



陶瓷基复合储热材料的制备与动态高温热流作用下的性能研究

何西波, 王 伟, 帅 永

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 国家储能技术产教融合创新平台, 黑龙江
哈尔滨 150001)

摘 要: 长周期、动态高温热流持续储/放热工况下, 定形复合相变储热材料熔盐的泄漏量远大于稳定条件。本研究对陶瓷基复合相变材料的制备工艺与单元结构进行优化, 以提升其在动态高温热流作用下的热循环稳定性。通过不锈钢空心球对皮瓢结构的球形陶瓷基储热单元进行二次封装, 两者间采用碳粉降低热阻, 进一步设计并完成连续 12 h、400℃ 的高温热流作用下的实验测试以对比不同复合储热材料间的泄漏性。优化后的新型陶瓷基球形储热材料的质量衰减仅为 0.73%, 有效储热量衰减 0.68%, 且具备优异的传热速率, 这归结于多孔陶瓷骨架强而有力的吸附力和传热, 以及球形不锈钢外壳提供的均匀受热面积。此外, 通过一系列实验评估新型复合相变储热材料在填充床潜热储热系统内部的热传输过程, 系统完成储/放热的时间分别为 27 min 和 14 min, 整体的储/放热效率为 71.4%, 焓效率为 64.8%, 同样高于硅藻土基相变储热单元与不锈钢直接封装熔盐的相变储热单元。研究结果可为定形复合相变材料在余热回收、光热利用等领域的实际应用提供重要的指导和参考。

关键词: 复合相变材料; 泄漏性; 封装; 实验

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0844

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 02-344-09

Optimal design and experimental evaluation of composite phase change materials under dynamic high-temperature heat-flow conditions

HE Xibo, WANG Wei, SHUAI Yong

(National Innovation Platform for Industry-Education Integration of Energy Storage Technology, School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: Under long-term, dynamic high-temperature heat flow charging and discharging conditions, the leakage amount of shape-stabilized composite phase change materials (CPCMs) is much greater than that under stable conditions. Herein, the preparation process and unit structure of a ceramic-based CPCM were optimized to enhance their thermal cycling stability under dynamic high-temperature heat flow. Hollow stainless-steel balls were used to encapsulate the spherical skin-flesh structure of the CPCM, and carbon powder was introduced between the two components to reduce thermal resistance. A continuous 12-h experiment at 400℃ was designed and conducted to compare the leakage behavior of

收稿日期: 2025-09-16; 修改稿日期: 2025-10-30。

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (TD2024E003), 黑龙江省重点研发计划项目 (JD24E002)。

第一作者: 何西波 (1997—), 男, 博士研究生, 研究方向为潜热储热材料与系统, E-mail: 782332712@qq.com; 通信作者: 王伟, 副研究员, 研究方向为先进储热及零碳热电转换, E-mail: hitwangwei@hit.edu.cn。

引用本文: 何西波, 王伟, 帅永. 陶瓷基复合储热材料的制备与动态高温热流作用下的性能研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(2): 344-352.

Citation: HE Xibo, WANG Wei, SHUAI Yong. Optimal design and experimental evaluation of composite phase change materials under dynamic high-temperature heat-flow conditions[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(2): 344-352.

different CPCMs. The optimized ceramic-based CPCM exhibited a mass attenuation rate of only 0.73%, while its effective heat storage capacity was reduced by just 0.68%. In addition, it demonstrated an excellent heat transfer rate. These improvements are attributable to the strong adsorption force of the porous ceramic framework, enhanced heat transfer, and the uniform heating provided by the spherical stainless-steel shell. Moreover, a series of experiments was conducted to evaluate the heat transfer performance of the new CPCM in a packed bed latent thermal energy storage system. The complete charging and discharging times were 27 min and 14 min, respectively. The overall thermal efficiency reached 71.4%, and the exergy efficiency was 64.8%, both of which were much higher than those of the diatomite-based CPCM and directly stainless-steel-encapsulated molten salt. These results provide important guidance and references for the practical application of shape-stabilized CPCMs in fields such as waste heat recovery and photothermal utilization.

Keywords: composite phase change material; leakage; encapsulation; experiment

能源是人类生存与社会发展必不可缺的物质基础。对于煤炭、石油与天然气等化石能源的过度开采和滥用造成了当前全球性的能源危机与环境污染^[1-2]。因此,全力开发可再生能源和节能减排被认为是未来能源发展的主要方向。“绿色能源”受自身间歇性和不稳定性的限制,导致能量供需在时间与空间上的不匹配,这使得储热技术成为推进能源革命的重要支撑^[3]。储热材料是储热技术的核心部分,以其为媒介,针对用能需求侧的要求进行实时热能分配,能够显著地提高能源系统的热效率、稳定性与经济效益^[4]。在实际应用过程中,熔盐类相变材料在储/放热循环中必定发生固-液相转变,这对填充床潜热储热系统(PLTES)的结构要求特别高,难以得到大规模推广。合理的封装方式能够将无机盐类相变材料制备成形状稳定的复合相变储热材料(CPCM),该材料具备高能量密度,宽工作温度范围,稳定的物理/化学性能,以及低廉的价格^[5-6]。

传统相变材料普遍存在导热系数较低、易发生泄漏及腐蚀性等问题。为此,通过将无机盐与陶瓷基多孔骨架复合,可制备出具有稳定结构的定形复合相变材料,从而有效克服上述缺陷^[7]。无机盐提供充足的热容量,陶瓷基多孔骨架提供稳定的封装载体,减少过冷现象,强化传热。通常要求多孔骨架材料具备较高的孔隙率和较大的表面积,能够为熔盐提供较高的吸附位置,同时还应具有耐高温、耐腐蚀等特点^[8]。Jiang等^[9]使用熔融-浸渍方法将 NaNO_3 负载到多孔陶瓷骨架内,成功制备了基于改

性硅藻土基的多孔陶瓷基CPCM。所得CPCM具有较强的循环热稳定性,且具备更高的热能存储密度和效率。Hou等^[10]通过冷压烧结法制备了三元氯化盐/ MgO/EG 的定形CPCM,以 MgO 陶瓷作为支撑骨架提高单元的机械强度,膨胀石墨作为添加剂提高导热系数,改善传热过程。Wu等^[11]基于溶胶-凝胶法以多孔二氧化硅为基体浸渍水合盐混合物,获得 $\text{NaSO}_4/\text{SiO}_2$ 复合相变材料。研究表明该材料能够在长循环储/放热后保持良好的形状且泄漏很少,具备良好的热循环稳定性。本文作者团队^[12]提出了一种仿生丝瓜瓢结构的复合陶瓷基CPCM,内部多孔 SiC 骨架加快了熔盐传热的速率,外部致密的陶瓷壳限制了熔盐的泄漏,有效地提高了PLTES的整体效能。

陶瓷基多孔骨架一定程度上有效限制了熔盐在储/放热过程中的泄漏。Hou等^[13]详细介绍了陶瓷基CPCM泄漏和腐蚀的解决方法 and 研究进展。本课题组也开发了多种中高温陶瓷基CPCM^[14-15]以实现系统应用过程中的高储热密度、低熔盐泄漏量和快速传热过程。当前绝大多数关于CPCM热循环稳定性的研究均在稳态条件下进行,即将多组材料放置于无热流作用环境下进行循环升温-保温-降温过程^[16]。但在实际的系统性测试与应用过程中存在较大的差异。尽管熔盐颗粒被细小的孔隙结构通过毛细作用所束缚,但当CPCM直接与高温动态热流接触时,熔盐会发生挥发损失。熔融的液相熔盐受到高温热流的作用挣脱陶瓷骨架的吸附,发生相分离,进而影响系统整体的热循环稳定性。因此,对

于CPCM在长周期、动态高温热流的作用下持续储/放热过程的热循环稳定性研究是必要的,且这部分研究工作当前处于空白阶段。

本工作对之前研究所提出的陶瓷基CPCM的制备工艺与结构进行优化,以提升其在长周期、动态高温热流作用下的热循环稳定性。通过不锈钢空心球对皮瓢结构的陶瓷基球形储热单元进行二次封装,两者间通过碳粉降低热阻。搭建CPCM单元层面的热循环测试装置,通过连续12 h、400℃高温热流作用下的实验测试验证优化后的CPCM单元与原始的球形皮瓢结构CPCM单元、不锈钢直接封装熔盐的CPCM单元及内部填充金属泡沫的CPCM单元的热循环稳定性。进一步地,通过填充床潜热实验测试平台评估CPCM在系统内部的热传输过程,评估系统完成储/放热的时间、整体的储/放热效率、焓效率,并与硅藻土基CPCM与不锈钢直接封装熔盐的CPCM进行热性能对比分析。

1 陶瓷基复合储热材料的优化与实验测试

1.1 制备工艺的优化

在之前的研究^[12]中已经提出了仿生丝瓜瓢结构复合储热材料相关制备工艺,但经过研究可知CPCM在长周期、动态高温热流作用下的单元泄漏问题难以限制。本工作中对模块化的球形复合储热单元的制备工艺和结构进行了优化,通过不锈钢空心球和碳粉对皮瓢结构的球形储热单元进行二次封装以实现优异的热传输性能与防泄漏性,具体工艺流程如图1所示。首先,根据之前研究的制备工艺(牺牲模板法)获得的球形果瓢结构的复合储热单元(直径36 mm),其外壳为致密的SiC陶瓷,内部为细小密集的SiC多孔骨架;然后在球形复合储热单元表面涂抹0.5 mm厚的碳粉;再将CPCM单元嵌入到内径尺寸与球形单元外径相同的两个不锈钢半球(材质为304不锈钢,厚度为1 mm)中;最后通过焊接工艺将CPCM单元封装在不锈钢球体中,获得新型球形CPCM单元。不锈钢层与陶瓷基球形复合储热材料之间的碳粉是为了降低热阻,保证实验过程中较高的储/放热速率。

为了更好地展示新型球形复合储热单元(CPCM4)的热循环稳定性与储热特性,将其与传统不锈钢球直接封装熔盐的复合储热单元(CPCM1)、

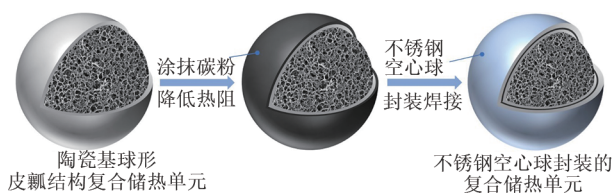


图1 陶瓷基复合储热材料的优化制备工艺

Fig. 1 Optimized preparation process of ceramic-based CPCM

陶瓷基球形复合储热单元(CPCM2)与内部填充铝泡沫的不锈钢球复合储热单元(CPCM3, 约为20PPI的通孔型金属泡沫)在长周期、连续的动态热流作用下进行储热实验比较。图2中展示了四种球形复合CPCM单元封装方法的剖面结构图。需要指出,当前绝大多数的填充床潜热储热系统均采用不锈钢球直接封装熔盐CPCM单元。为了进一步提升熔盐在储/放热的热传输速率,可以在不锈钢内部填充一定铝泡沫进而获得CPCM2,但这会牺牲部分熔盐的体积。

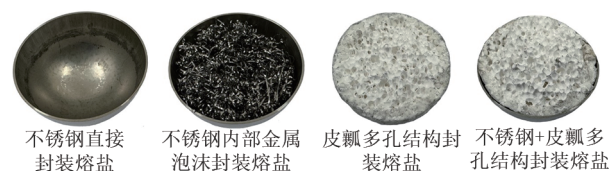


图2 四种球形复合单元封装方法的剖面图

Fig. 2 Cross-sectional diagrams of four types of spherical CPCM packaging methods

1.2 长周期动态高温热循环特性测试方法

图3(a)中展示了所搭建的动态热流周期测试实验装置的结构示意图。实验测试过程中,热流的温度与流量由空气电加热器(上海雄雷环保科技有限公司, 20 kW)与三相变频罗茨风机(山东临风科技有限公司, 1.5 kW)两个关键设备控制。需要指出,热循环对比测试过程中所选择的四种球形CPCM单元直径相同(36 mm),内部均填充相同的三元硝酸共晶盐 $[\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 为基础相变材料,相关物性参数如表1所示。相较于CPCM2、CPCM3和CPCM4,传统的不锈钢球直接封装CPCM单元内部3/4均填充纯熔盐,因此CPCM整体的有效储热密度最高。皮瓢结构的陶瓷基球形储热单元相较于其他3种CPCM的储热密度最低,这是因为缺少不锈钢空心球部分的显热储热量。在实际动态高温热循环特性测试中,电加热器的设定运行温度为400℃,变频风机的转速为1000 r/h。传

热流体(空气)在风机与电加热器的共同作用下从储热罐体的底部流入, 顶部流出。设定动态热循环稳定性测试的单次实验持续时间为3 h, 待冷却后测量球形单元的质量变化, 完整实验过程共计4个阶段12 h。为了提高实验测试的精度并降低测试偶然性, 实验前制备多组CPCM单元并随机选择每类球形CPCM单元中的三个样品进行热循环稳定性实验, 结果求平均值。实验中单元测试结构如图3(b)所示。

表1 三元硝酸共晶盐的物性参数

Table 1 Physical property parameters of ternary nitric acid eutectic salts

物性参数	数值
密度/(kg·m ⁻³)	2240(固)/2000(液)
相变温度/℃	283
相变潜热/(kJ/kg)	162
比热容[kJ/(kg·℃)]	1.9
导热系数[W/(m·℃)]	0.55

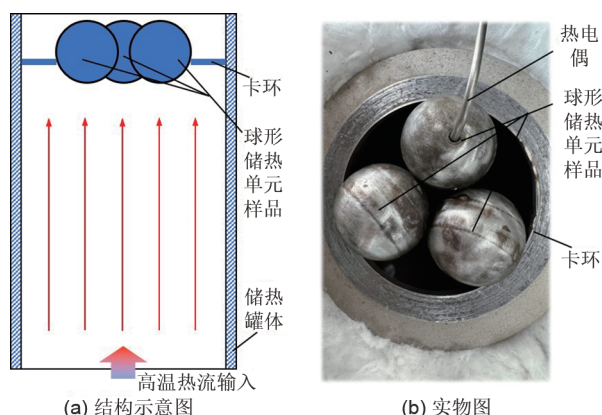


图3 动态热流输入下球形储热单元的热稳定性测试
Fig. 3 Thermal stability test of spherical CPCM under dynamic heat flux input

对于单一CPCM单元而言, 有效储热密度(Q_e)往往是需要考虑其工作温度范围(T_0)内的有效储热量, 即同时包括显热和潜热。陶瓷基CPCM的 Q_e 包括多孔骨架与相变熔盐的有效储热容量之和, T_0 被认为是相变温度高和低于100℃的温度区间范围。CPCM的有效储热量计算公式如下^[17]:

$$Q_e = (1 - \varphi) \int_{T_s}^{T_e} C_{p,m} dT + \varphi \left(\int_{T_s}^{T_{ms}} C_{p,p,s} dT + \Delta H_p + \int_{T_{ms}}^{T_e} C_{p,p,l} dT \right) \quad (1)$$

式中, φ 为CPCM中多孔骨架的质量占比, $C_{p,m}$ 为多孔骨架的比热容, $C_{p,p,s}$ 与 $C_{p,p,l}$ 分别为相变熔盐

的比热容, ΔH_p 为相变熔盐的潜热焓值

1.3 系统性储放热实验平台

为了进一步评估优化后的CPCM单元在填充床潜热储热实验系统内的储/放热特性, 制备了一定数量的不锈钢封装皮瓢结构的球形CPCM单元填充到储热罐内并实时监测相变材料与传热流体的温度演变。潜热填充床储热实验系统的结构示意图如图4。选择立式圆柱形填充床储热罐, 内部的有效填充高度为240 mm, 有效填充内径为125 mm。罐体外层采用厚度为300 mm的硅酸铝棉保温层进行包裹, 并使用1.5 mm的304不锈钢进行二次固定以降低实验过程中的热量损失。CPCM单元外径为51 mm, 罐内共计填充55个单元。填充床潜热储热系统中的测温点分别布置在储热罐的进口/出口侧、罐中心轴线处的三个均分高度。K型热电偶插入CPCM单元内部以及同等高度的传热流体通道处。实验测试中无论储热或放热过程, 传热流体均从罐底部流入, 顶部流出, 最后经过冷却水罐冷却后排到环境中。所有的热电偶与流量计均连接到PLC柜以进行实时存储数据。设定储热时传热流体的入口温度为400℃, 风机的转速为1000 r/h。放热时传热流体的入口温度为50℃, 风机转速仍然为1000 r/h。CPCM尺寸和质量计算的测量误差、系统运行过程中传热流体与相变材料的温度、压力和流量的测试误差的不确定度如表2所示。在已知实验平台各测量变量不确定的前提下, 系统的储/放热容量、效率的不确定性可由式(2)^[18]得到。

$$W_R =$$

$$\sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} \cdot w_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} \cdot w_{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} \cdot w_{x_n}\right)^2} \quad (2)$$

由式(2)计算可知, 系统整体的储/放热容量计算的不确定度为±2.25%, 平均储/放功率的不确定度为3.5%, 整体储/放热效率的不确定度为±2.87%。

表2 实验系统的不确定度

Table 2 Uncertainties of experimental system

测试对象	不确定度
K型热电偶	±5℃(±1%)
电磁流量计	±0.02 L/min(±5%)
压力传感器	±0.5%
相变材料质量	±1%
相变材料尺寸	±1%

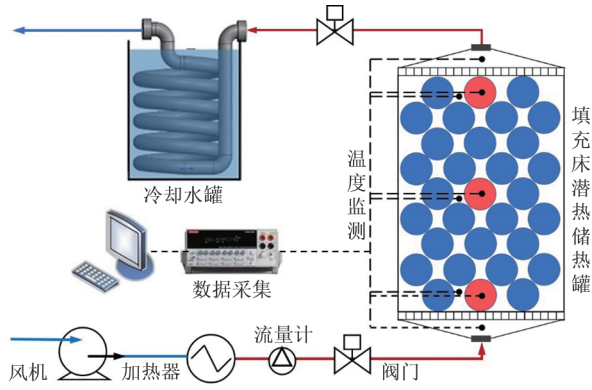


图4 复合储热单元在储/放热过程的测试示意图

Fig. 4 Test schematic diagram of the CPCM unit during the charging/discharging process

实验过程中, 相变材料 $Q_{\text{PCM, stored}}^{\max}$ 、传热流体 $Q_{\text{HTF, stored}}^{\max}$ 与储热罐体 $Q_{\text{tank, stored}}^{\max}$ 存储的热能合计为最大热能存储总和 $Q_{\text{PCM, stored}}^{\max}$, 其计算公式如下^[19]:

$$Q_{\text{PCM, stored}}^{\max} = Q_{\text{PCM, stored}}^{\max} + Q_{\text{f, stored}}^{\max} + Q_{\text{tank, stored}}^{\max} \quad (3)$$

$$Q_{\text{PCM, stored}}^{\max} = m_{\text{PCM, total}} [Cp_s (T_{\text{PCM, m}} - T_{\text{ini}}) + \Delta H + Cp_l (T_{\text{in}} - T_{\text{PCM, m}})] \quad (4)$$

$$Q_{\text{HTF, stored}}^{\max} = V_{\text{HTF}} \rho_{\text{HTF}} Cp_{\text{HTF}} (T_{\text{in}} - T_{\text{ini}}) \quad (5)$$

其中: $m_{\text{PCM, total}}$ 、 Cp_s 、 Cp_l 和 ΔH 分别为 CPCM 的总质量、固相比热、液相比热及潜热焓值; T_{in} 、 T_{ini} 和 $T_{\text{PCM, m}}$ 分别为系统的进口、初始和 PCM 的熔融温度。 V_{HTF} 、 ρ_{HTF} 和 Cp_{HTF} 分别为传热流体的总体积; 有效密度和有效比热; m_{tank} 和 Cp_{steel} 分别为储热罐的质量和不锈钢的比热。

系统在储热过程中完成的总储热量 Q_{charge} 和放热过程完成的总放热量 $Q_{\text{discharge}}$ 的计算公式如下^[20]:

$$Q_{\text{charge}} = \dot{m}_{\text{HTF}} \times \Delta t \times \sum_{N=1}^{N_{\text{charge}}} (T_{\text{HTF, in, N}} Cp_{\text{HTF, in, N}} - T_{\text{HTF, out, N}} Cp_{\text{HTF, out, N}}) \quad (6)$$

$$Q_{\text{discharge}} = \dot{m}_{\text{HTF}} \times \Delta t \times \sum_{N=1}^{N_{\text{discharge}}} (T_{\text{HTF, out, N}} Cp_{\text{HTF, out, N}} - T_{\text{HTF, in, N}} Cp_{\text{HTF, in, N}}) \quad (7)$$

其中, $\dot{m}_{\text{HTF}}$ 为传热流体的质量流量; Δt 为实验中采用的时间间隔; $T_{\text{HTF, in, N}}$ 和 $T_{\text{HTF, out, N}}$ 分别为第 N 时间段传热流体的进口与出口温度; $Cp_{\text{HTF, in, N}}$ 和 $Cp_{\text{HTF, out, N}}$ 为第 N 时间段传热流体的平均出口比热与进口比热; N_{charge} 为储热时间中总的实验时间段数量。

储/放热实验过程中系统的平均储热效率 η_{charge} 、平均放热效率 $\eta_{\text{discharge}}$ 及整体的热效率 η_{overall} 的计算公式如下^[21]:

$$\eta_{\text{charge}} = Q_{\text{stored}}^{\max} / Q_{\text{charge}} \times 100\% \quad (8)$$

$$\eta_{\text{discharge}} = Q_{\text{discharge}} / Q_{\text{stored}}^{\max} \times 100\% \quad (9)$$

$$\eta_{\text{overall}} = \eta_{\text{charge}} / \eta_{\text{discharge}} \times 100\% \quad (10)$$

2 结果与讨论

2.1 动态热循环稳定特性评估

基于上述实验测试方法, 长周期、动态高温热流(400℃)作用下四种 CPCM 单元的质量演变数据结果如表3所示。相关数据结果为每类三个同规格球形测试 CPCM 样品质量的平均值。12 h 动态热流作用下, 不同 CPCM 单元的质量衰减演变如图5所示。在长周期、动态热流的作用下, 填充床潜热储热系统传统采用的不锈钢直接封装熔盐 CPCM 单元表面会出现少量的熔盐泄漏, 单个 CPCM 单元的平均质量损失率为 2.9%, 这是因为在高温热流作用下, 不锈钢内熔盐熔化并引发热应力。在热应力与熔盐腐蚀的共同作用下, 外壳封装的完整性被破坏, 产生微裂纹, 熔盐受到压力通过微裂纹通道泄漏。基于牺牲模板法制备的球形皮瓢结构 CPCM 单元的平均质量衰减 5.1%。相较于不锈钢直接封装 CPCM 产生熔盐泄漏量更多的原因在于球形陶瓷基单元在制备过程中表面的封装存在一定的不均匀性, 在高温热流的长时间作用下因热应力的影响会出现少量的裂纹进而加重了 CPCM 内部熔盐泄漏。对应的, 不锈钢内部填充少量金属泡沫的 CPCM 单元的平均质量衰减率为 2.8%, 与直接封装熔盐的 CPCM 单元相比略有减少但差异不大。图6中展示了热稳定性实验测试过程中四种 CPCM 单元内部的温度演变。分析结果可知, 相对于不锈钢直接封装熔盐 CPCM 单元, 内部填充金属泡沫能够提高熔盐在 CPCM 单元内部的传热速率, 但这一方法并未有效限制熔盐在动态热流作用下的泄漏, 原因在于金属泡沫无法提供强而有效的吸附力。本工作中所提出的通过不锈钢二次封装的新型球形 CPCM 单元在长周期、高温热流作用下的质量衰减率为 0.86%, 远低于其他三种储热单元, 证明了其优异的热循环稳定性。分析原因在于: ①皮瓢结构 CPCM 单元内部的多孔 SiC 骨架具有强而有力的吸附作用, 借助外部的陶瓷基壳体可以初步地限制内部熔盐的泄漏; ②不锈钢外壳的高导热率和光滑表面保证了实验过程中单元外表面受热的均匀性, 减小了高温循环过程中产生的热应力; ③陶瓷基复合相变材料在

吸热熔融过程中, 并不会产生体积膨胀, 因此内部压力小不会进一步导致外壳受压进而泄漏。

表3 长周期动态热流作用下复合储热单元的质量变化

Table 3 The mass change of the CPCM under long-term dynamic heat flow action

时间 /h	样品平均质量/g			
	不锈钢直接封装熔盐的储热单元(38mm)	内部填充金属泡沫的储热单元(38mm)	球形皮瓢结构的储热单元(36mm)	不锈钢封装皮瓢的合单元(38mm)
0	76.48	77.64	55.41	87.52
3	75.87	77.08	54.71	87.38
6	75.3	76.53	53.89	87.22
9	74.77	75.98	53.38	87.05
12	74.46	75.66	52.87	86.88

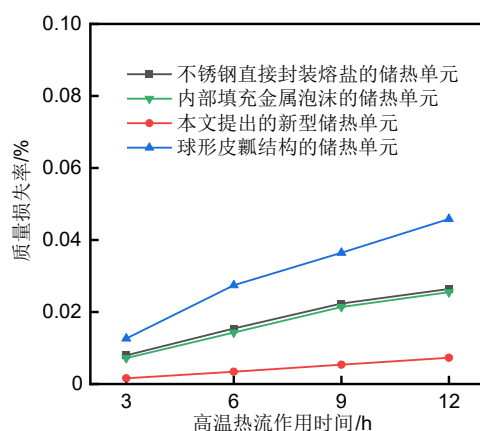


图5 长周期、高温热流作用下四种CPCM单元的质量衰减
Fig. 5 The mass attenuation of long-period heat flow on four types of CPCM

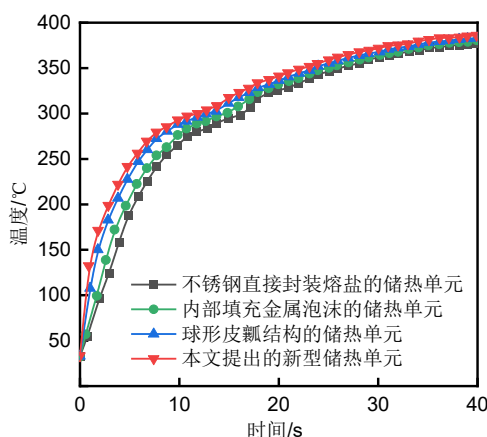


图6 测试过程中CPCM单元内部的温度演变
Fig. 6 The temperature evolution inside the CPCM unit during the testing process

在储热初期, 相对于传统采用不锈钢球直接封装熔盐 CPCM 单元, 内部填充金属泡沫的 CPCM

单元温升速率有所提升, 这是因为金属泡沫构成的传热通道提高了混合熔盐在钢球单元内部的传热速率, 加快了熔融或凝固速率。这一原因同样适用于球形皮瓢结构的 CPCM 单元与本研究提出的新型 CPCM 单元。后者温升效率更高的原因在于不锈钢外壳的导热系数更高, 在储/放热过程中单元整体外表面的受热更加均匀, 这大大加快了单元内部熔盐的吸热与放热。在 25~40 min 阶段, 4 种 CPCM 的温升速率基本一致, 这是因为单元已基本完成潜热储热。假定相变温度上下 100℃ 的范围为复合储热单元的有效储热温度区间, 图 7 中展示了四种球形 CPCM 单元的有效储热量和在长周期、高温热流作用下的有效储热量衰减率。分析结果可知, 单个不锈钢直接封装熔盐 CPCM 单元的有效储热量为 28.74 kJ, 包括内部熔盐 and 不锈钢外壳的储热量。金属泡沫的添加导致熔盐的含量减少, 所以内部填充金属泡沫 CPCM 单元的有效储热量略有降低, 为 26.98 kJ。皮瓢结构 CPCM 单元的有效储热量为 25.62 kJ, 是四种 CPCM 中最低的, 其主要原因在于 CPCM 单元内部的多孔陶瓷骨架占据了原本混合熔盐的体积。本研究提出的通过不锈钢封装皮瓢结构的 CPCM 单元, 相对于陶瓷基 CPCM 增加了不锈钢外壳的显热储热量, 导致了单元整体有效储热量的增加, 为 28.92 kJ。经过长周期、高温热流作用后, 不锈钢封装皮瓢结构的球形 CPCM 单元内部熔盐泄漏最少, 有效储热量的衰减仅为 0.7%, 远低于基础的皮瓢结构 CPCM 单元(4.8%)与不锈钢球直接封装熔盐 CPCM 单元(2.5%)。综上所述, 本研究提出的新型 CPCM 单元能够有效地限制了实际应用过程中熔盐的泄漏, 保证了有效储热量, 延长了材料的寿命并提高了系统的储/放热速率, 这使得其能够成为填充床潜热储热系统最佳的选择对象之一。

2.2 系统性综合性能对比

图 8 中展示了研究所提出的不锈钢封装皮瓢结构的球形 CPCM 单元在填充床潜热储热系统储/放热实验过程中的温度演变。储热过程中, 系统中三个不同高度 CPCM 单元完成相变所需的时间分别为 9.1 min、13.2 min 和 20.2 min, 完成整体储热所需的时间约为 27 min。随着高温传热流体的进入, 储热罐内 CPCM 单元和传热流体间的温差先急剧增加, 然后随着平均温度的升高而缓慢降低, 对应

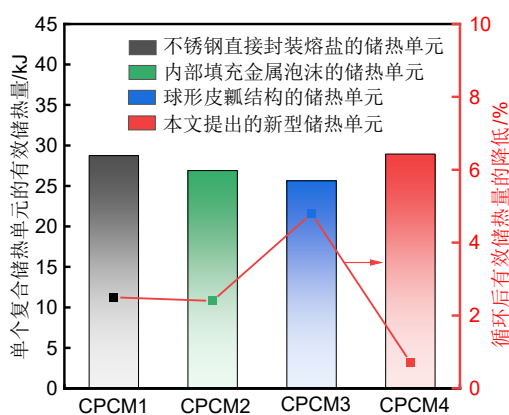


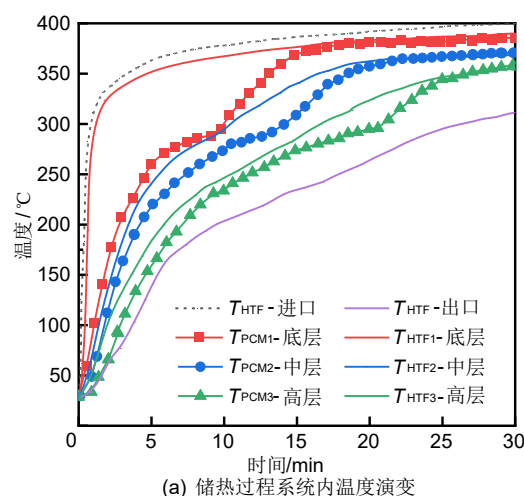
图7 长周期、高温动态热流对四种CPCM单元储热容量的影响

Fig. 7 The influence of long-period dynamic heat flow on the heat storage capacity of four types of CPCM

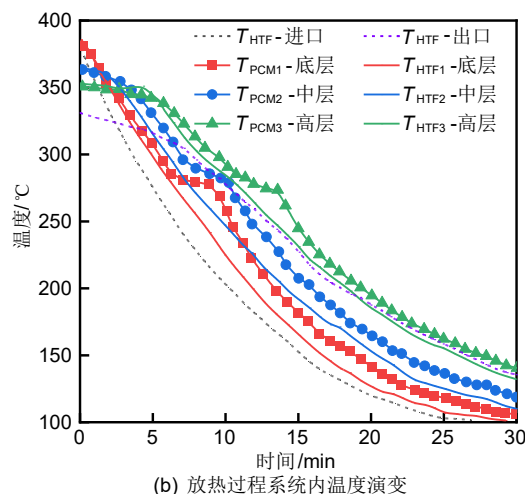
地, 瞬时储热功率也会先增加后降低。储热过程的平均储热功率为1652.82 W, 总储热量为2.97 MJ。在放热过程中, 随着低温热流与复合相变单元不断换热, 系统的瞬时代放功率同样出现短暂增加, 然后基本保持稳定, 这归结于温差的演变。当放热时间约为14 min时, 储罐内的CPCM单元基本完成了相变凝固, 随后瞬时代放功率逐渐降低。平均瞬时代放功率为1178.7 W, 总放热量为2.12 MJ。

为了更好地评估本研究所提出的不锈钢封装皮瓢结构的球形CPCM单元在实际应用场景的储/放热效能, 将其与传统不锈钢球封装的CPCM单元以及硅藻土基CPCM单元进行系统层面的储/放热实验比较。图9中展示三种CPCM单元在实验过程中实际的填充结构示意图。储热时入口温度为400℃, 放热时入口温度为50℃, 比较系统的总储/放热容量, 储/放热时间及储/放热效率等, 三种CPCM单元的基本热物性参数如表4所示。

表5展示了三种CPCM基于实验测试所获得对应系统的有效储放热容量, 储放热时间及有效储/放热效率。假设罐出口热流的温度为300℃时, 系统基本达到目标设定完成储热所需的总储热量。硅藻土基CPCM单元、不锈钢球直接封装熔盐的CPCM单元和本研究提出的CPCM单元的有效储热量分别为2.05 MJ, 2.88 MJ和2.97 MJ, 对应的截止储热时间为26 min, 31 min和29 min。放热阶段, 三者的有效放热总量为1.06 MJ, 2.13 MJ和2.12 MJ, 对应的截止放热时间为29 min, 34

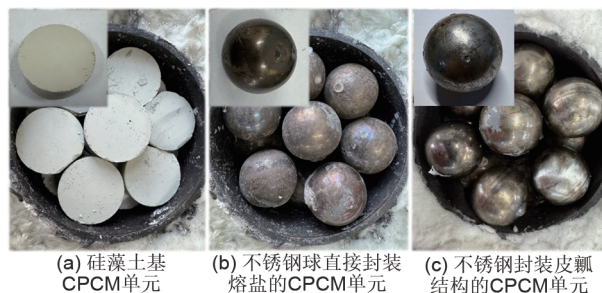


(a) 储热过程系统内温度演变



(b) 放热过程系统内温度演变

图8 CPCM单元在储/放热过程的温度演变
Fig. 8 The temperature evolution of the CPCM during charging/discharging



(a) 硅藻土基CPCM单元 (b) 不锈钢球直接封装熔盐的CPCM单元 (c) 不锈钢封装皮瓢结构的CPCM单元

图9 三种储热单元实验示意图
Fig. 9 Schematic diagram of three CPCM samples

min和30 min。相较于其他复合储热单元, 本研究提出优化后的CPCM单元可以存储或释放更多的热量, 且具备更快速的储/放热速率, 这归结于CPCM优异的导热系数和有效储热密度。皮瓢结构多孔陶瓷骨架的有效导热率远高于硅藻土基CPCM

表 4 三种复合储热单元的基本热参数
Table 4 Basic parameters of three CPCM samples

参考	硅藻土基 CPCM	钢球 CPCM	本研究提出的 CPCM
尺寸/mm	$D=38, H=25$	$D=38$	$D=38$
相变焓值/(J/g)	101.8	162	107.2
相变温度/℃	342	283	281
导热系数/(W/m·K)	0.73	0.55	1.38
数量/个	63	55	55
封装方法	混合烧结	不锈钢封装	不锈钢封装皮瓢骨架

和单一熔盐，这使得传热流体和储热单元之间的传热更快。球形单元的构型提高了传热流体与相变材料之间的换热面积，促进了储热罐内流体的流动。后两者储热系统的整体储/放热效率分别为 51.7%、68.8%，而本研究提出的 CPCM 单元的系统整体的储/放热效率为 71.4%，同样高于其他两种单元。

表 5 三种 CPCM 储放热实验测试的结果
Table 5 The results of the three CPCM heat storage and release experiments

参数	硅藻土基 CPCM	钢球 CPCM	本节提出的 CPCM
储热时间/min	26	31	29
放热时间/min	29	34	30
储热容量/MJ	2.05	2.88	2.97
放热容量/MJ	1.06	2.13	2.12
储热效率/%	80	86	
放热效率/%	64	80	82
整体储/放热效率/%	51.7	68.8	71.4
焓效率/%	49.3	57.2	64.8

进一步地，三组 CPCM 单元基于实验测试与计算得出的综合热性能与参考文献[9, 19]的结果比较见图 10。分析结果可知，实验测试结果与参考文献中硅藻土基 CPCM 与不锈钢球封装的 CPCM 关于系统的热效率基本一致，证明了实验结果的有效性。通过对比可以明显地看出本研究提出的优化后 CPCM 单元对应的储热系统的焓效率(64.8%)远高于硅藻土基 CPCM 单元与不锈钢直接封装的 CPCM 单元，能够更加快速地完成储/放热过程并有效地利用，这对后续热电系统的展开提供有力的支持。

3 结 论

本研究提出了一种关于陶瓷基复合相变材料的优化制备工艺与结构优化的方案，以改善其在长周

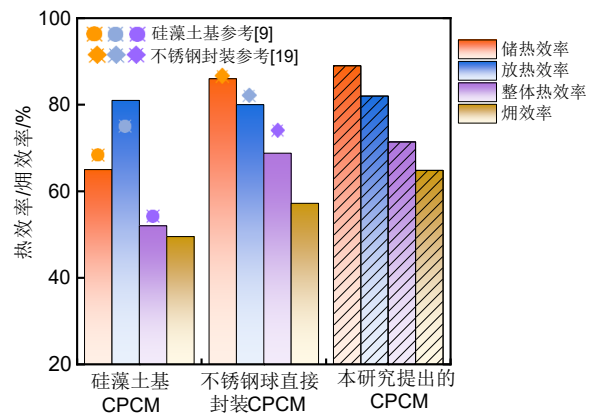


图 10 三种 CPCM 单元实验综合热效能的比较
Fig. 10 Comparison of the comprehensive thermal efficiency of three CPCM experiments

期、动态热流作用下的泄漏性和整体的热效能。研究通过实验对比分析了四种单一复合储热单元的质量衰减与有效储热量衰减，并进一步对比分析了系统层面的储/放热功率、热效能与焓效率，主要结果如下。

(1) 通过不锈钢空心球对皮瓢结构的陶瓷基球形储热单元进行二次封装，两者间通过碳粉降低热阻。经过连续 12 h、400℃ 的高温热流作用下的实验测试，优化后的陶瓷基球形 CPCM 的质量衰减为 0.73%，远低于原始的球形皮瓢结构 CPCM、不锈钢直接封装熔盐的 CPCM 及内部填充金属泡沫的 CPCM。

(2) 优化设计的 CPCM 单元相较于其他储热单元具备更加快速的传热速率，有效储热量仅衰减 0.68%，这归结于多孔陶瓷骨架强而有力的吸附力，以及球形不锈钢外壳提供的均匀受热面积。

(3) 通过实验评估复合储热材料在系统内部的热传输过程，系统完成储/放热的时间分别为 27 min 和 14 min，整体的储/放热效率为 71.4%，焓效率为 64.8%，同样高于硅藻土基 CPCM 单元与

不锈钢直接封装熔盐的CPCM单元。

参 考 文 献

- [1] TAO Y B, HE Y L. A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 93: 245-259. DOI:10.1016/j.rser.2018.05.028.
- [2] ELLABBAN O, ABU-RUB H, BLAABJERG F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 39: 748-764. DOI:10.1016/j.rser.2014.07.113.
- [3] 姜竹, 邹博杨, 丛琳, 等. 储热技术研究进展与展望[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(9): 2746-2771. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0538.
- JIANG Z, ZOU B Y, CONG L, et al. Recent progress and outlook of thermal energy storage technologies[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(9): 2746-2771. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0538.
- [4] HE X B, QIU J, WANG W, et al. A review on numerical simulation, optimization design and applications of packed-bed latent thermal energy storage system with spherical capsules[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104555. DOI: 10.1016/j.est.2022.104555.
- [5] JIANG F, ZHANG L L, SHE X H, et al. Skeleton materials for shape-stabilization of high temperature salts based phase change materials: A critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109539. DOI:10.1016/j.rser.2019.109539.
- [6] 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. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0530.
- LI S K, LIN Y, PAN F. Research progress in thermal energy storage and conversion technology[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(5): 1551-1562. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0530.
- [7] 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.
- [8] LI C, LI Q, GE R H. A review of heat transfer performance enhancement and applications of inorganic salt based shape-stabilized composite phase change materials for medium and high temperature thermal energy storage[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 12740-12764. DOI:10.1016/j.egyr.2022.09.073.
- [9] JIANG F, GE Z W, LING X, et al. Improved thermophysical properties of shape-stabilized NaNO_3 using a modified diatomite-based porous ceramic for solar thermal energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2021, 179: 327-338. DOI: 10.1016/j.renene.2021.07.023.
- [10] HOU Y C, QIU J, WANG W, et al. Preparation and performance improvement of chlorides/MgO ceramics shape-stabilized phase change materials with expanded graphite for thermal energy storage system[J]. *Applied Energy*, 2022, 316: 119116. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.119116.
- [11] WU Y P, WANG T. Preparation and characterization of hydrated salts/silica composite as shape-stabilized phase change material via sol-gel process[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 591: 10-15. DOI:10.1016/j.tca.2014.07.012.
- [12] HE X B, WANG W, SHUAI Y, et al. Cross-scale thermal analysis and comprehensive evaluation of biomimetic skin-flesh composite phase change material for waste heat recovery[J]. *Energy*, 2025, 314: 134176. DOI:10.1016/j.energy.2024.134176.
- [13] CHANG Y W, YAO X Y, CHEN Y Y, et al. Review on ceramic-based composite phase change materials: Preparation, characterization and application[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 254: 110584. DOI:10.1016/j.compositesb.2023.110584.
- [14] HOU Y C, QIU J, WANG W, et al. Controllable preparation and thermal properties of SiC spherical high temperature shape-stable composite phase change materials based on gel-casting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170966. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170966.
- [15] HE X B, WANG W, QIU J, et al. Controllable preparation method and thermal properties of composite phase change materials based on starch pore formation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 253: 112255. DOI:10.1016/j.solmat.2023.112255.
- [16] LI Z Y, TIAN L M, SHANG Z, et al. Preparation and performance improvement of phase change materials with skin-flesh structure inspired by loofah[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 231: 120973. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2023.120973.
- [17] JIANG F, LING X, ZHANG L L, et al. Modified diatomite-based porous ceramic to develop shape-stabilized NaNO_3 salt with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 231: 111328. DOI: 10.1016/j.solmat.2021.111328.
- [18] PARK J, CHOI S H, KARNG S W. Cascaded latent thermal energy storage using a charging control method[J]. *Energy*, 2021, 215: 119166. DOI:10.1016/j.energy.2020.119166.
- [19] WANG W, HE X B, SHUAI Y, et al. Experimental study on thermal performance of a novel medium-high temperature packed-bed latent heat storage system containing binary nitrate [J]. *Applied Energy*, 2022, 309: 118433. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.118433.
- [20] HE X B, QIU J, WANG W, et al. Optimization design and performance investigation on the cascaded packed-bed thermal energy storage system with spherical capsules[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 225: 120241. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.120241.
- [21] LI M J, JIN B, YAN J J, et al. Numerical and Experimental study on the performance of a new two-layered high-temperature packed-bed thermal energy storage system with changed-diameter macro-encapsulation capsule[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 142: 830-845. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2018.07.026.