



微掺杂氧化铝对共晶水合盐储热性能的影响

王 闯, 田禾青, 郭茶秀, 周俊杰

(郑州大学机械与动力工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 水合盐是一种储热能力强的相变材料, 应用领域广泛, 但本身存在的过冷问题会严重影响其应用。通过添加金属氧化物颗粒能够有效降低其过冷度, 同时进一步提升储热性能。因此, 本研究以 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 二元共晶水合盐为储热基材, 采用熔融共混法在二元共晶水合盐相变材料中微量掺杂两种氧化铝颗粒以调节水合盐的储热性能。通过分析材料相变特性确定最佳 Al_2O_3 颗粒及添加量, 对 Al_2O_3 颗粒掺杂前后材料的热物性和热稳定性进行了研究。结果表明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对过冷度的改善效果优于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒最佳添加量为0.3%。掺杂0.3% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后复合相变材料的过冷度为 6.2°C , 相较基材降低了33.3%; 熔点和热分解温度较基材几乎不变; 相变潜热为 459 J/g , 较基材升高了16.5%; 在 80°C 下保温168 h, 过冷度为 3.5°C , 其仍能保持良好的热稳定性。本研究将为实现水合盐相变储热材料在建筑节能和工业余热回收领域的高效利用提供参考。

关键词: 相变材料; 水合盐; 过冷; Al_2O_3 ; 热物性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1102

中图分类号: TK 124

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1164-09

Influence of micro-dosage alumina on the heat storage performance of eutectic salt hydrate

WANG Chuang, TIAN Heqing, GUO Chaxiu, ZHOU Junjie

(School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Salt hydrates are phase change materials with high heat storage capacity and wide application potential. However, supercooling seriously limits their use. The addition of metal oxide particles can effectively reduce its supercooling and further enhance its heat storage performance. Herein, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ binary eutectic salt hydrates were selected as the heat storage matrix, and two types of Al_2O_3 particles were separately slightly doped through melt blending to regulate the heat storage performance of the hydrated salt. The optimal alumina type and doping amount were determined by analyzing phase change characteristics. The effect of Al_2O_3 particles on thermophysical properties and thermal stability of the binary eutectic salt hydrates was analyzed. Results show that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suppresses supercooling more effectively than $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. With 0.3% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, the supercooling degree of the composite PCM is 6.2°C , 33.3% lower than that of the substrate. The melting and thermal decomposition temperatures remain almost unchanged, and the melting enthalpy reaches 459 J/g , 16.5% higher than that of the substrate. After storage at 80°C for 168 h, the supercooling degree is

收稿日期: 2025-12-10; 修改稿日期: 2026-01-13。

基金项目: 河南省重点研发计划 (241111320900)。

第一作者: 王闯 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水合盐相变储热材料, E-mail: 649437334@qq.com; 通信作者: 田禾青, 副教授, 研究方向为热能储存与转换, E-mail: tianhq@zzu.edu.cn。

引用本文: 王闯, 田禾青, 郭茶秀, 等. 微掺杂氧化铝对共晶水合盐储热性能的影响[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1164-1172.

Citation: WANG Chuang, TIAN Heqing, GUO Chaxiu, et al. Influence of micro-dosage alumina on the heat storage performance of eutectic salt hydrate[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1164-1172.

3.5°C, maintaining good thermal stability. This study provides guidance for efficient application of hydrated-salt phase-change heat-storage materials in building energy conservation and industrial waste heat recovery.

Keywords: phase change materials; salt hydrate; supercooling; Al_2O_3 ; thermophysical property

能源问题和人类社会的发展息息相关,随着全球工业化进程的不断推进,能源短缺问题日趋严重,而对传统化石能源的强烈依赖也造成了资源短缺和环境污染等一系列问题。因此,应逐步摆脱对传统化石能源的依赖,推动可再生能源的开发和利用^[1-2]。相较于传统化石能源,风能、太阳能等可再生能源可以不断从自然界中获取并得到补充。加强对可再生能源的开发和利用不仅能够减少对传统化石能源的消耗和依赖,还能推动尽快实现碳达峰和碳中和(“双碳”)目标^[3-4]。储能技术可以有效解决能源供给的不平衡问题,在可再生能源的开发和利用中具有广泛的应用前景。其中,储热技术作为储能技术的重要组成部分,在太阳能利用、工业余热回收和建筑节能等领域有广泛应用,对提高能源的利用效率、缓解能源短缺问题具有重要意义^[5-8]。

按照热能储存方式,储热技术可分为显热储存、潜热储存和热化学储存^[9-10]。相较于显热储存和热化学储存,潜热储存因储热密度高、储热过程等温可控等优点而受到广泛关注。潜热储存是相变材料(phase change material, PCM)通过相变过程实现热能的存储和释放,且相变过程中温度几乎不变,易于控制^[11]。无机水合盐相变材料因具有较低的成本和较高的储热能力而受到重点研究和关注^[12-13]。然而,无机水合盐相变材料在应用时常常受到过冷的限制,导致不能在工作温度附近结晶,这严重阻碍了其规模化应用^[14]。改善过冷缺陷常用的方法是添加成核剂^[15],通过提供更多的成核位点,促进其结晶,从而抑制其过冷。宋婧等^[16]发现,7%(质量分数,下文同)的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可以使 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度减小至3°C,而2%的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可以将其过冷度减小至0°C。任雪潭等^[17]指出,添加3%的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在凝固结晶过程中几乎不存在过冷现象。Fang等^[18]发现,添加2%的SiC和2%的膨胀石墨可以将 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度控制在1.1°C以内。刘建军等^[19]发现,在 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中加

入5%的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可减小过冷度至6.6°C。华维三等^[20]发现,以 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为添加剂可显著降低 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度,添加2%的 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 过冷度几乎为0°C。Zhang等^[21]发现,添加4%的NaCl和0.8%的纳米铜颗粒可以将 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度的减小在0.8°C以内。Luo等^[22]发现,在1.5%的黄原胶和2.0%的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 共同作用下, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 几乎不存在过冷现象。Kalidasan等^[23]制备了38% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、62% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶水合盐相变材料,其过冷度为8.9°C,而掺杂0.3%的MXene纳米片可将其过冷度降低至3.4°C。目前,添加成核剂改性水合盐性能的研究主要集中在抑制水合盐过冷度方面,对水合盐储热性能的影响研究较少。同时,现有的研究中成核剂添加量普遍较高,不可避免地严重影响了其储热性能。因此,研究微量掺杂添加剂对水合盐相变特性及热性能的影响具有重要意义。

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 所组成的二元共晶水合盐相变储热材料,无相分离缺陷,储热性能良好,是一种非常有潜力的低温相变储热材料,但其仍存在较大的过冷度,严重影响其实际应用^[24]。 Al_2O_3 颗粒是一种成本低廉、分散性好且热导率高的成核剂,可以有效抑制水合盐过冷,提升其储热性能。本工作以该二元共晶水合盐为储热基材,分别添加两种不同类型的 Al_2O_3 颗粒($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)进行改性研究,对改性前后储热材料的相变特性、熔点和潜热(焓)进行表征和分析,评估改性后材料的热稳定性。本研究将对无机水合盐相变材料的性能优化以及中低温储热技术的发展进行有效探索。

1 实验

1.1 实验材料

十二水合硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, APSD, 分析纯], 天津市永大化学试剂有限公司; 七水合硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MSH, 分析纯), 天津市科密

欧化学试剂有限公司； α - Al_2O_3 (分析纯，微米级)、 γ - Al_2O_3 (纯度为99.99%，颗粒尺寸为20 nm)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 复合相变材料的制备

图1为制备复合相变材料的示意图。表1为制备复合相变材料的实验配比。复合相变材料制备具体流程如下：首先，在室温下，将APSD和MSH按照共晶配比(60:40，质量比)且分别称重、混合，

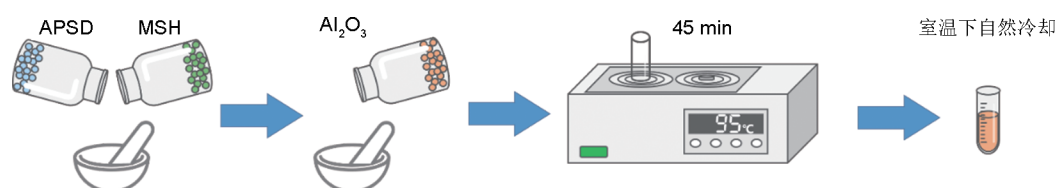


图1 实验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental process

表1 复合相变材料的实验配比(质量分数)

Table 1 Experimental proportion of composite phase change materials

样品	二元共晶水合盐/%	α - Al_2O_3 /%	γ - Al_2O_3 /%
KM6	100	—	—
KM6- α -1	99.9	0.1	—
KM6- γ -1	99.9	—	0.1
KM6- α -2	99.8	0.2	—
KM6- γ -2	99.8	—	0.2
KM6- α -3	99.7	0.3	—
KM6- γ -3	99.7	—	0.3
KM6- α -4	99.6	0.4	—
KM6- γ -4	99.6	—	0.4
KM6- α -5	99.5	0.5	—
KM6- γ -5	99.5	—	0.5
KM6- α -6	99.0	1.0	—
KM6- γ -6	99.0	—	1.0
KM6- α -7	98.5	1.5	—
KM6- γ -7	98.5	—	1.5
KM6- α -8	98.0	2.0	—
KM6- γ -8	98.0	—	2.0

1.3 实验样品表征

采用同步热分析仪(STA200, Hitachi)对实验样品熔点和相变潜热以及质量损失进行测试。整个测试在氮气保护氛围中进行，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 200°C 。采用步冷曲线法对样品的相变特性如过冷度、结晶温度及放热平台时间进行研究，将样品放入玻璃试管内，采用K型热电偶和数据采集仪(34972A, Keysight)对其温度进行记录。热电偶固定在样品中心位置，距试管底部1.5 cm。通过恒温热稳定法研究样品的热稳定性，首先制备4个相同质量的实验样品装入玻璃试管内，在水浴

并在研钵中研磨成粉末；然后，根据表1称量改性添加剂，并添加到共晶混合物中混合均匀；之后，将混合物放入玻璃试管中，再将试管置于恒温水浴锅中，程序设定为从室温升温至 95°C ，保温45 min；最后，待保温结束后，将试管取出在室温下自然冷却。在整个加热和冷却过程中，采用K型热电偶和Keysight数据采集仪对实验材料的温度进行记录。

锅中从室温加热至 80°C ，然后将这4个样品分别在 80°C 下保温24 h、72 h、120 h和168 h，最后待保温结束后，将样品取出并在室温下冷却。通过测量不同保温时间下样品的过冷度变化以及质量损失，对其热稳定性进行分析。

2 结果与讨论

2.1 相分离

二元共晶水合盐及改性后的复合材料熔化后的状态如图2所示。由图2可知，该二元共晶水合盐无相分离现象发生，呈均匀清液状态。随着 α - Al_2O_3 添加量的增加，复合材料熔化后形成的溶液逐渐变成浑浊的状态，试管底部有明显的沉淀生成，表明存在相分离现象；而 γ - Al_2O_3 改性后的复合材料熔化后形成的溶液呈现乳白色的均匀分散状态，成分均一稳定，无明显相分离现象。另外，在相同添加量的情况下，相比 α - Al_2O_3 复合物， γ - Al_2O_3 复合物所呈现出的熔融状态更为均一，这是因为相较于微米级的 α - Al_2O_3 颗粒，纳米级的 γ - Al_2O_3 颗粒更容易在熔化后的二元共晶水合盐溶液中弥散分布，起到更好的改性作用。

2.2 相变特性

图3为二元共晶水合盐改性前后的冷却曲线和相变特性。改性前，二元共晶水合盐结晶温度为 35.5°C 、过冷度为 9.3°C 、放热平台时间为32.7 min。虽然，二元共晶水合盐无相分离现象产生，但其过冷度较大，这严重限制了其应用。由图3(a)~(c)可知，

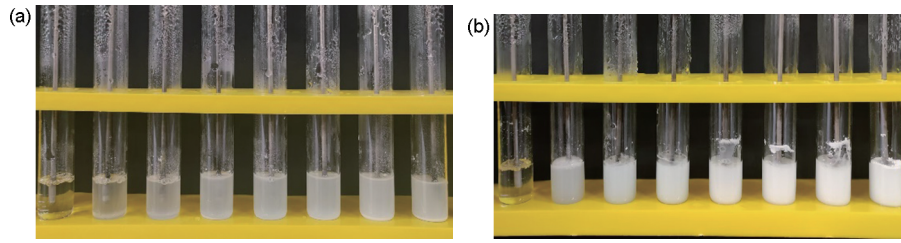


图2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) 改性复合材料和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) 改性复合材料熔化状态
Fig. 2 The melting state of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) composite materials

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的添加并不能有效降低二元共晶水合盐的过冷度, 而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以显著降低二元共晶水合盐的过冷度。当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加量从 0.1% 增加到 2.0% 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性复合材料的过冷度大致呈现“先减小后增大”的变化趋势。在添加量为 0.3% 时, 其过冷度达到最小值, 为 6.2°C , 相较原二元共晶水合盐降低了 3.1°C 。由经典成核理论^[25]可知, 系统非均匀成核自由能变化计算公式如式(1)。

$$\Delta G' = \Delta G f(\delta) = \Delta G \frac{(2 + \cos \delta)(1 - \cos \delta)^2}{4} \quad (1)$$

式中, $\Delta G'$ 为系统非均匀成核自由能变化; ΔG 为系统均匀成核自由能变化; δ 为晶胚与基底的接触角。

由式(1)可知, δ 越小, 非均匀成核越容易, 过冷度越小。而与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基含量高, 与熔体相互作用弱, 润湿性差, 因此 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与熔体之间接触角 δ 越小, 过冷度越小^[26-27]。另外, 因为纳米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒尺寸远小于微米级的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而越小的晶体颗粒能够提供的成核位点越多, 使得该二元共晶水合盐更容易成核结晶, 从而抑制了过冷, 降低了其过冷度^[28]。

由图 3(d)~(e) 可知, 无论是添加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒还是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒, 该二元共晶水合盐复合材料的结晶温度相较于基盐均几乎不变, 均在 35.5°C 附近波动, 表明 Al_2O_3 颗粒的掺杂没有影响共晶水合盐的相变温度。但两种 Al_2O_3 颗粒的添加对放热平台时间有明显的影 响, 添加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒后, 复合储热材料的放热平台时间均有所延长。当添加量为 1.0% 时, 添加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒复合储热材料的放热平台时间分别为 35.5 min 和 38.7 min, 比原二元共晶水合盐分别延长了 2.8 min 和 6 min。表 2 为二元共晶水合盐以及添加 0.3% Al_2O_3 颗粒后形成的复合相变材料的结晶温度、过冷度以及放热平台时间等相变特性。由表 2 可知, 在相同的

添加量条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对二元共晶水合盐过冷现象的改性效果要优于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在延长放热平台时间的同时其结晶温度相较二元共晶水合盐仅升高 0.5°C , 因此对于该二元共晶水合盐, 最佳的改性添加剂为 0.3% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒。

2.3 熔点和熔化焓

二元共晶水合盐以及改性后的复合材料的熔点和熔化焓如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 二元共晶水合盐的熔点为 68.5°C 、熔化潜热为 394 J/g 。无论是添加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒还是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒, 其对二元共晶水合盐的熔点均几乎没有影响, 这表明 Al_2O_3 颗粒与二元共晶水合盐之间没有发生化学反应, 它们之间的复合方式只是物理混合。由图 4(b) 可知, 在微掺杂条件下, 两种类型的 Al_2O_3 对熔化焓的影响效果是相似的, 即随着 Al_2O_3 添加量的增加, 复合材料的熔化焓并非呈现单调降低的经典变化趋势。当添加量在 0.3%~1.0% 时, 相同添加量下的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的熔化焓均高于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的熔化焓。当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 0.1% 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的熔化焓达到最大值, 为 443 J/g , 当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 0.3% 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的熔化焓达到最大值, 为 459 J/g 。掺杂后熔化焓的增大可能是由于 Al_2O_3 颗粒提供了更大的比表面能。同时, $\text{KM6-}\gamma\text{-3}$ 复合材料的熔化焓高于 $\text{KM6-}\alpha\text{-3}$ 复合材料可能是因为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒为纳米尺度, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 较小的颗粒尺寸提供了更高的比表面能^[29]。

2.4 热分解

$\text{KM6-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性复合材料和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性复合材料的 热重-微商热重 (TG-DTG) 曲线如图 5 所示。设定样品质量损失为 5% 时的温度为样品的热分解温度, 结果如表 3 所示。由图 5 可知, 随着温度的升高, 样品开始失去结晶水, 质量逐渐降低, 发生热分解。二元共晶水合盐 KM6 的热分解温度为 71.3°C , 大约失去 0.96 个水分子。结合图 5 和表 3

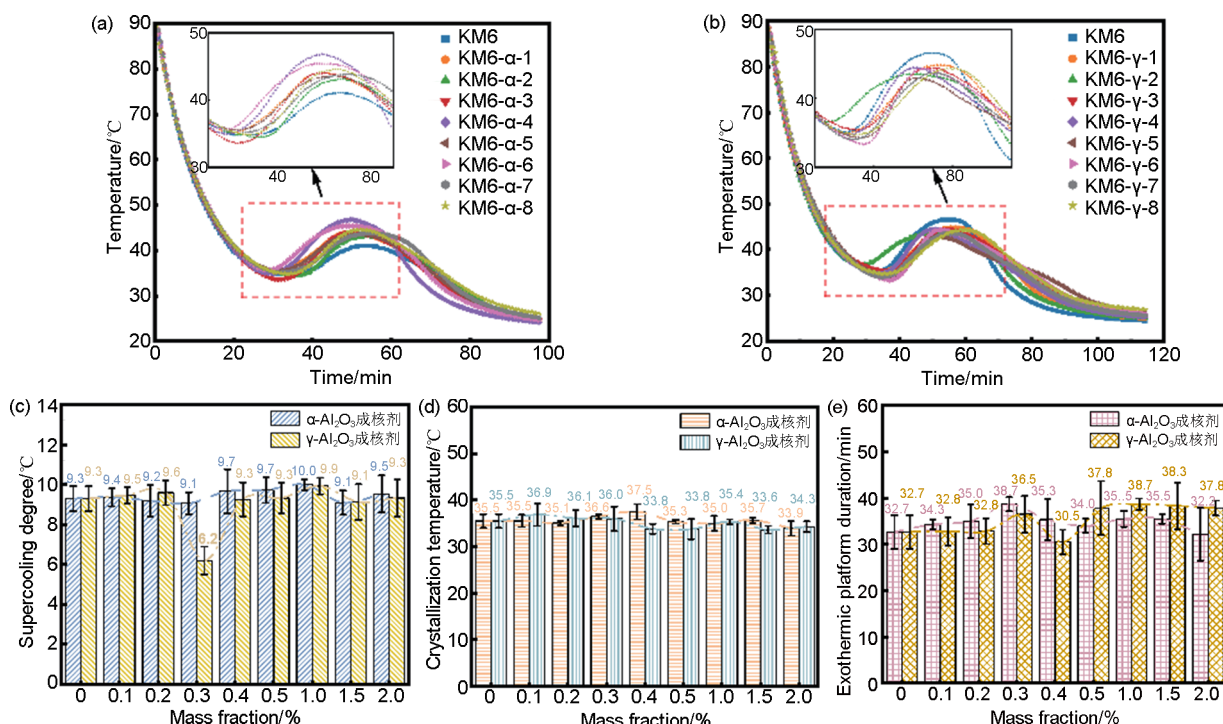


图3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) 改性复合材料的冷却曲线; 复合材料的过冷度 (c)、结晶温度 (d) 和放热平台时间 (e)
 Fig. 3 Cooling curves of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) composites and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) composites; supercooling degree (c) crystallization temperature (d) and exothermic platform duration (e) of the composites

表2 二元共晶水合盐以及添加0.3% Al_2O_3 颗粒后形成的复合相变材料性能

Table 2 The properties of binary eutectic hydrated salt and composite phase change materials formed by adding 0.3% Al_2O_3 particles

样品	结晶温度/ $^{\circ}\text{C}$	过冷度/ $^{\circ}\text{C}$	放热平台时间/min
KM6	35.5	9.3	32.7
KM6- α -3	36.5	9.1	38.7
KM6- γ -3	36.0	6.2	36.5

可以看出, 随着 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒添加量的增加, 热分解温度整体上呈现先上升后降低的趋势, 当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的添加量为0.3%时, 热分解温度为 72.4°C , 相较 KM6 升高了 1.1°C , 而当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的添加量为2.0%时, 热分解温度为 70.9°C , 相较 KM6 下降了 0.4°C , 但变化幅度不大, 因此 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒并不会明显改变二元共晶水合盐 KM6 的热分解温度。随着 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的添加量增加, 热分解温度会逐渐

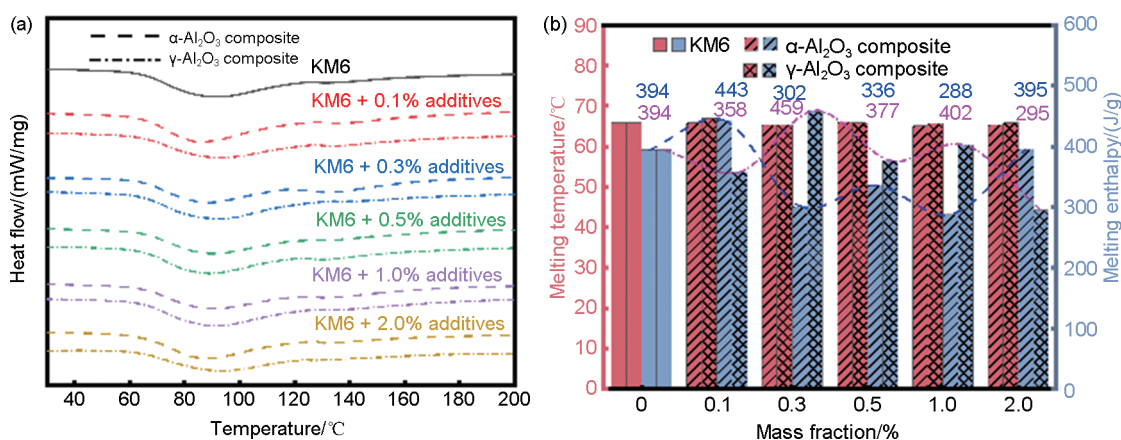


图4 KM6 及其 Al_2O_3 改性复合材料的差示扫描量热法(DSC)曲线 (a) 和熔点以及熔化焓 (b)
 Fig. 4 DSC curves (a) and melting temperature and enthalpy (b) of KM6 and its Al_2O_3 composites

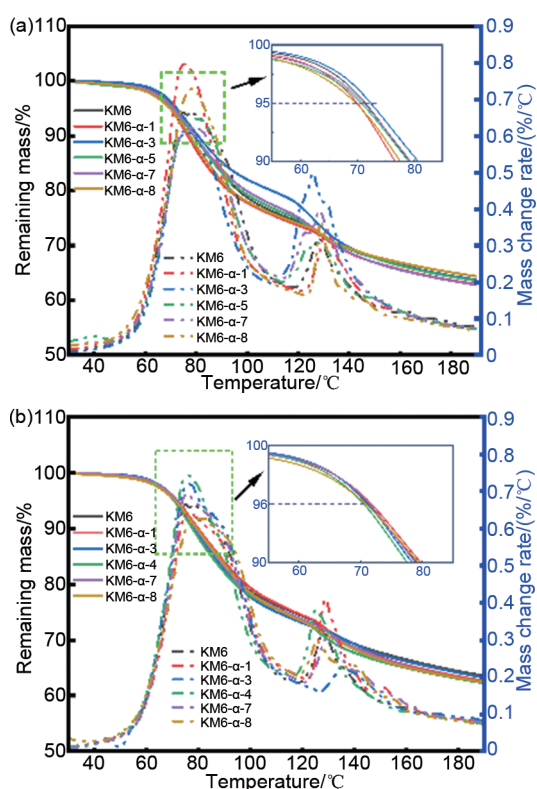


图 5 α - Al_2O_3 (a) 和 γ - Al_2O_3 (b) 改性复合材料的 TG-DTG 曲线
 Fig. 5 TG-DTG curves of α - Al_2O_3 (a) composites and γ - Al_2O_3 (b) composites

表 3 KM6 与 Al_2O_3 复合材料的热分解温度
 Table 3 Thermal decomposing temperature of KM6 and its Al_2O_3 composites

样品	热分解温度/°C	
	α - Al_2O_3	γ - Al_2O_3
KM6	71.3	71.3
KM6 + 0.1% Al_2O_3	70.1	71.9
KM6 + 0.3% Al_2O_3	72.4	71.2
KM6 + 0.5% Al_2O_3	70.8	70.5
KM6 + 1.0% Al_2O_3	71.5	71.1
KM6 + 2.0% Al_2O_3	70.9	69.7

降低，当 γ - Al_2O_3 颗粒的添加量为 2.0% 时，热分解温度下降最大 (1.6°C)，降低幅度相对添加 α - Al_2O_3 颗粒的更大。当 α - Al_2O_3 添加量为 0.1% 时， α - Al_2O_3 改性复合材料的热分解温度要低于 γ - Al_2O_3 改性复合材料，随着添加量逐渐增加，相同添加量下 α - Al_2O_3 复合材料的热分解温度要高于 γ - Al_2O_3 复合材料。因此，相较于 α - Al_2O_3 颗粒， γ - Al_2O_3 颗粒并不能有效改善 KM6 的热分解性能。然而，当 γ - Al_2O_3 颗粒添加量为 0.3% 时， γ - Al_2O_3 复合材料的

热分解温度相较 KM6 几乎不变，因此 KM6- γ -3 仍具有较好的热稳定性。

2.5 热稳定性

由前述可知，KM6- γ -3 (0.3% γ - Al_2O_3) 过冷度低、相变潜热高，是优选的二元共晶水合盐复合储热材料。因此，进一步对其恒温热稳定性进行分析，不同保温时间下 KM6- γ -3 的热稳定性如图 6 所示。由图 6(a) 可知，KM6- γ -3 样品在不同保温时间 (24 h、72 h、120 h 和 168 h) 后仍呈均匀的糊状，并且随着保温时间的增加并未出现明显的相分离现象。另外，由图 6(b) 可知，在保温 168 h 后，KM6- γ -3 的冷却曲线仍呈现一个稳定的放热平台，说明 KM6- γ -3 在 80°C 下保温 168 h 仍有较为稳定的放热性能。从图 6(c) 可以看出，随着保温时间的增加，KM6- γ -3 的过冷度呈现先升高后降低的变化趋势。当保温时间超过 24 h 后，其过冷度开始逐渐降低，保温 168 h 后过冷度降至 3.5°C，相较初始的 KM6- γ -3 有明显降低。过冷度的降低可能与冷指效应^[19] 有关，当二元共晶水合盐受热熔化时，在氧化铝颗粒不熔化，作为成核剂分散其中；另外，未完全熔化的二元共晶水合盐同样起到了成核剂的作用，在二者的共同作用下其过冷度得到了降低。另外，由图 6(d) 可知，随着保温时间的增加，KM6- γ -3 几乎没有明显的质量损失，表明 KM6- γ -3 在 80°C 恒温保存 168 h 后热稳定性仍然良好。

3 结 论

本工作采用熔融共混法，以 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (60%/40%) 二元共晶水合盐相变材料作为储热基材，以 Al_2O_3 颗粒作为热性能改良添加剂，研究了微掺量条件下两种不同晶型和颗粒尺寸的氧化铝颗粒对其热性能 (如熔点、熔化焓、结晶温度、过冷度和放热平台时间等) 的影响，同时分析了其对热分解温度和热稳定性的影响，得出了以下结论。

(1) γ - Al_2O_3 对二元共晶水合盐过冷度的改善效果优于 α - Al_2O_3 颗粒。添加 α - Al_2O_3 颗粒后，二元共晶水合盐过冷度几乎不变。而添加 γ - Al_2O_3 颗粒后，二元共晶水合盐过冷度呈现先下降后升高的趋势，在添加量为 0.3% 时过冷度最小，为 6.2°C，较二元共晶水合盐过冷度下降了 3.1°C；放热平台时间为 36.5 min，而结晶温度几乎不变，是优选的二元共

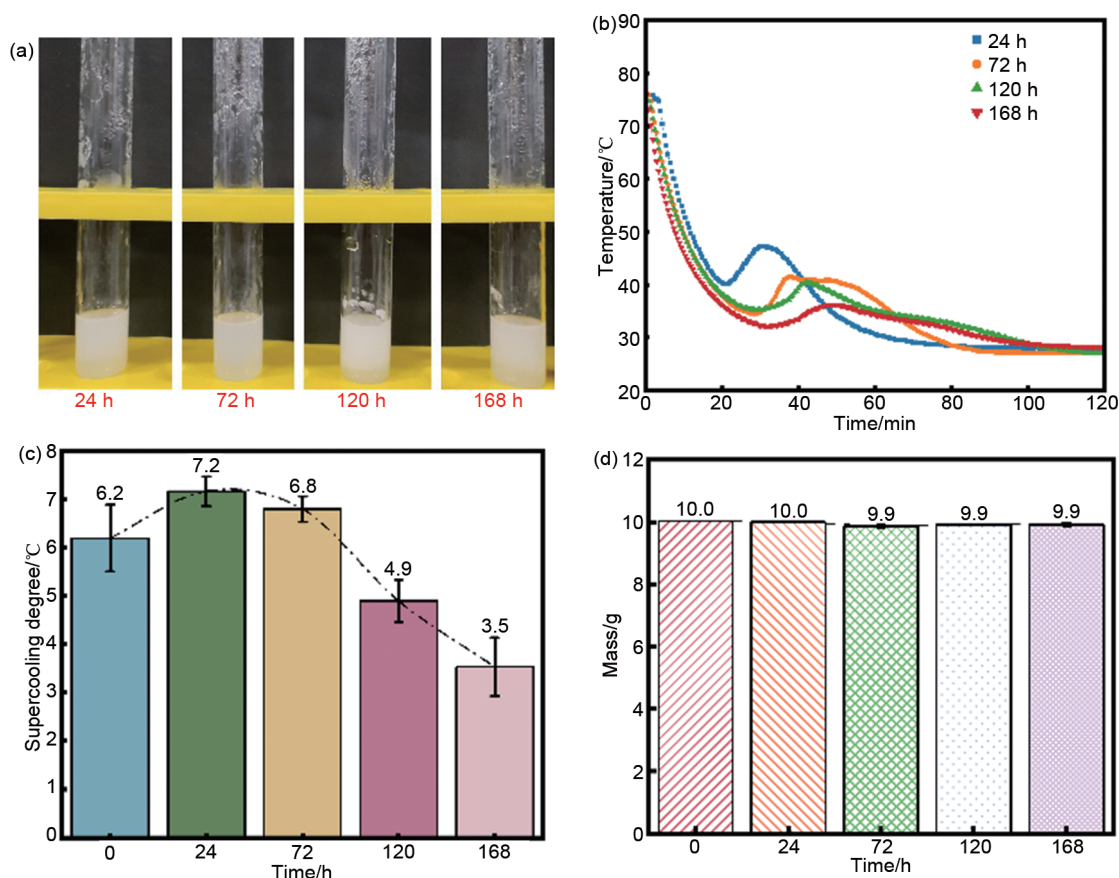


图6 KM6- γ -3的熔融状态(a)、冷却曲线(b)、过冷度(c)和质量损失(d)

Fig. 6 Melting states (a), cooling curves (b), supercooling degree (c) and mass loss of KM6- γ -3 (d)

晶水合盐复合储热材料。

(2) α - Al_2O_3 颗粒和 γ - Al_2O_3 颗粒的添加均未改变二元共晶水合盐的熔点, 但会改变其熔化焓。且相同添加量条件下 γ - Al_2O_3 对熔化焓的改良效果优于 α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 复合储热材料的熔化焓最大值分别为443 J/g和459 J/g。

(3) α - Al_2O_3 颗粒的掺杂会使该二元共晶水合物盐的热分解温度呈现先上升后降低的趋势, 但变化幅度较小。而 γ - Al_2O_3 颗粒的掺杂则会使该二元共晶水合物盐的热分解温度逐渐降低。其中, KM6- γ -3的热分解温度几乎不变, 仍具有较好的热稳定性。

(4) 随着保温时间增加, 优选的复合储热材料KM6- γ -3的过冷度呈现先升高后降低的变化趋势。保温168 h后复合储热材料过冷度降至3.5°C, 并且未出现明显质量损失, 热稳定性良好。

参考文献

[1] 刘玮, 万燕鸣, 熊亚林, 等. “双碳”目标下我国低碳清洁能源进展与

展望[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(2): 635-642.

LIU W, WAN Y M, XIONG Y L, et al. Outlook of low carbon and clean hydrogen in China under the goal of "carbon peak and neutrality"[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(2): 635-642.

[2] 曾最, 罗凯, 叶伟梁, 等. 十二水磷酸氢二钠相变储能材料研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(2): 827-836. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0607.

ZENG Z, LUO K, YE W L, et al. Research progress of disodium hydrogen phosphate dodecahydrate phase change material[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(2): 827-836. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0607.

[3] MURSHED M, OZTURK I, SINHA A, et al. Achieving environmental sustainability through renewable energy transition in the next eleven countries: The importance of establishing sound democratic governance[J]. Economic Change and Restructuring, 2024, 57(6): 177. DOI: 10.1007/s10644-024-09755-1.

[4] WANG X Y, SUN X M, AHMAD M, et al. Energy transition, ecological governance, globalization, and environmental sustainability: Insights from the top ten emitting countries[J]. Energy, 2024, 292: 130551. DOI:10.1016/j.energy.2024.130551.

[5] 陈海生, 李泓, 徐玉杰, 等. 2023年中国储能技术研究进展[J]. 储能

- 科学与技术, 2024, 13(5): 1359-1397. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0441.
- CHEN H S, LI H, XU Y J, et al. Research progress on energy storage technologies of China in 2023[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(5): 1359-1397. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0441.
- [6] CHEN Z B, ZHANG X L, JI J, et al. A review of the application of hydrated salt phase change materials in building temperature control[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106157. DOI: 10.1016/j.est.2022.106157.
- [7] WEN B, TIAN L H, WEI D Y, et al. The cores regulation of paraffin-chitosan phase change microcapsules for constant temperature building[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 672: 338-349. DOI:10.1016/j.jcis.2024.06.006.
- [8] ZHOU C, LI Y Z, WANG F H, et al. A review of the performance improvement methods of phase change materials: Application for the heat pump heating system[J]. Energies, 2023, 16(6): DOI: 10.3390/en16062676.
- [9] 林文珠, 凌子夜, 方晓明, 等. 相变储热的传热强化技术研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(9): 5166-5179. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0460.
- LIN W Z, LING Z Y, FANG X M, et al. Research progress on heat transfer of phase change material heat storage technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(9): 5166-5179. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0460.
- [10] 杨慧, 童莉葛, 尹少武, 等. 水合盐热化学储热材料的研究概述[J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17150-17162. DOI:10.11896/cldb.20030164.
- YANG H, TONG L G, YIN S W, et al. A review on the salt hydrate thermochemical heat storage materials[J]. Materials Review, 2021, 35(17): 17150-17162. DOI:10.11896/cldb.20030164.
- [11] MILIÁN Y E, GUTIÉRREZ A, GRÁGEDA M, et al. A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 73: 983-999. DOI:10.1016/j.rser.2017.01.159.
- [12] SHEN Z H, QIN M L, XIONG F, et al. Nanocellulose-based composite phase change materials for thermal energy storage: Status and challenges[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(3): 830-861.
- [13] 魏宁, 铁生年. 功能化碳纳米纤维增强芒硝基相变储能材料的热性能[J]. 材料导报, 2022, 36(6): 16-22. DOI: 10.11896/cldb.21050177.
- WEI N, TIE S N. Functionalized carbon nanofibers enhance the thermal properties of Glauber's salt-based phase change energy storage materials[J]. Materials Review, 2022, 36(6): 16-22. DOI: 10.11896/cldb.21050177.
- [14] MAN X, LU H, XU Q, et al. Review on the thermal property enhancement of inorganic salt hydrate phase change materials [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108699. DOI:10.1016/j.est.2023.108699.
- [15] ZHAO Y, ZHANG X L, XU X F, et al. Research progress in nucleation and supercooling induced by phase change materials [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101156. DOI:10.1016/j.est.2019.101156.
- [16] 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 J, ZENG L K, SHUI A Z, et al. Study on heat storage property and improvement of aluminum potassium sulfate[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(2): 358-362.
- [17] 任雪潭, 刘艳春, 曾令可. 成核剂对钾明矾储能物性的影响[J]. 山东陶瓷, 2012, 35(6): 7-9.
- REN X T, LIU Y C, ZENG L K. Effect of nucleating agent on energy storage properties of potassium alum[J]. Shandong Ceramics, 2012, 35(6): 7-9.
- [18] FANG G H, ZHANG W T, YU M H, et al. Experimental investigation of high performance composite phase change materials based on sodium acetate trihydrate for solar thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 234: 111418. DOI:10.1016/j.solmat.2021.111418.
- [19] 刘建军, 沈梁玉, 杨效田, 等. $MgCl_2 \cdot 6H_2O/MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 复合相变体系的储热性能研究[J]. 兰州理工大学学报, 2022, 48(1): 20-24.
- LIU J J, SHEN L Y, YANG X T, et al. Study on heat storage performance of $MgCl_2 \cdot 6H_2O/MgSO_4 \cdot 7H_2O$ complex phase-change system[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2022, 48(1): 20-24.
- [20] 华维三, 章学来, 刘锋, 等. 相变材料复合八水氢氧化钡的制备及热性能[J]. 化工进展, 2018, 37(11): 4384-4389.
- HUA W S, ZHANG X L, LIU F, et al. Preparation and thermal properties of composite barium hydroxide octahydrate for energy storage[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(11): 4384-4389.
- [21] ZHANG Z, DUAN Z Y, CHEN D M, et al. Sodium acetate trihydrate-based composite phase change material with enhanced thermal performance for energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 34: 102186. DOI:10.1016/j.est.2020.10286.
- [22] LUO K, YE W L, ZENG Z, et al. Preparation and thermal performance analysis of new composite phase change materials of sodium acetate trihydrate and different additives[J]. ChemistrySelect, 2022, 7(13): e202104346. DOI: 10.1002/slct.202104346.
- [23] KALIDASAN B, PANDEY A K, SAIDUR R, et al. MXene-based eutectic salt hydrate phase change material for efficient thermal features, corrosion resistance & photo-thermal energy conversion [J]. Materials Today Sustainability, 2024, 25: 100634. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100634.
- [24] 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 F, ZHANG X L, HUA W S. 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.
- [25] YUAN M D, XU C, WANG T Y, et al. Supercooling suppression and crystallization behaviour of erythritol/expanded graphite as form-stable phase change material[J]. Chemical Engineering

- Journal, 2021, 413: 127394. DOI:10.1016/j.cej.2020.127394.
- [26] LUO T, ZHANG H, CHEN Y K, et al. Unveiling tetrafluoromethane decomposition over alumina catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(51): 35057-35063.
- [27] GAO J J, JIA C M, ZHANG M J, et al. Effect of nickel nanoparticle size in Ni/ α -Al₂O₃ on CO methanation reaction for the production of synthetic natural gas[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(8): 2009-2015.
- [28] LIU Y D, LI X, HU P F, et al. Study on the supercooling degree and nucleation behavior of water-based graphene oxide nanofluids PCM[J]. International Journal of Refrigeration, 2015, 50: 80-86. DOI:10.1016/j.ijrefrig.2014.10.019.
- [29] TIZNOBAIK H, SHIN D. Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 57(2): 542-548. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.10.062.