 43° 处出现明显衍射峰,表现出典型的晶体结构特征。随着EG质量分数增加,复合相变材料中 LiNO_3 对应衍射峰的位置基本保持不变,且未观察到新的晶相生成。同时,EG的C(002)晶面衍射峰在约 26° 处且保持稳定,峰的强度随EG质量分数的增加有所增强,说明EG的多孔结构在复合过程中保持完整。上述结果表明, LiNO_3 与EG之间未发生明显化学反应,EG主要通过其多孔结构对 LiNO_3 提供支撑和限域作用,对 LiNO_3 晶体结构影响较小,两者具有良好的物理复合作用。

结合FTIR和XRD分析结果可知, LiNO_3/EG 复合相变材料未发生化学反应或晶体结构重构, LiNO_3 主要以物理填充形式存在于EG多孔结构。

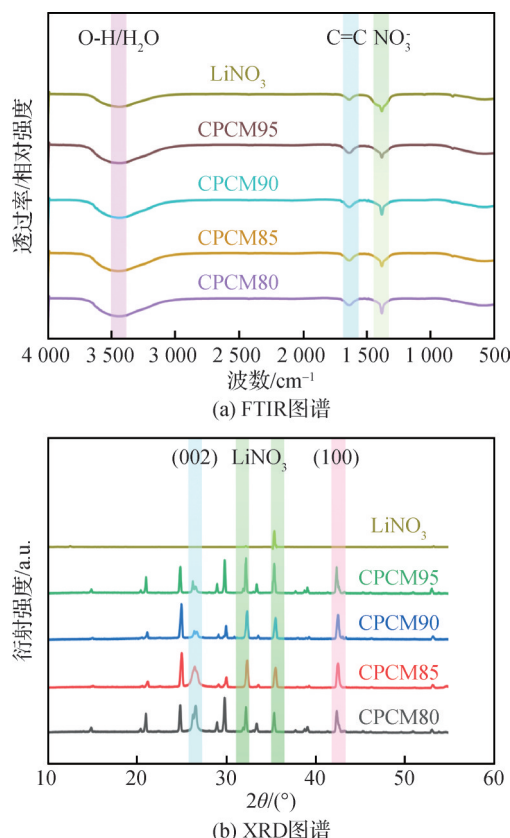


图2 LiNO_3 和 LiNO_3/EG 复合相变材料的FTIR与XRD分析
Fig.2 FTIR and XRD analyses of LiNO_3 and LiNO_3/EG composite phase change materials

2.1.2 复合相变材料热物性分析

LiNO_3 及不同配比方案的复合相变材料DSC如图3(a)所示。 LiNO_3 的相变温度为 257.47°C 、相变焓为 355.6 kJ/kg ,M. Kamimoto等^[26]采用高温量热方法测出的 LiNO_3 的相变温度为 253°C 、相变焓为 373 kJ/kg 。两者实验数据接近,误差均在5%以内,其差异与测

试方法、实验条件等不同有关。EG的加入对 LiNO_3 相变温度影响较小,不同配比方案的复合相变材料的相变温度均维持在 $259.36\sim 261.21^\circ\text{C}$,如表4所示。EG质量分数增至20%时,CPCM80的相变焓降至 277.0 kJ/kg ,较 LiNO_3 降低22.0%,类似规律也出现在其他硝酸盐/EG复合相变材料中。X. Xiao等^[20]采用二元硝酸盐/EG复合相变材料,发现随着EG质量分数由0增至20%,材料相变焓由约 150 kJ/kg 降至约 120 kJ/kg ,降低约20%。该现象主要归因于EG不发生相变,相变材料的组分含量降低。

随着EG质量分数的增加, LiNO_3/EG 复合相变材料热导率呈现显著提升趋势,如图3(b)所示。纯 LiNO_3 的热导率仅为 $0.51\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,当EG质量分数达到20%时,热导率最高可达 $4.21\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,相较 LiNO_3 提高8.25倍,如表4所示。表明EG可在复合相变材料中形成有效的导热通路并显著降低传热过程的热阻。

随着EG质量分数的增加, LiNO_3/EG 复合相变材

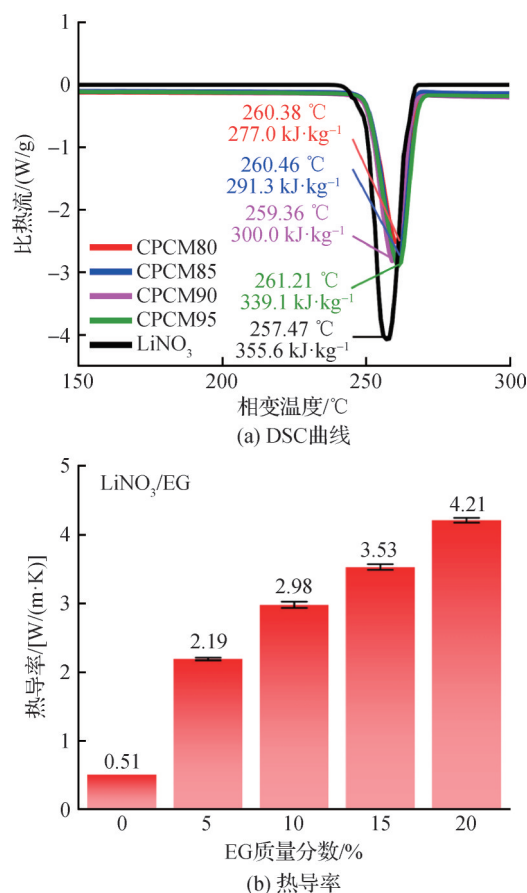


图3 LiNO_3 和不同比例 LiNO_3/EG 复合相变材料的DSC与热导率结果表征

Fig.3 Characterizations for DSC and thermal conductivity results of LiNO_3 and different proportions of LiNO_3/EG composite phase change materials

表4 LiNO_3 和 LiNO_3/EG 复合相变材料的热物性参数
Tab.4 Thermophysical properties of LiNO_3 and LiNO_3/EG composite phase change materials

样品	EG质量分数/ %	相变温度/ °C	相变焓/ (kJ/kg)	热导率/ [W/(m·K)]
LiNO_3	0	257.47	355.6	0.51
CPCM95	5	261.21	339.1	2.19
CPCM90	10	259.36	300.0	2.98
CPCM85	15	260.46	291.3	3.53
CPCM80	20	260.38	277.0	4.21

料的热导率得到持续提升,但由于EG不参与相变过程,相变焓呈逐渐降低趋势,如图4所示,表明导热增强与储热容量之间存在一定的性能权衡。

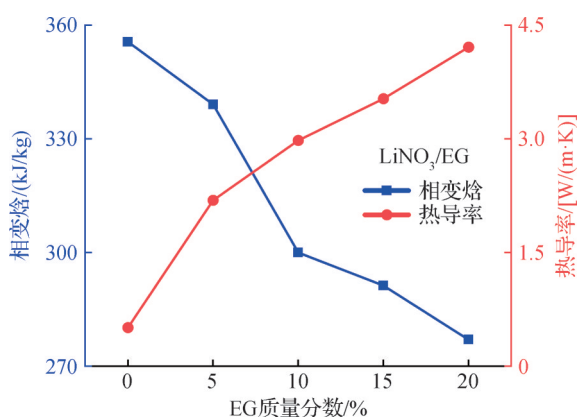


图4 EG质量分数对 LiNO_3/EG 复合相变材料相变焓与热导率的影响

Fig.4 Effects of EG mass fraction on the phase change enthalpy and thermal conductivity of LiNO_3/EG composite phase change materials

2.1.3 复合相变材料热重分析

对于应用于中高温余热回收场景的复合相变材料,长期使用中的热稳定性是影响其应用可靠性的重要因素。因此,在热物性评价的基础上,有必要进一步分析材料的热稳定性,以综合确定最优配比方案。

LiNO_3 和 LiNO_3/EG 复合相变材料的TG-DTG曲线结果如图5所示,材料在高温条件下呈现出明显的分步失重特征。 LiNO_3 和 LiNO_3/EG 复合相变材料热重分析结果如表5所示。 LiNO_3 的起始分解温度为551.7 °C,总失重达75.95%,残余质量为24.05%,由于所采用 LiNO_3 原料纯度 $\geq 99.9\%$,该残余质量是 LiNO_3 在氮气气氛下高温分解后的原料剩余质量,反映了其在本研究TG测试条件下的热稳定性。随着EG质量分数的增加, LiNO_3/EG 复合相变材料的起始分解温度逐渐降低,分别为495.7、479.6、475.3和

468.2,最大降幅为83.5 °C。同时,复合相变材料残余质量整体增加,这主要与EG较高的热稳定性及其对 LiNO_3 分解过程的限域作用有关。DTG曲线表明,纯 LiNO_3 呈现较集中的失重峰,而引入EG后,复合相变材料失重峰强度降低,并出现峰形展宽或肩峰现象,说明EG多孔结构改变了 LiNO_3 在复合相变材料中的分布状态,对其热失重过程产生影响。不同EG含量样品的DTG峰形变化未呈现明显规律,表明 LiNO_3 热失重行为受到EG含量、孔结构限域作用及传热条件等多因素共同影响。

在本研究800 °C的测试范围内,EG具有较高的热稳定性,因此,近似忽略EG的质量损失^[27],并参考复合相变材料TG组分分析中的质量守恒方法^[28],算出复合相变材料中 LiNO_3 组分残余率:

$$R_{\text{LiNO}_3} = \frac{R_{\text{CPCM}} - \omega_{\text{EG}}}{\omega_{\text{LiNO}_3}} \quad (3)$$

式中: R_{LiNO_3} 为 LiNO_3 组分的表观残余率; R_{CPCM} 为复合相变材料在800 °C时的残余质量分数; ω_{EG} 和 ω_{LiNO_3} 分别为复合相变材料中EG和 LiNO_3 的初始质量分数。

LiNO_3 组分的残余率可以直观反映出相变材料复合后的热稳定性。CPCM95、CPCM90、CPCM85和CPCM80中 LiNO_3 组分残余率分别为20.87%、31.88%、32.81%和28.69%,其中CPCM85具有最高的 LiNO_3 组分残余率,表现出更优的热稳定性。

结合前述热物性分析可知,CPCM85的热导率达到3.53 W/(m·K),相变焓保持在291.3 kJ/kg,在有效提升热导率的同时仍维持较高的相变焓。因此,CPCM85在热导率、相变焓以及热稳定性之间实现了较好的平衡,即为最优配比方案。

2.2 与中高温余热回收无机盐/EG复合相变材料的热物性对比

根据热导率、相变焓和热稳定性,选取综合性能最优的CPCM85作为后续分析对象。为保证材料体系的可比性,本文选取近年来报道的无机盐类/EG复合相变材料作为对比对象,对CPCM85的热物性进行分析,如图6所示。CPCM85复合相变材料具有260.46 °C的相变温度、291.3 kJ/kg的相变焓和3.53 W/(m·K)的热导率。与 LiNO_3 相比,CPCM85的热导率达到 LiNO_3 的6.92倍。此外,其 LiNO_3 组分残余率达到32.81%,具有更高的热稳定性。

不同中高温余热回收的无机盐/EG复合相变材料由于相变组分、提升热导率、增强稳定性的方式不同,其性能表现存在明显差异。部分复合相变材料具有较高的相变焓,但由于自身热导率较低,限制了实际的储热速率;而引入多孔结构或导热增强材料

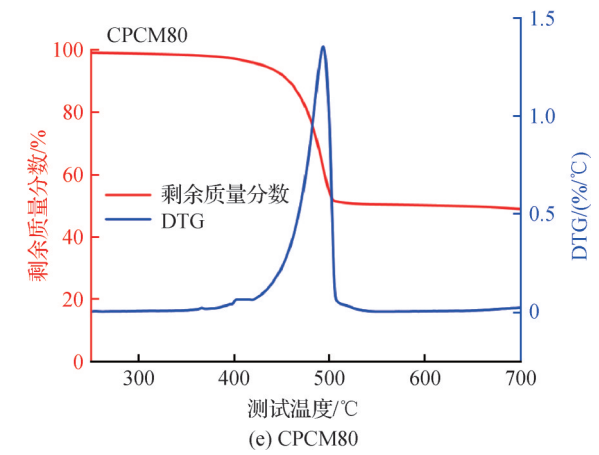
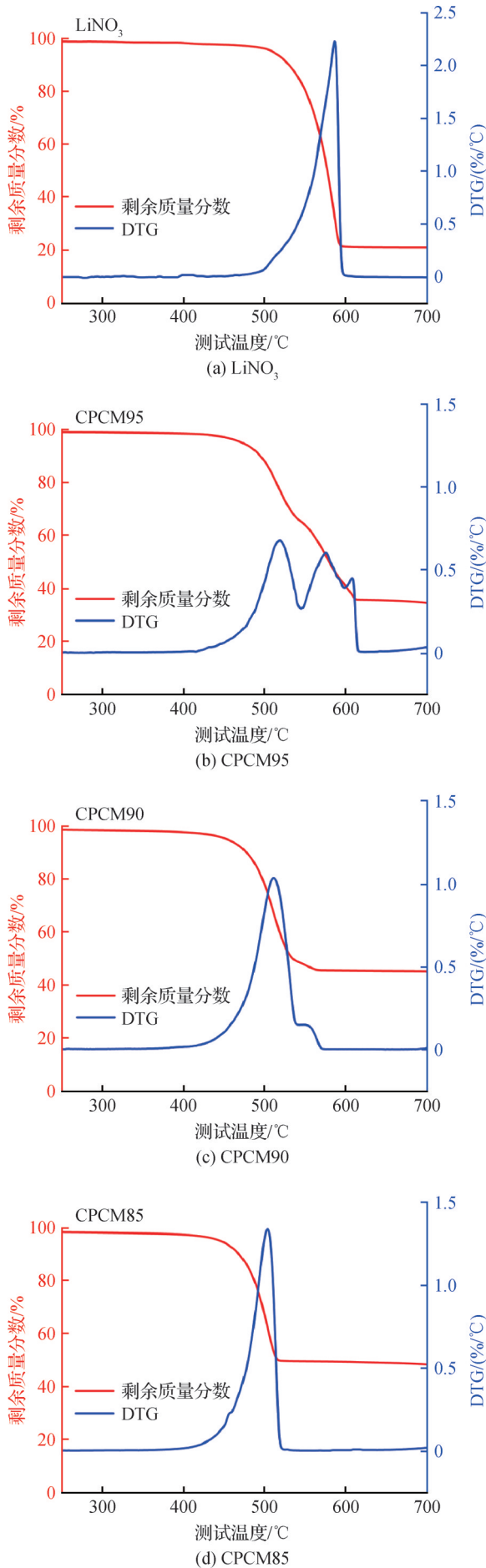


图5 不同质量分数下 LiNO_3/EG 复合相变材料的 TG-DTG 曲线

Fig.5 TG and DTG curves of LiNO_3/EG composite phase change materials with different LiNO_3 mass fractions

表 5 LiNO_3/EG 复合相变材料热重分析结果

Tab.5 Thermogravimetric analysis results of LiNO_3/EG composite phase change materials

LiNO_3 质量 分数/%	起始分解 温度/ $^{\circ}\text{C}$	总失重/%	残余质量 分数/%	LiNO_3 组分 残余率/%
100	551.7	75.95	24.05	24.05
95	495.7	75.17	24.83	20.87
90	479.6	61.31	38.69	31.88
85	475.3	57.11	42.89	32.81
80	468.2	57.05	42.95	28.69

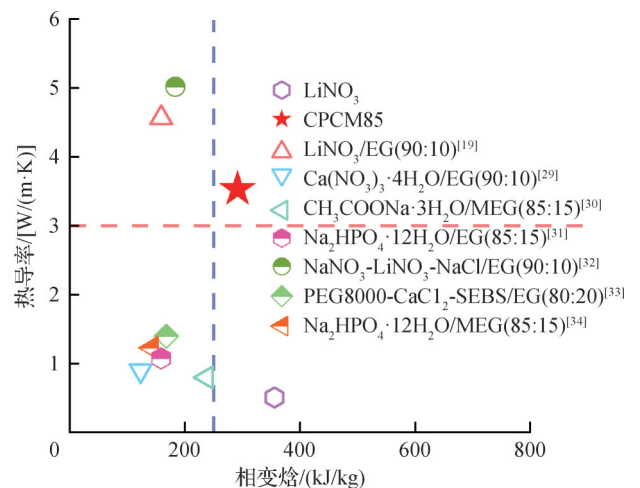


图6 不同无机盐/EG 复合相变材料热物性对比^[19,29-34]

Fig.6 Comparisons of thermophysical properties for different inorganic salt/EG composite phase change materials^[19,29-34]

后,复合相变材料内部传热能力得到改善,但导致相变焓降低。

本研究中,EG 通过其多孔结构形成连续导热通路,提高了 LiNO_3 基复合相变材料内部的储热能力;

同时,CPCM85能够在保证高 LiNO_3 质量分数的基础上提供有效导热网络,使复合相变材料兼顾了高热导率和高相变焓的权衡配比,可满足中高温余热回收过程中对储热密度和快速热响应能力的双重需求。

2.3 仿真结果对比分析

2.3.1 仿真建模

为进一步评价复合相变材料在储热过程中的储热速率,基于套管式储热单元建立了三维瞬态CFD模型,如图7所示。模型长度为100 mm,中心烟气通道半径为15 mm,内铜管壁厚为1 mm,PCM储热层位于半径16~28.5 mm区域,厚度为12.5 mm,外铜管壁厚为1 mm。具体不同材料热物性参数、模型设置、控制方程及验证过程见附件1(文后二维码)。

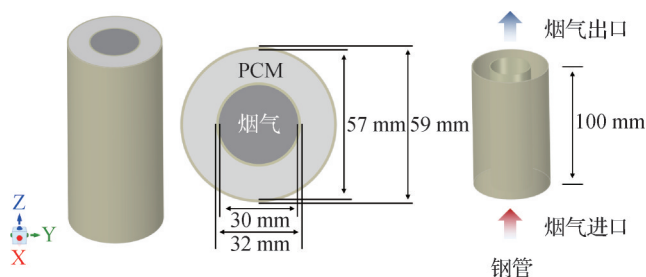


图7 套管式相变储热单元仿真模型

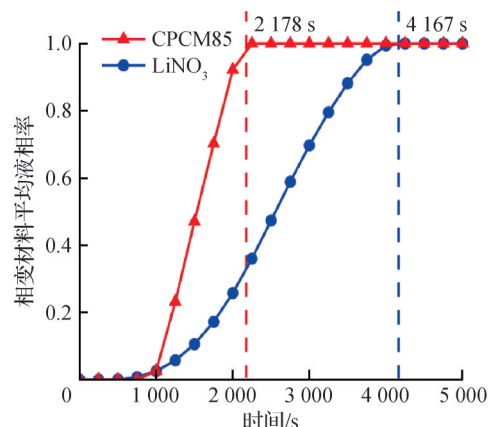
Fig.7 Simulation model of the shell-and-tube latent heat storage unit

2.3.2 模拟结果分析

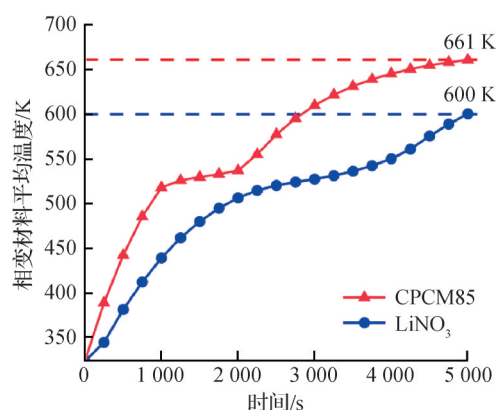
LiNO_3 与CPCM85储热过程中液相率的变化规律如图8(a)所示。随着储热时间增加,2种材料均发生固-液相变,CPCM85在2 178 s时完全熔化,而 LiNO_3 需4 167 s达到完全熔化。该差异主要与材料内部传热能力有关。 LiNO_3 热导率较低,热量难以快速传递至未熔区域,限制了相变界面的推进;EG引入后,在CPCM85内部形成连续导热通路,改善了热量扩散过程,使相变过程明显加快。

LiNO_3 与CPCM85储热过程中平均温度变化规律如图8(b)所示。随着相变过程进行,CPCM85温度增长速率逐渐低于 LiNO_3 。5 000 s时,CPCM85和 LiNO_3 平均温度分别为661.82 K和670.73 K。较低的温度响应表明CPCM85在储热过程中具有更强的热量储存能力,EG构建的导热网络促进了热量向相变区域传递,使相变储热过程更加充分。

LiNO_3 与CPCM85储热过程中烟气出口温度及储热速率的变化如图9所示。储热过程中,CPCM85烟气出口温度始终低于 LiNO_3 ,最终分别为661.82 K和670.73 K,表明CPCM85能够从烟气中储存更多



(a) 平均液相率



(b) 平均温度

图8 LiNO_3 和CPCM85相变储热过程中平均液相率和平均温度的变化

Fig.8 Variation of average liquid fraction and average temperature of LiNO_3 and CPCM85 during phase change heat storage

热量。

2种材料的储热速率均随时间的增加而逐渐降低,但CPCM85始终保持较高水平,5 000 s时达到35 W,而 LiNO_3 仅为7.1 W。由于EG改善了材料内部热传递条件,使热量能够更快到达相变区域,CPCM85在整个储热过程中表现出更高的储热速率。

综上,EG的引入通过构建高效导热网络降低了 LiNO_3 相变过程中的内部热阻,强化了热量在储热介质内部的传递过程,使CPCM85具有更强的储热能力。该结果表明,利用EG的高热导率是改善 LiNO_3 内部传热过程、提高储热速率的重要途径。

3 结论与展望

本文以 LiNO_3 为相变材料、以EG为导热增强材料,采用溶剂挥发法制备了 LiNO_3 /EG复合相变材料,设计了不同EG质量分数的配比方案,并通过FTIR、XRD、DSC、TPS和TG-DTG等表征方法分析其结构特征、热物性和热稳定性;进一步建立了套管式相变储

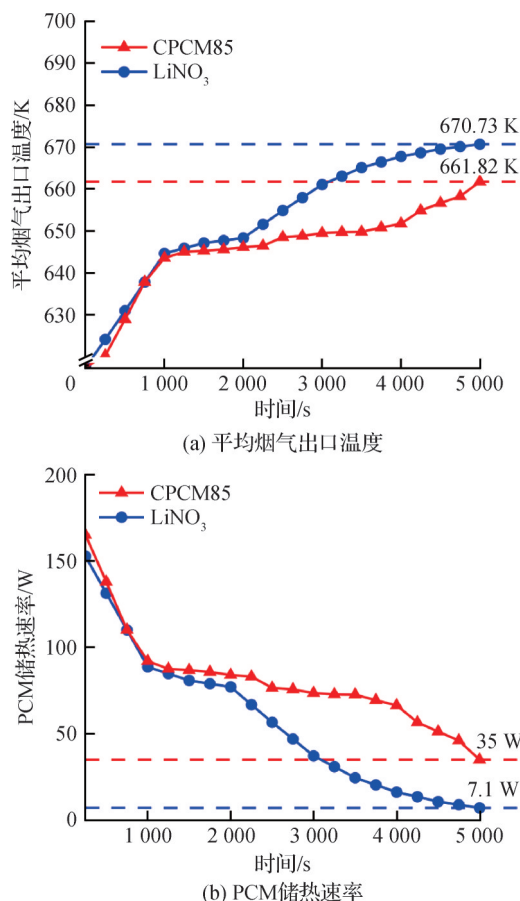


图9 LiNO₃与CPCM85相变储热过程中平均烟气出口温度和储热速率的变化

Fig.9 Variation of average flue gas outlet temperature and heat storage rate of LiNO₃ and CPC85 during phase change heat storage

热单元的CFD仿真模型,对CPCM85与LiNO₃在中高温余热回收场景下的储热速率进行了对比。得到结论如下:

1)制备的LiNO₃/EG复合相变材料具有良好的化学相容性。FTIR和XRD结果表明,复合过程中未形成新的化学键或新相结构,LiNO₃主要通过物理填充方式进入EG多孔结构中,EG在复合过程中主要起增强导热和提供多孔结构的作用。

2)CPCM85(85% LiNO₃/15% EG)为最优配比方案,其相变温度为260.46℃,相变焓为291.3 kJ/kg,热导率为3.53 W/(m·K)(LiNO₃的6.92倍)。TG结果表明,CPCM85的LiNO₃组分残余率相较LiNO₃提升36.4%。

3)CFD仿真结果表明,相较于LiNO₃,CPCM85的完全熔化时间缩短了47.7%;储热5000 s时,CPCM85的储热速率达到35 W,为LiNO₃的4.93倍,同时烟气出口温度也降低了8.9 K。

未来研究可进一步从EG多孔结构调控与LiNO₃

渗透行为的耦合机制入手,明确其对相变传热过程的影响规律;同时需加强材料在多次储释热循环下的长期稳定性与结构演化分析。此外,可结合套管式相变储热单元开展结构优化与工况匹配研究,以提升系统整体传热效率与工程应用可靠性。

本文受北京理工大学青年教师学术启动计划项目资助。
(The project was supported by the Beijing Institute of Technology Research Fund Program for Young Scholars.)

参考文献

- [1] 王如竹,王丽伟,蔡军,等.工业余热热泵及余热网络化利用的研究现状与发展趋势[J].制冷学报,2017,38(2):1-10. (Wang Ruzhu, Wang Liwei, Cai Jun, et al. Research status and trends on industrial heat pump and network utilization of waste heat[J]. Journal of Refrigeration, 2017, 38(2): 1-10.)
- [2] 邓孟清,张健恺,陈健勇,等.储热型跨临界高温热泵系统的构建和性能研究[J/OL].制冷学报,2026-04-27. <https://link.cnki.net/urlid/11.2182.tb.20260424.1936.010>. (Deng Mengqing, Zhang Jiankai, Chen Jianyong, et al. Construction and performance study of a transcritical high-temperature heat pump system with phase change thermal storage [J/OL]. Journal of Refrigeration, 2026-04-27. <https://link.cnki.net/urlid/11.2182.tb.20260424.1936.010>.)
- [3] Matsuda K. Low heat power generation system[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 70(2): 1056-1061.
- [4] Liu Danyang, Shen Jun, Li Jian, et al. Performance analysis and structural optimization of shell and tube phase change thermal storage devices based on industrial flue gas waste heat recovery[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 131: 117576.
- [5] 戴宇成,王增鹏,刘凯豹,等.基于相变材料的储热器及其传热强化研究进展[J].储能科学与技术,2023,12(2):431-458. (Dai Yucheng, Wang Zengpeng, Liu Kaibao, et al. Research progress of heat storage and heat transfer enhancement based on phase change materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(2): 431-458.)
- [6] 金光,肖安汝,刘梦云.相变储能强化传热技术的研究进展[J].储能科学与技术,2019,8(6):1107-1115. (Jin Guang, Xiao Anru, Liu Mengyun. Research progress on heat transfer enhancement technology of phase change energy storage[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(6): 1107-1115.)
- [7] 刘晗意,张良,杨洋,等.平板填充式相变蓄热水箱蓄放热特性研究[J].制冷学报,2025,46(3):39-47. (Liu Hanyi, Zhang Liang, Yang Yang, et al. Heat storage and discharge characteristics of flat filling phase change

- thermal energy storage tank [J]. *Journal of Refrigeration*, 2025, 46(3): 39–47.)
- [8] Wang Yongkang, Ge Jiaxue, Chen Xudong, et al. Flow characteristics and thermal performance of walnut-shaped phase change material capsules for latent heat thermal energy storage[J]. *Energy*, 2026, 360: 141556.
- [9] Mao Shang, Liu Yong, Wu Xuehong, et al. Thermal energy storage performance, application and challenge of phase change materials: a review[J]. *Energy Storage and Saving*, 2025, 4(3): 300–322.
- [10] Bharanitharan K J, Kang S W, Sanjay K J, et al. A combined technique using phase change material and jet impingement heat transfer for the exhaust heat recovery applications—A numerical approach[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105580.
- [11] 安周建, 李璐, 毛帅, 等. 硝酸盐基中低温储热相变材料的制备及热物性调控[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2025, 53(3): 116–126. (An Zhoujian, Li Lu, Mao Shuai, et al. Preparation and thermal property regulation of nitrates based phase change material for low and medium temperature thermal energy storage [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2025, 53(3): 116–126.)
- [12] Cáceres G, Fullenkamp K, Montané M, et al. Encapsulated nitrates phase change material selection for use as thermal storage and heat transfer materials at high temperature in concentrated solar power plants [J]. *Energies*, 2017, 10(9): 1318.
- [13] 张琦, 李银雷, 栗艳芳, 等. 膨胀石墨/多壁碳纳米管基共晶盐复合相变材料的制备及热特性[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(8): 2435–2443. (Zhang Qi, Li Yinlei, Li Yanfang, et al. Preparation and thermal characterization of expanded graphite/multiwalled carbon nanotube-based eutectic salt-composite phase change materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(8): 2435–2443.)
- [14] 郭艳芹, 曾镇, 张弘光, 等. 双螺旋盘管内膨胀石墨对相变材料的传热强化机制与蓄放热性能[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(12): 3678–3689. (Guo Yanqin, Zeng Zhen, Zhang Hongguang, et al. Investigation of heat transfer enhancement mechanism and performance of phase change materials using expanded graphite in double helical coils[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(12): 3678–3689.)
- [15] Kuai Z H, Yan T, Huo Y J, et al. Thermal characteristics of the multilayered structural MOF-EG/OC composite phase change material in thermal energy storage [J]. *Energy and Buildings*, 2022, 260: 111906.
- [16] 刘云汉, 王亮, 张双, 等. 水合盐/膨胀石墨复合相变材料的热物性及循环稳定性研究[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(12): 3627–3634. (Liu Yunhan, Wang Liang, Zhang Shuang, et al. Thermal properties and thermal cycling stability of hydrated salt/expanded graphite composite phase change materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(12): 3627–3634.)
- [17] 杨毅, 彭靖棠, 陈志莉, 等. 正二十烷/十二水磷酸氢二钠/膨胀石墨复合相变蓄热储能材料的制备与性能分析[J]. *功能材料*, 2024, 55(6): 6191–6195. (Yang Yi, Peng Jingtang, Chen Zhili, et al. The study on the preparation and performance of the N-E/DHPD/EG composite phase change materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2024, 55(6): 6191–6195.)
- [18] 沈天锋, 孙志高. 正辛酸-十六醇/膨胀石墨复合相变材料制备与性能[J]. *功能材料*, 2025, 56(6): 6186–6194. (Shen Tianfeng, Sun Zhigao. Preparation and properties of caprylic acid-hexadecanol/expanded graphite composite phase change materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2025, 56(6): 6186–6194.)
- [19] Lachheb M, Adili A, Albouchi F, et al. Thermal properties improvement of Lithium nitrate/Graphite composite phase change materials[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 102: 922–931.
- [20] Xiao X, Zhang P, Li M. Experimental and numerical study of heat transfer performance of nitrate/expanded graphite composite PCM for solar energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 105: 272–284.
- [21] Ren Yunxiu, Zhang Ying, lu Yue, et al. Numerical study on the thermal performance of phase change material embedded in expanded graphite[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2025, 64: 103847.
- [22] Liu Yali, Li Ming, Hassanien R H E, et al. Fabrication of shape-stable glycine water-based phase-change material using modified expanded graphite for cold energy storage [J]. *Energy*, 2024, 290: 130306.
- [23] 李云涛, 晏华, 汪宏涛, 等. 膨胀石墨基复合相变材料的结构与性能研究[J]. *材料研究学报*, 2016, 30(7): 545–552. (Li Yuntao, Yan Hua, Wang Hongtao, et al. Characterization of microstructure and property for phase change materials of expanded graphite matrix composite [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30(7): 545–552.)
- [24] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095–14107.
- [25] Zhang Haomin, Gao Huan, Wang Xiaobo, et al. Preparation, characterization and application of sustainable composite phase change material: a mineral material science comprehensive experiment[J]. *Sustainability*, 2024,

- 16(24): 11035.
- [26] Kamimoto M. Enthalpy measurements on LiNO_3 and NaNO_2 by twin high-temperature calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 41(3): 361–369.
- [27] Crumpton D M, Laitinen R A, Smieja J, et al. Thermal analysis of carbon allotropes: an experiment for advanced undergraduates[J]. *Journal of Chemical Education*, 1996, 73(6): 590.
- [28] Nabinejad O, Suján D, Rahman M E, et al. Determination of filler content for natural filler polymer composite by thermogravimetric analysis [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(1): 227–233.
- [29] Ding Xiuping, Huang Jingwang, Zhu Fayan, et al. Study on energy storage performance of thermally enhanced composite phase change material of calcium nitrate tetrahydrate [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104879.
- [30] Jia Hanxi, Lu Shilei, Wu Wenzhe, et al. Synthesis and thermal properties of sodium acetate trihydrate-based composite phase change materials with modified expanded graphite [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 113: 115628.
- [31] Fang Yutang, Diao Wei, Su Jianmin, et al. Preparation and thermal performances of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ hydrophilic modified expanded graphite form-stable composite phase change material for radiant floor heating system[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230: 111221.
- [32] Li Y, Zhou S H, Wang S, et al. Preparation and thermal properties of a novel ternary molten salt/expanded graphite thermal storage material [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 74: 109273.
- [33] Ren Yunxiu, Fang Yingting, Zheng Nan, et al. Synthesis and thermal properties of PEG8000– CaCl_2 –SEBS/EG as novel flexible composite phase change materials for thermal management [J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2025, 68: 104281.
- [34] Mombeki Pea H J, An Zhoujian, Du Xiaoze, et al. Experimental and analytical studies on latent heat of hydrated salt/modified EG-based form-stable composite PCMs for energy storage application [J]. *Renewable Energy*, 2024, 222: 119978.
- 声明:本文作者声明,在论文准备、撰写和修改过程中未使用生成式人工智能(AIGC)工具,论文内容、数据分析及结论均由作者独立完成。)
- 通信作者简介**
李健,男,博士,特别研究员,北京理工大学机械与车辆学院, E-mail: lijian2022@bit.edu.cn。研究方向:相变储热、卡诺电池、高温固体储热等先进储能技术。
- About the corresponding author**
Li Jian, male, Ph. D., research fellow, School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, E-mail: lijian2022@bit.edu.cn. Research directions: phase change thermal storage, Carnot batteries, high-temperature solid thermal storage, and other advanced energy storage technologies.



(扫码获取:附件1)