



NaBr-HCOONa-水溶液基低温相变蓄冷材料的优化及性能研究

梁威¹, 王秀林¹, 刘博文¹, 许佳伟¹, 李慕森², 华维三²

(¹中海石油气电集团技术研发中心, 北京 100028; ²上海海事大学商船学院, 上海 201306)

摘要: 针对-28~-40℃低温冷库运行能耗高, 现有低温相变材料 (Phase Change Material, PCM) 存在相变潜热低、导热性能差、循环稳定性欠佳、导热填料易团聚、体系易分层分相等技术难题, 以溴化钠 (NaBr)、甲酸钠 (HCOONa) 和去离子水为原料, 通过共晶配比优化, 并采用黄原胶复配膨胀石墨 (Expanded Graphite, EG) 协同导热强化工艺, 制备适用于低温冷库谷电蓄冷的复合共晶盐水基相变蓄冷材料。经多组梯度配比筛选得到最优基液质量配比: NaBr:HCOONa:去离子水=32:8:60, 其相变温度为-32.7℃, 相变潜热 182 kJ/kg, 导热系数 0.7913W/(m·K)。添加 0.3wt.% 黄原胶可有效改善 EG 在高盐体系中的分散均匀性; 当 EG 添加量为 2.5wt.% 时, 材料导热系数提升至 1.1420W/(m·K), 提升幅度 44.32%, 改性后相变温度-33.1℃, 相变潜热 167.4kJ/kg。300 次冻融循环测试结果表明, 材料相变温度仅降低 0.2℃, 潜热衰减 8.54%, 导热系数衰减 4.63%, 体系无明显分相现象, 满足低温相变材料稳定运行国家标准要求。腐蚀测试结果显示, 该复合材料对 304、316 不锈钢的腐蚀速率分别仅为 0.0042g/(m²·h)、0.0022g/(m²·h), 远低于碳钢与紫铜, 适合采用不锈钢封装。与同温区现有低温蓄冷材料对比, 该复合体系同时具备高相变潜热与高导热系数优势, 可用于低温冷库谷电移峰蓄冷节能系统, 拥有良好的工程应用前景与节能减碳效益。

关键词: 冷链物流; 相变材料; 导热强化; 循环稳定性; 腐蚀性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0365

中图分类号: TB 34; TB 050.4

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-09

Optimization and Performance of NaBr-HCOONa-Water Solution-Based Low-Temperature Phase Change Materials for Ultra-Low Temperature Cold Storage

Liang Wei¹, Wang Xiulin¹, Liu Bowen¹, Xu Jiawei¹, Li Musen², Hua Weisan²

(¹Research & Development Center, CNOOC Gas & Power Group Co., Ltd., Beijing, 100028, China; ²Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: To address the high energy consumption of low-temperature cold storage operating at -28 to -40℃, and overcome technical challenges associated with current phase change materials (PCMs)—such as low latent heat, poor thermal conductivity, insufficient cycle stability, easy agglomeration of thermal conductive fillers, and phase separation—this study develops a composite eutectic saltwater-based phase change material for cold storage using sodium bromide (NaBr), sodium formate (HCOONa), and deionized water. Through optimization of eutectic composition and incorporation of xanthan gum combined with

收稿日期: 2026-04-28; 修改稿日期: 2026-08-03。

第一作者: 梁威 (1983—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为氢能与 LNG 关键技术研发, E-mail: liangwei2@cnooc.com.cn; 通信作者: 王秀林, 正高级工程师, 研究方向为氢能与 LNG 关键技术研发, E-mail: wangxl19@cnooc.com.cn。

引用本文: 梁威, 王秀林, 刘博文, 等. NaBr-HCOONa-水溶液基低温相变蓄冷材料的优化及性能研究[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-9.

Citation: Liang Wei, Wang Xiulin, Liu Bowen, et al. Optimization and Performance of NaBr-HCOONa-Water Solution-Based Low-Temperature Phase Change Materials for Ultra-Low Temperature Cold Storage[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-9.

expanded graphite (EG) to enhance thermal conductivity, a novel PCM suitable for off-peak electricity thermal energy storage in low-temperature cold storage is prepared. After screening multiple gradient compositions, the optimal base liquid mass ratio was determined as NaBr: HCOONa: deionized water = 32: 8: 60, which exhibits a phase transition temperature of -32.7°C , a latent heat of 182 kJ/kg, and a thermal conductivity of $0.7913\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Adding 0.3wt.% xanthan gum significantly improves the dispersion uniformity of EG in the high-salt system; when EG content reaches 2.5wt.%, the thermal conductivity increases to $1.1420\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, representing a 44.32% improvement. The modified material shows a phase transition temperature of -33.1°C and a latent heat of 167.4kJ/kg. After 300 freeze-thaw cycles, the phase transition temperature decreases by only 0.2°C , latent heat decays by 8.54%, and thermal conductivity declines by 4.63%. No significant phase separation occurs, meeting national standards for stable operation of low-temperature PCMs. Corrosion tests reveal that the corrosion rates of this composite material on 304 and 316 stainless steels are only $0.0042\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ and $0.0022\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, respectively—significantly lower than those on carbon steel and copper—making stainless steel encapsulation highly suitable. Compared with existing low-temperature thermal storage materials in the same temperature range, this composite system offers both high latent heat and high thermal conductivity, making it ideal for energy-saving peak-shaving systems in low-temperature cold storage. It holds great promise for engineering applications and delivers substantial energy conservation and carbon reduction benefits.

Keywords: cold chain logistics; phase-change materials; thermal conductivity enhancement; cycle stability; corrosion resistance

随着冷链物流快速发展, $-28\sim-40^{\circ}\text{C}$ 低温冷库已成为食品、医药等产品保质流通的关键设施^[1]。但其能耗显著高于常规冷库, 运行碳排放占比高^[2]。成为了冷链行业节能减碳的核心瓶颈。相变储能技术可适配冷库谷电蓄冷模式以降低能耗与碳排放, 但现有 -28°C 以下低温相变材料普遍存在相变温度不匹配、潜热偏低、导热系数小、循环稳定性差及填料分散不均等问题, 难以满足低温冷库长期稳定运行的蓄冷需求。

储能技术可实现能量时空转移, 能有效平衡电力负荷、降低冷库能耗与碳排放^[3]。相变材料 (PCM) 因相变过程近似恒温, 在储能领域应用广泛^[4], 但现有材料在 -28°C 以下低温区间存在技术瓶颈: 无机 PCM 导热系数相对有机 PCM 更高, 无机 PCM 约 $0.5\sim2.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 有机 PCM 约 $0.1\sim0.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 但过冷度大^[5]。Marin 等对 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热物理性质研究中相变材料出现了严重的过冷现象^[6]。有机 PCM 无明显过冷现象且稳定性佳^[7], Khadiran 等^[8]针对有机 PCM 的封装技术及理化、热

性能表征方法展开研究, 同时印证了有机 PCM 无明显过冷、稳定性佳的特性, 与无机 PCM 形成性能对比, 为本研究选择无机盐复配构建复合体系的研究思路提供了依据。复合 PCM 兼具过冷度低、导热系数高等优势, 不足在于相变潜热偏低^[9], Li 等^[10]曾研制出适用于水果冷链运输的复合 PCM, 并将其过冷度优化至 5°C , 为低温 PCM 过冷度调控提供了配比思路; Liang 等^[11]通过优化含 PCM 模块的冷库设计, 实现了 531406kg 的碳排放削减, 直接验证了 PCM 在冷库节能减碳中的工程应用价值, 为本研究解决低温冷库高耗能瓶颈提供了实际工程佐证, 同时为后续本研究材料的工程应用场景低温冷库谷电蓄冷提供了研究基础。

现有低温及低温 PCM 研究仍存在诸多核心问题, 中低温 PCM ($0\sim-28^{\circ}\text{C}$) 虽研究较多, 但相变温度无法覆盖 $-28\sim-40^{\circ}\text{C}$ 低温冷库工况, 如 Geng 等^[12]制备的低温 PCM 相变温度仅 -15.2°C , Zhang 等^[13]研发的材料最低相变温度为 -11.76°C , 均难以满足低温蓄冷需求; 已报道的低温单组分盐溶液

PCM, 比如 NaBr、HCOONa 水溶液, 共晶点仅约 -28°C 、 -18°C , 相变温度无法达到低温冷库深度蓄冷要求, 且存在过冷度大、循环后分相严重等问题; 少数低温复合 PCM 虽实现了低温调控, 但普遍存在导热系数低、相变潜热不足的缺陷, Yang 等^[14]提到的 -30.6°C 低温蓄冷材料相变潜热为 140kJ/kg , 导热系数 $0.5537\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 以及 Wu 等^[15]制备的 -34°C 低温复合 PCM, 相变潜热 146kJ/kg , 导热系数 $0.5344\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 同时缺乏针对冷库谷电蓄冷-日间释冷周期的性能匹配设计。此外, PCM 的导热强化改性多存在填料分散不均问题, 导致材料性能衰减快, 无法满足冷库长期稳定运行的需求。综上, 研发适配 $-28\sim-40^{\circ}\text{C}$ 温区、兼具低相变温度、高潜热、强导热与优稳定性的复合 PCM, 是解决低温冷库高耗能、高碳排放问题的关键。

本研究将相变温度降低至 -32°C 以下的依据是将低温冷库常规运行温区为 $-28\sim-40^{\circ}\text{C}$, 谷电蓄冷需材料在冷库核心运行温区完成相变蓄冷, -32°C 处于该温区中间段, 既避免相变温度过高无法实现深度蓄冷, 又防止温度过低导致冷库制冷系统额外耗能, 可精准匹配低温冷库谷电蓄冷 (23:00-7:00)、日间释冷的能量供需周期。

通过 NaBr 与 HCOONa 复配, 利用 Na^{+} 、 Br^{-} 与 HCOO^{-} 的离子协同效应构建稳定氢键网络, 将共晶点降至 -32°C 以下, 兼顾无机材料高潜热与复合体系低过冷度优势, 适配低温冷库谷电蓄冷-日间释冷周期。本文以“低相变温度、高潜热、强导热、优稳定性”为目标, 优化基液配比并筛选导热增强剂与增稠剂, 提升材料综合性能, 为低温相变蓄冷冷库设计提供理论与技术支撑。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

试剂和材料: 溴化钠 (分析纯 AR, 纯度 $\geq 99.0\%$), 甲酸钠 (分析纯 AR, 纯度 $\geq 99.5\%$), 均购自上海沪试实验室器材股份有限公司; 去离子水 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 羧甲基纤维素钠 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 黄原胶 (USP 级), 聚丙烯酸钠, 瓜儿豆胶, 甲基纤维素, 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器: DC-6515 型低温恒温, 上海衡平仪器仪表厂 (温度范围: $-65\sim 100^{\circ}\text{C}$, 温度波动度:

$\pm 0.02^{\circ}\text{C}$); TPS-2500s 型热常数分析 (导热系数测试范围 $0.005\sim 500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 测量精度 $\pm 3\%$), 瑞典 HotDisk 公司; DSC200F3 型差式扫描量热仪 (DSC, 温度范围 $-170\sim 600^{\circ}\text{C}$, 焓值精度 $\pm 1\%$), 德国 Netzsch 公司; YSGJW-100C 型高低温交变试验箱 (温度范围 $-70\sim 150^{\circ}\text{C}$, 温度波动度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$), 上海毅硕实验仪器厂; 90-2 型磁力搅拌器 (转速范围 $0\sim 1250\text{r}/\text{min}$, 室温 -150°C), 金坛市城东新瑞仪表厂; T 型热电偶 (测温范围 $-100\sim 400^{\circ}\text{C}$, 精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$), 上海自动化仪表股份有限公司; 34972A 型安捷伦数据采集仪 (测温范围 $-100\sim 400^{\circ}\text{C}$, 精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$), 安捷伦科技; DZF-6020 型真空干燥箱 (控温范围室温 $\sim 250^{\circ}\text{C}$, 精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$), 上海乔跃电子有限公司。

1.2 材料的性能表征方法

1) 相变温度与相变潜热测试: 采用 DSC 测试, 温区 $-60\sim 20^{\circ}\text{C}$, 升降温 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 样品量 $5\sim 10\text{mg}$, 重复 3 次取均值。

2) 步冷曲线测试: 将 50mL 样品密封于烧杯, 插入 T 型热电偶后置于 -50°C 低温恒温槽, 待样品完全凝固 (相变温度 $\sim -33^{\circ}\text{C}$), 记录温度变化以确定相变特征参数及过冷度。

3) 导热性能测试: 用 HotDisk 热常数分析仪, 仪器预热 30min , 采用 F25465 液体探头插入样品中心测试, 单次测量间隔 $\geq 5\text{min}$ 以消除温度干扰。

4) 循环稳定性测试: 样品密封后置于高低温循环箱, $0^{\circ}\text{C}/2\text{h}\rightarrow -50^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 循环, 共 300 次。

5) 腐蚀性测试: 选取 304/316 不锈钢、碳钢、紫铜、1060/6061 铝为测试金属, 试片浸没样品中 30 天, 计算腐蚀速率以确定适配封装方案。

2 结果与讨论

2.1 基液配比优化结果

2.1.1 初始筛选

本研究所配置的复合相变材料的基液以去离子水为基材, 添加不同比例溴化钠和甲酸钠作为降温剂, 具体配比见表 1。

使用差式扫描量热仪进行测量, 得到的相变温度和相变潜热如表 2 所示。结合 DSC 曲线 (图 1) 知, HCOONa 占比超 10% 无法形成稳定共晶体系, 排除 A-4、A-5。

五种初始基液的凝固步冷曲线如图 2 所示, 步

表1 初始基液配比 (质量分数)

Table 1 Initial base liquid ratio

材料编号	溴化钠	甲酸钠	去离子水
A-1	40%	0%	60%
A-2	35%	5%	60%
A-3	30%	10%	60%
A-4	25%	15%	60%
A-5	20%	20%	60%

表2 初始基液的相变温度和潜热值

Tab.2 Phase change temperature and latent heat value of initial base fluids

材料编号	相变温度 T (°C)	相变潜热 H (kJ/kg)
A-1	-29.0±0.05	167.9± 2.0
A-2	-32.6±0.06	172.3± 2.0
A-3	-32.7±0.06	178.9± 2.1
A-4	-32.8±0.07	183.8± 2.2
A-5	-32.5±0.05	130.4± 1.5

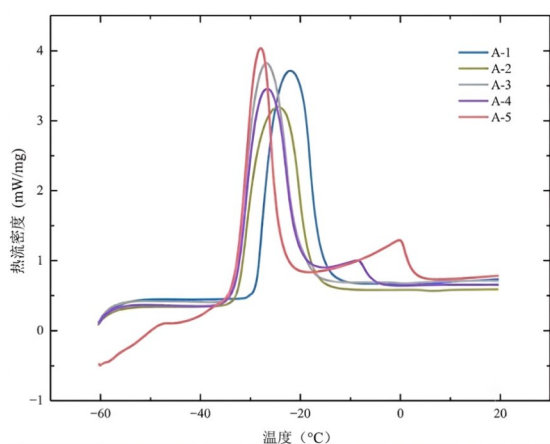


图1 基液A-1至A-5的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of base fluids A-1 to A-5

冷测试条件: 样品量 50mL, 密封后置于-50°C 低温恒温槽冷却, 采用T型热电偶采集温度, 采样间隔 1s。其中基液A-1没有发生过冷现象, 基液A-2与A-3可形成稳定共晶体系, 凝固阶段出现平稳相变平台, 过冷度分别为6.7°C和6.9°C; A-4、A-5无稳定相变平台, 未形成有效共晶体系。总结发现基液A-1的应用范围较窄, 其为单组分NaBr水溶液, 无HCOONa参与复配, 无法形成多元盐类共晶体系, 且相变温度未达到本研究所需温度。基液A-2与A-3虽焓值和过冷度差异较小, A-3的相变潜热更高, 蓄冷容量更优, 更符合低温冷库大负荷蓄冷需求, 结合图2步冷曲线, A-3的共晶相变平台

更平稳, 共晶体系稳定性优于A-2, 综合蓄冷性能与温区适配性, A-3为最优的精细筛选基础, 因此仅对其进行无机盐比例的细化调整。

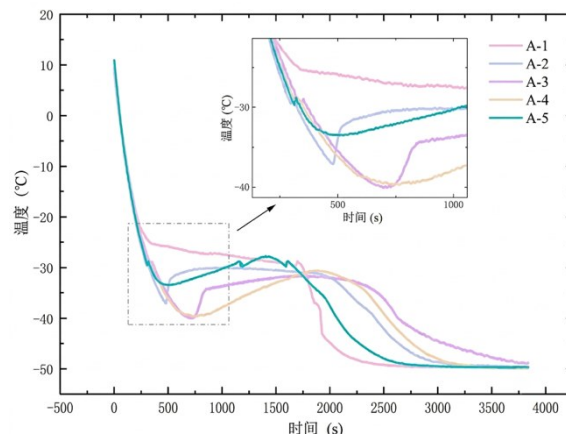


图2 基液A-1至A-5的步冷凝固曲线

Fig. 2 Step cooling solidification curves of base fluids A-1 to A-5

2.1.2 精细筛选

对溴化钠、甲酸钠与去离子水的比例进行了细化, 见表3。

表3 细筛后的基液配比

Table 3 The proportion of the base liquid after fine screening

材料编号	溴化钠	甲酸钠	去离子水
B-1	38%	2%	60%
B-2	36%	4%	60%
B-3	34%	6%	60%
B-4	32%	8%	60%
A-3	30%	10%	60%

五种不同质量比基液的DSC表征结果如表4所示。拥有最大相变潜热值的基液为B-4。根据图3的DSC曲线, B-4溶液处于共晶点附近, 此时固液平衡温度最低为-32.7°C, 且单位质量内盐的结晶量最大, 故相变潜热最高。

对细筛后的基液进行步冷曲线测试, 结果如图4所示。五种基液都拥有较为稳定的相变平台。B-4共晶结构使单位质量内结晶盐含量最大化, 高于其他配比, 且其过冷度较低, 因此选择B-4为最终的基液。

对材料B-4使用Hot disk热常数分析仪测试热性能, 其导热系数为0.7913W/(m·K), 该值较低, 对材料B-4进行导热性能提升具有重要的应用

表 4 细筛后基液的相变温度和潜热值
Tab. 4 Phase change temperature and latent heat value of base fluids after fine screening

材料编号	相变温度 T (°C)	相变潜热 H (kJ/kg)
B-1	-32.8±0.08	178.1± 2.1
B-2	-33.0±0.06	177.4± 1.9
B-3	-32.4±0.07	178.6± 2.3
B-4	-32.7±0.06	182.0± 1.9
A-3	-32.7±0.06	178.9± 2.1

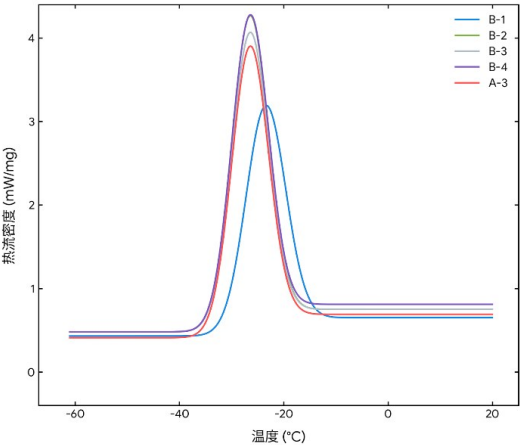


图3 基液B-1至A-3的DSC曲线
Fig. 3 DSC curves of base fluids B-1 to A-3

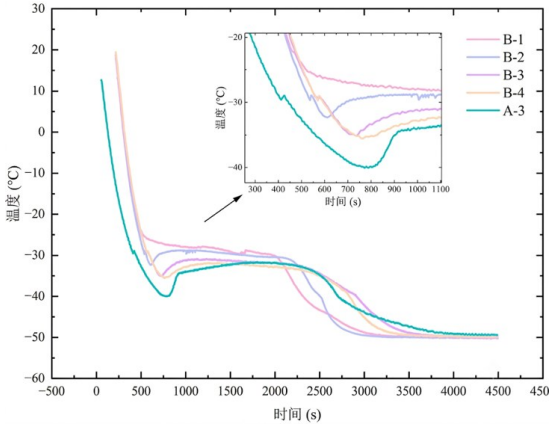


图4 基液B-1至A-3的步冷凝固曲线
Fig. 4 Step cooling solidification curves of base fluids B-1 to A-3

价值。

2.2 导热强化与稳定性调控结果

选用膨胀石墨作为导热增强剂，如图5所示，膨胀石墨呈蠕虫状三维多孔结构，表面疏水基团占比高，与亲水性NaBr-HCOONa盐溶液的界面张力差异大，易发生团聚、上浮，难以均匀分散。增稠

剂通过物理悬浮与界面改性双重作用调控其分散性，增稠剂分子在盐溶液中通过分子间缠结形成连续的三维网状结构，提高体系表观粘度，降低膨胀石墨颗粒的沉降速率，实现物理悬浮；另一方面，增稠剂分子上的亲水性官能团，比如羟基、羧基等可吸附在膨胀石墨表面，中和其表面疏水性，减小固液界面张力，使膨胀石墨被基液充分润湿，避免颗粒团聚。若增稠剂的网状结构形成能力弱、亲水性官能团与膨胀石墨界面匹配性差，则无法实现有效分散，仍会出现分层、团聚现象。

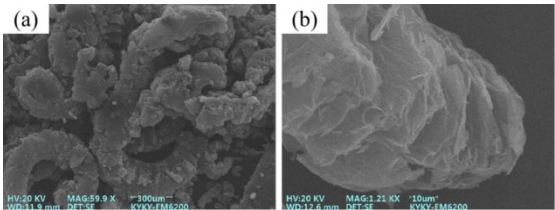


图5 膨胀石墨微观结构
Fig. 5 Microstructure of expanded graphite

2.2.1 增稠剂种类初筛

添加不同种类的增稠剂，具体配比：C-2~C-6分别为在B-4基液中添加1%质量分数的羧甲基纤维素钠、黄原胶、聚丙烯酸钠、瓜儿豆胶和甲基纤维素，具体配比见表5。对照组C-1为B-4基液。在前期预实验中，增稠剂添加量低于0.5%时，各类增稠剂均无法形成有效三维网状结构，体系粘度提升不明显，无法防止膨胀石墨上浮；添加量高于1.5%时，会导致盐溶液结晶受阻，过冷度大幅增加，同时降低材料相变潜热，因此选择1%作为初筛比例，既能保证增稠剂的改性效果，又能最大程度降低对PCM核心相变性能的干扰。添加不同增稠剂种类的相变材料如图6所示，静止72小时。

随后在C-1~C-6加入0.5%质量分数的膨胀石墨，静止72小时。不同种类增稠剂对膨胀石墨的分散效果如图7所示。根据图6和图7黄原胶可实

表5 材料C-1至C-6的配比

样品编号	增稠剂名称	增稠剂比例	膨胀石墨比例	基液选择
C-1	-	0%	0%	B-4
C-2	羧甲基纤维素钠	1%	0%	B-4
C-3	黄原胶	1%	0%	B-4
C-4	聚丙烯酸钠	1%	0%	B-4
C-5	瓜儿豆胶	1%	0%	B-4
C-6	甲基纤维素	1%	0%	B-4

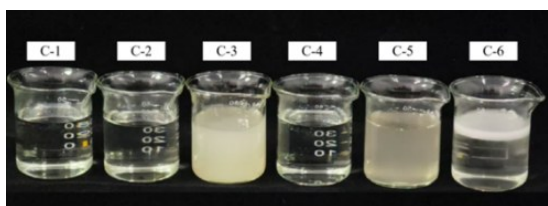


图6 添加不同增稠剂种类的相变材料
Fig. 6 Phase change materials with different thickener types added

现膨胀石墨均匀分散，其余增稠剂存在分层或分散不足问题。黄原胶为支链型多糖高分子，主链为 β -1,4-葡萄糖苷键，侧链含有大量葡萄糖醛酸、甘露糖等亲水性官能团，且分子缠结能力优异，在盐溶液中能快速形成致密、稳定的三维网状结构，可有效包裹膨胀石墨颗粒，实现物理悬浮，改善膨胀石墨的疏水性，实现均匀且稳定的分散。而羧甲基纤维素钠、甲基纤维素为直链结构，分子缠结能力弱，形成的网状结构疏松，悬浮效果差；聚丙烯酸钠在高盐浓度的NaBr-HCOONa溶液中会发生盐析现象，分子结构塌陷，无法形成有效网状结构；瓜儿豆胶的亲水性官能团数量少，与膨胀石墨的界面吸附能力弱，难以改善其疏水性，因此上述增稠剂均无法实现膨胀石墨的均匀分散。

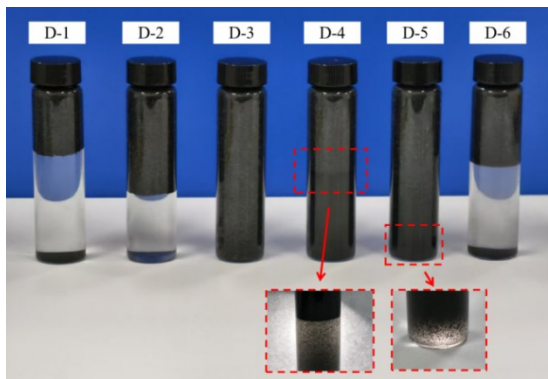


图7 不同种类增稠剂对膨胀石墨的分散效果
Fig. 7 Dispersion effect of different thickener types on expanded graphite

2.2.2 增稠剂比例筛选

已经确定了黄原胶作为最终增稠剂，现基于浓度梯度制备五组黄原胶，添加比例分别为质量分数0.3%、0.6%、0.9%、1.2%和1.5%的相变材料，样品编号分别为E-1至E-5，具体配比见表6。如图8所示，分别在材料E-1至E-5中添加1%质量分数的膨胀石墨，样品编号分别为F-1至F-5。

表6 材料E-1至E-5的配比

Table 6 The proportion of materials E-1 to E-5

材料编号	增稠剂名称	增稠剂比例	基液选择
E-1	黄原胶	0.3%	B-4
E-2	黄原胶	0.6%	B-4
E-3	黄原胶	0.9%	B-4
E-4	黄原胶	1.2%	B-4
E-5	黄原胶	1.5%	B-4

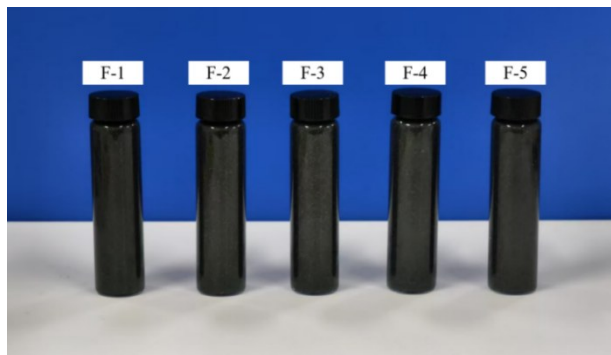


图8 不同比例黄原胶和1%质量分数膨胀石墨的相变材料
Fig.8 Phase change materials with different proportions of xanthan gum and 1% mass fraction of expanded graphite

经差示扫描量热仪测试后（表7），发现膨胀石墨的加入，对相变材料的相变温度影响较小，而相变潜热轻微降低，这是由于膨胀石墨均匀分布在相变材料中时，降低了单位质量中参与相变储能与释能介质的质量。

材料F-1至F-5的DSC曲线如图9所示，发现在膨胀石墨加入相变材料后，热流密度随温度变化的曲线与不加膨胀石墨时相比，熔化峰的位置相近，没有出现明显的偏移。且各曲线相变温度范围更窄，峰高与未加膨胀石墨时相比有所增加。原因是膨胀石墨的加入会使得材料内部热量传递更快且更均匀地分布，减少了材料内部的温度差异。

使用 Hot disk 热常数分析仪对 F-1 到 F-5 五种

表7 材料F-1至F-5的相变温度、潜热值以及潜热衰减率
Table 7 Phase change temperature, latent heat value and latent heat attenuation rate of materials F-1 to F-5

材料编号	相变温度 T (°C)	相变潜热 H (kJ/kg)	相变潜热衰减 率(%)
F-1	-32.9±0.07	172.5± 2.1	5.22
F-2	-33.0±0.06	169.3± 2.0	6.98
F-3	-33.4±0.05	166.3± 2.0	8.63
F-4	-33.8±0.05	164.5±1.9	9.62
F-5	-33.9±0.06	160.4± 2.0	11.87

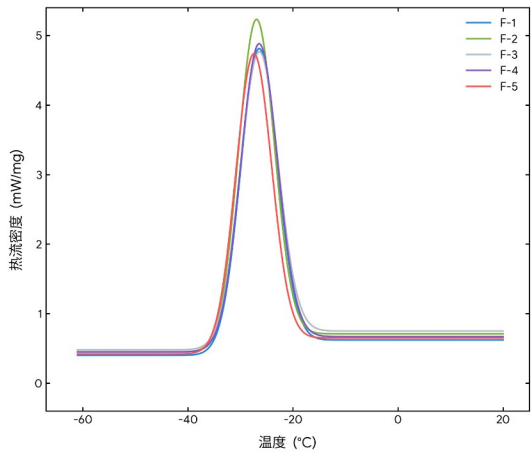


图9 材料F-1至F-5的DSC曲线
Fig. 9 DSC curves of materials F-1 to F-5

相变材料添加膨胀石墨后进行导热性能测试, 结果见图10。五种材料导热系数增强幅度均达到40%以上, 据此, 拟添加质量分数为0.3%的黄原胶作为增稠剂。

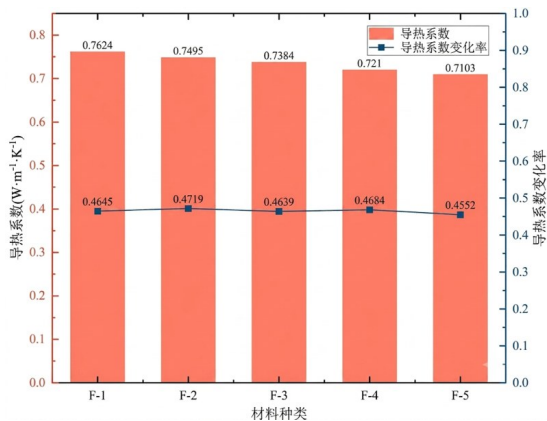


图10 不同比例黄原胶添加膨胀石墨后的导热性能对比
Fig. 10 Comparison of thermal conductivity of expanded graphite with different proportions of xanthan gum added

2.2.3 膨胀石墨比例筛选

为找到较为适合的膨胀石墨添加量, 本研究将0.5%、1.0%、1.5%、2.0%和2.5%五种比例质量分数的膨胀石墨分别加入五份配制好的材料E-1中, 材料编号分别为G1至G5, 具体配比见表8。

使用差示扫描量热仪对材料进行测试, 结果如表9。随着膨胀石墨的添加比例从0.5%增加到2.5%, 材料的相变温度呈现降低趋势, 这可能是因为膨胀石墨的添加改变了相变蓄冷材料内部的微观结构以及分子之间的相互作用, 从而影响相变过

表8 材料G-1至G-5的配比

Table 8 The proportion of materials G-1 to G-5

材料编号	增稠剂比例	膨胀石墨比例	基液选择
G-1	0.3%	0.5%	B-4
G-2	0.3%	1.0%	B-4
G-3	0.3%	1.5%	B-4
G-4	0.3%	2.0%	B-4
G-5	0.3%	2.5%	B-4

表9 材料G-1至G-5的相变温度、潜热值以及潜热衰减率

Table 9 Phase change temperature, latent heat value and latent heat attenuation rate of materials G-1 to G-5

材料编号	相变温度 T (°C)	相变潜热 H (kJ/kg)	相变潜热衰减 率(%)
G-1	-32.8±0.06	174.6± 2.3	4.07
G-2	-32.9±0.05	172.5± 2.1	5.22
G-3	-32.9±0.07	169.3± 1.9	6.98
G-4	-33.0±0.06	168.5± 2.0	7.42
G-5	-33.1±0.05	167.4± 1.7	8.02

程发生的条件。

经导热性能测试后, 得到G-1至G-5五种材料的结果如图11, 2.5%膨胀石墨时导热系数提升44.32%, 潜热衰减8.02%, 综合性能最优, 故选G-5为最优复合相变材料。

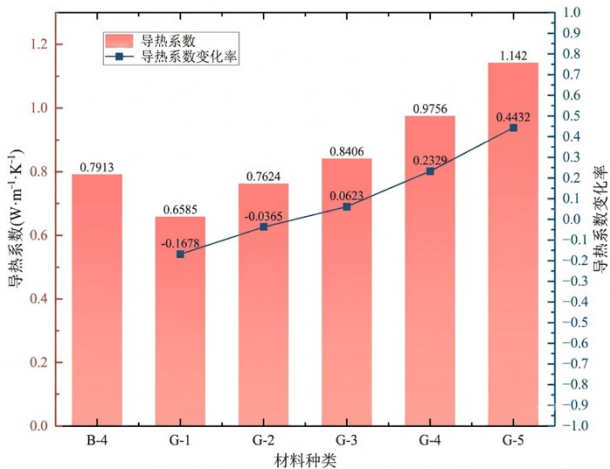


图11 材料G-1至G-5导热系数与变化率
Fig. 11 Thermal conductivity and its change rate of materials G-1 to G-5

2.3 循环稳定性测试

在高低温交变试验箱中完成材料300次循环, 使用差示扫描量热仪对其进行测试。如图12所示, 300次循环后, 相变温度降0.2℃、潜热衰减8.54%、导热系数降4.63%, 循环后材料的核心性

能仍能满足低温冷库蓄冷需求,相变潜热达 167.4kJ/kg,导热系数为 1.088W/(m·K),且共晶结构保持完整,无明显分相、团聚现象。

潜热轻微衰减可主要归咎于以下两个方面,一是反复冻融过程中少量盐离子随结晶水迁移,在容器壁面形成微量析出,导致参与相变的有效共晶组分占比略有下降;二是黄原胶三维网状结构经多次冷热循环后可能产生轻微老化,分子链段出现局部解缠结,对盐结晶的约束作用有所减弱。而导热系数的小幅降低则可能与循环后膨胀石墨发生微量团聚有关,局部导热网络的连续性略有下降,界面热阻有所增大。而相变温度仅波动 0.2℃,说明 NaBr-HCOONa-H₂O 三元共晶体系的热力学稳定性优异,共晶点受循环老化影响较小。

根据《相变储能材料测试方法》(GB/T31923-2015)低温 PCM 经 300 次冻融循环后,相变潜热衰减率≤10%、相变温度变化≤1℃、导热系数衰减率≤5%,即可判定为性能稳定,本材料各项衰减指标均满足性能稳定标准。

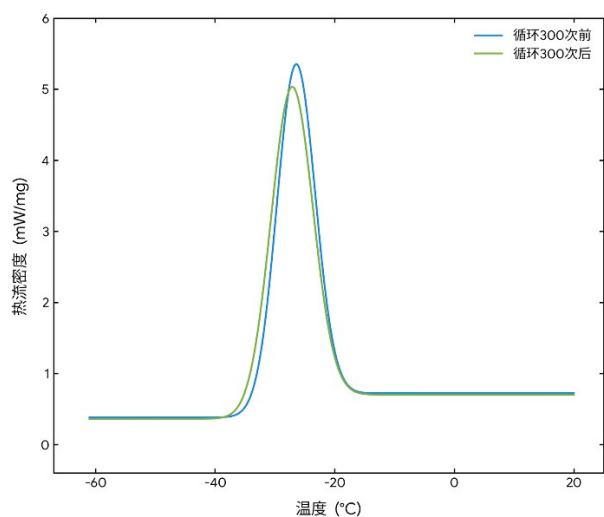


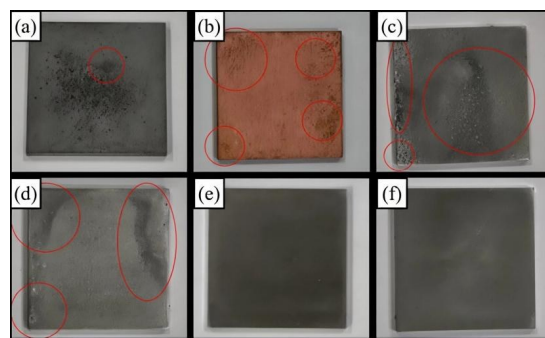
图 12 材料循环 300 次前后的 DSC 曲线

Fig. 12 DSC curves of materials before and after 300 cycles

2.4 腐蚀性能测试

本实验研究材料 G-5 对碳钢、紫铜、1060 铝、6061 铝、304 不锈钢以及 316 不锈钢等六种金属试片的腐蚀性能。图 13 为六种金属试片在材料 F-5 中浸泡 30 天后的表面状况。

对六种金属试片在腐蚀性测试前后进行质量记



注: (a)碳钢, (b)紫铜, (c)1060 铝, (d)6061 铝, (e)304 不锈钢, (f) 316 不锈钢

English 图注: (a) Carbon steel, (b) Red copper, (c) 1060 aluminum, (d) 6061 aluminum, (e) 304 stainless steel, (f) 316 stainless steel

图 13 六种金属试片浸泡 30 天后的表面情况

Fig. 13 Surface conditions of six metal coupons after 30 days of immersion

录,并进行相关计算,得到表 10。316 不锈钢腐蚀速率最低 (0.0022g/(m²·h)),适配金属封装。

从电化学腐蚀机理分析,不锈钢表面可形成致密的 Cr₂O₃ 钝化膜,能有效阻隔 Cl⁻、Br⁻ 等卤素离子的侵蚀,其中 316 不锈钢因添加 Mo 元素,钝化膜的耐点蚀能力显著优于 304 不锈钢,故腐蚀速率更低。碳钢表面无法形成稳定钝化膜,在含氧盐溶液中发生吸氧腐蚀,Fe 被氧化为 Fe²⁺ 并进一步生成铁锈,因此腐蚀速率较高。紫铜在含卤素离子的溶液中会形成可溶性铜络合物,破坏表面氧化亚铜保护膜,导致均匀腐蚀速率最高。铝合金表面虽有 Al₂O₃ 氧化膜保护,但在近中性盐溶液中氧化膜会发生轻微溶解,其中 6061 铝合金因含 Mg、Si 等合金元素形成的金属间化合物易引发电偶腐蚀,整体耐蚀性优于碳钢和铜,但弱于不锈钢。

表 10 不同金属试片腐蚀前后的质量差以及腐蚀速率

Tab. 10 Mass difference and corrosion rate of different metal coupons before and after corrosion

序号	材料	金属试片	质量变化 (g)	腐蚀速率 g/(m ² ·h)
a	G-5	碳钢	0.0306	0.0472
b	G-5	紫铜	0.1359	0.2097
c	G-5	1060 铝	0.0090	0.0139
d	G-5	6061 铝	0.0031	0.0048
e	G-5	304 不锈钢	0.0027	0.0042
f	G-5	316 不锈钢	0.0014	0.0022

3 结 论

本研究针对-28~-40℃低温冷库高耗能痛点,

以 NaBr、HCOONa 和去离子水为原料, 通过共晶配比调控与黄原胶-膨胀石墨复合导热强化, 制备出适配低温谷电蓄冷的复合相变蓄冷材料, 经系统测试与性能验证, 得到主要结论如下:

(1) 确定 NaBr:HCOONa:去离子水=32:8:60 为最优基液配比, 相变温度 -32.7°C 、相变潜热 182 kJ/kg 、导热系数 $0.7913\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 相变温区精准匹配低温冷库工况, 兼具高潜热与低过冷度, 可满足深度蓄冷基本要求。

(2) 构建 0.3% 黄原胶+2.5% 膨胀石墨协同改性体系, 有效解决膨胀石墨在盐溶液中分散不均的问题; 改性后材料导热系数提升至 $1.1420\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 增幅达 44.32%, 相变温度 -33.1°C 、相变潜热 167.4 kJ/kg , 在保证蓄冷容量的同时显著提升传热效率。

(3) 材料循环稳定性与封装适配性优异, 经 300 次冻融循环后, 相变温度仅下降 0.2°C 、潜热衰减 8.54%、导热系数衰减 4.63%, 无明显分相与团聚; 对 304、316 不锈钢腐蚀速率分别仅为 $0.0042\text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$ 、 $0.0022\text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$, 满足冷库长期运行与金属封装要求。

(4) 与同温区现有相变材料相比, 本文所制材料潜热与导热性能提升显著, 可直接用于低温冷库谷电蓄冷节能系统, 能够提升蓄冷效率 15%~20%、降低日间制冷能耗 30%, 减碳效果突出, 具备良好的工程应用与推广价值。

参考文献

- [1] CHEN Q, LIU Z, TIAN L, et al. In-store, pre-warehouse, or store-and-warehouse integration: Strategic analysis for neighborhood fresh product retail modes[J]. Computers & Industrial Engineering, 2023, 177: 109085.
- [2] NIU H, LIU X, WANG B, et al. Development, research and policy status of logistics cold storage in the context of carbon neutrality: An overview[J]. Energy and Buildings, 2024, 320: 114606.
- [3] MA Y, TAO Y, WANG Y, et al. Energy efficiency of phase change material-based fresh air-cooling systems using off-peak electricity energy storage in different climatic conditions[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 348: 120766.
- [4] DARDARI O, SAIR S, EL IDRISI A, et al. Development of temperature-regulating CR/PVA bionanocomposite films with phase change materials and antibacterial properties for ice cream packaging[J]. Food Chemistry, 2025, 480: 143492.
- [5] REN X, PAN S, SONG X, et al. Thermal characteristics enhancement of MgCl_2 phase change material (PCM) for cold thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 163: 122062.
- [6] MIN K E, JANG J W, KIM J K, et al. Thermophysical properties of inorganic phase-change materials based on $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. Applied Sciences, 2022, 12(13): 6338.
- [7] LIU Y, ZHANG Y, LI M, et al. Novel water-based composite phase change materials for cold energy storage applications[J]. Renewable Energy, 2025, 240: 122174.
- [8] KHADIRAN T, HUSSEIN M Z, ZAINAL Z, et al. Encapsulation techniques for organic phase change materials as thermal energy storage medium: A review[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 143: 78-98.
- [9] DIACONU B, CRUCERU M, ANGHELESCU L. Phase Change Materials—Applications and Systems Designs: A Literature Review[J]. Designs, 2022, 6(6): 117.
- [10] LI C, PENG M, XIE B, et al. Novel phase change cold energy storage materials for refrigerated transportation of fruits [J]. Renewable Energy, 2024, 220: 119583.
- [11] LIANG Y, YANG H, WANG H, et al. Enhancing energy efficiency of air conditioning system through optimization of PCM-based cold energy storage tank: A data center case study [J]. Energy, 2024, 286: 129641.
- [12] GENG L, HUANG W, JIANG J. Cold energy storage enhancement and phase transition temperature regulation [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 97: 112903.
- [13] 张远忠, 刘博. 新型复合蓄冷材料制备及相变特性研究 [J]. 保鲜与加工, 2025, 25 (03): 18-25.
- [14] ZHANG Y Z, LIU B. Study on preparation and phase change characteristics of novel composite cold storage materials [J]. Storage and Process, 2025, 25 (3): 18-25.
- [15] YANG L, VILLALOBOS U, AKHMETOV B, et al. A comprehensive review on sub-zero temperature cold thermal energy storage materials, technologies, and applications: State of the art and recent developments [J]. Applied Energy, 2021, 288: 116555.
- [16] WU T, XIE N, NIU J, et al. Preparation of a low-temperature nanofluid phase change material: $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ eutectic salt solution system with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. International Journal of Refrigeration, 2020, 113: 136-144.