

张鸿宇, 钱志强, 刘剑鑫, 等. 无机水合盐相变储能材料性能优化及应用进展[J]. 盐湖研究, 2024, 32(4): 91-103.
Zhang H Y, Qian Z Q, Liu J X, et al. Inorganic hydrated salt phase-change materials: property optimization and applications[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(4): 91-103.
DOI: 10.3724/j.yhyj.2024021

无机水合盐相变储能材料性能优化及应用进展

张鸿宇¹, 钱志强², 刘剑鑫³, 刘欢^{1*}, 汪晓东^{1*}

(1. 北京化工大学, 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 新兴际华集团有限公司, 北京 100022)

摘要: 无机水合盐类相变储能材料因具有储能密度高、无毒、经济等明显优势而受到广泛关注。对无机水合盐的研究有望提高可再生能源的利用效率, 缓解能源危机。然而此类材料存在固有缺陷, 包括相分离严重、过冷度高、热导率低等, 阻碍了其应用。文章以无机水合盐的热物理性质为出发点, 详细介绍了无机水合盐类相变储能材料的相变行为、导热性、过冷现象以及相分离等特征。针对其缺陷, 总结了近年来性能优化的两大常用策略为与多孔材料复合和微胶囊化, 并根据其特性, 讨论了无机水合盐在太阳能热能储存和光电转换、建筑节能、储冷等方面的实际应用。

关键词: 无机水合盐; 相变材料; 热能储存; 复合材料

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2024)04-0091-13

相变储能材料是一类可在特定温度下通过发生熔融和结晶的可逆相态变化来储存或释放大量的潜热的功能材料。它可通过对工业废热或太阳热能存储及控制释放来提高能源利用效率并实现节能功效, 也能通过温度调控使系统内部互相协调, 实现物质能量转换达到最佳效果, 减少对外部能量的消耗。20世纪石油危机之后, 相变材料(Phase-Change Materials, PCMs)热能储存技术在工业节能和新能源领域的应用逐渐受到重视。在针对PCMs研究过程中, 首先以开发具有相变潜热大、性能稳定和性价比高特点的PCMs作为基本目标, 其次着力于应用研究, 主要涉及储能系统的相变传热、储能元器件、材料腐蚀以及储热系统的设计等方面。

与有机PCMs相比, 无机水合盐类PCMs具有储能密度大、原料成本低、热导率高等突出优点, 在热能储存方面展现出了巨大的潜力^[1]。水合盐由两部分组成: 无水盐和结晶水。因无机盐在自然界储量极其丰富, 广泛分布于海洋、湖泊和岩石当中, 对原盐进行简单地提取即可获得无水盐。无水盐与水在特定比例下进行溶解即可得到无机水合盐(如1 mol

CaCl₂和6 mol H₂O生成CaCl₂·6H₂O)。这一过程几乎不会对环境造成污染与破坏, 与清洁生产的理念具有高度一致性。因此, 无机水合盐PCMs因其优异的温度调节性能和热管理能力引起了广泛关注, 在过去十年中成为热能储存领域的研究热点^[2]。

本论文以无机水合盐PCMs热物理性质为出发点, 详细介绍了无机水合盐类PCMs的相变行为、导热性、过冷现象以及相分离等特征。针对其缺陷, 总结了近年来性能优化的两大常用策略: 与多孔材料复合和微胶囊化, 并根据其特性, 讨论了无机水合盐在太阳能热能储存和光电转换、建筑节能、储冷等方面的实际应用。

1 热物理性质

1.1 相变温度

相变温度被认为是PCMs最重要的参数。PCMs的相变温度为相转变过程中的临界温度, 它决定了PCMs的应用场景, 如制冷(最高21℃)、热舒适(21~28℃)、建筑节能(21~60℃)、热水器(29~

收稿日期: 2023-04-20; 修回日期: 2023-06-27

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(buctrc202019); 国家自然科学基金项目(51873010)

作者简介: 张鸿宇(1998-), 男, 主要研究方向为高储能密度相变储能材料的开发。Email: m18851905280@163.com。

通信作者: 刘欢(1988-), 男, 主要从事相变储能材料的多样化设计及应用研究工作。Email: bucthuan@163.com;

汪晓东(1967-), 男, 主要从事相变储能材料及其多功能微胶囊的设计与制备研究工作。Email: wangxdfox@aliyun.com。

60 °C)等。大多数无机水合盐的相变温度在 20 °C 至 80 °C 之间,属中低温 PCMs。表 1 所示,为常见水合盐类 PCMs 的相变温度和其他相关的热物理性质。

水合盐的相变温度主要决定于结晶水与无机盐之间的键合作用。通过与其他高导热材料进行简单复合,尽管能提高水合盐的热稳定性和热响应速率,但

是对它的相变温度影响较小。例如,在 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中加入 0.8% 缺陷的石墨烯后,其相变温度仅下降了 0.9 °C^[5]。此外,Qiu 等人^[6]将具有高导热性的膨胀石墨(EG)添加到硫酸铝钾/赤藓糖醇的共晶体系中,共晶体系的导热系数从 0.61 W/(m·K)提高到 10.95 W/(m·K)。但是,其相变温度仅从 72.46 °C 降低至 72.19 °C。

表 1 常见无机盐水合物 PCMs 的热物理特性

Table 1 Thermo-physics characteristics of common inorganic hydrated salt PCMs

无机水合盐种类	相变温度/°C	相变焓/(J/g)	密度/(g/cm ³)		比热/(J/(g·°C))		热导率/(W/(m·°C))		参考文献
			固体	液体	固体	液体	固体	液体	
KF·4H ₂ O	18.5	231	1.447	1.455	1.84	2.39	—	—	[3]
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29.3	171/190	1.71	1.562	—	—	1.088	0.54	[4]
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32	254	1.46	—	1.93	—	—	0.548	[4]
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	33	247	1.46	—	—	—	—	0.534	[3]
CaBr ₂ ·6H ₂ O	34.3	115.5	2.194	1.956	—	—	—	—	[3]
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	35 ~ 44	280	1.522	1.442	0.514	0.476	0.514	0.476	[4]
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48 ~ 55	187/209	1.75	1.67	1.484	2.411	—	0.385	[4]
CH ₃ COONa·H ₂ O	58	226/264	1.45	1.28	3.06	—	—	0.347	[4]
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	265/280	2.18	1.937	—	—	1.255	0.653	[4]
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	165/169	1.569	1.45	—	—	0.704	0.57	[4]

不过,当水合盐被限制在微纳米级空间内,受微纳米空间限域影响,水合盐的相变温度会发生很大变化。例如,通过界面聚合溶胶-凝胶工艺将 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 包覆至 SiO_2 壳材内,具有纳米核壳结构的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 的相变温度由 43.7 °C 增加到 57.4 °C^[7]。Fu 等人^[8]选择 11% 的尿素/ $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SAT) 作为混合 PCM,并与亲水性 SiO_2 结合。当 SiO_2 含量为 30% 时,混合 PCM 的熔融温度从 34.36 °C 升高到 48.45 °C,潜热值为 151.6 kJ/kg,过冷度仅为 1.14 °C。

1.2 导热性

热导率是反映 PCMs 传热快慢的具体指标。高热导率意味着 PCMs 优异的换热性能,可发挥出高潜热的优势。然而,如表 1 所示,水合盐的热导率约为 0.5 W/(m·K)。较低的热导率限制了热能的传输效率。为提高无机水合盐的传热效率,可引入高导热的支撑材料,如微粒、纳米颗粒或连续基体等,形成水合盐复合材料。受高导热支撑材料的正面影响,水合盐的传热效率可大大提升。此外,高导热支撑材料具有较大的比表面积,可提高水合盐的传热速率^[9]。例如,Cui 等人^[10]以高导热的三维 SiC 衬底为快速导热通道,热量通过三维 SiC 衬底传递并同时扩散到周围环境,大大提高了 SAT 的热响应速率。改进后 SAT 复合体系的热导率相对纯 SAT 提

高了 140.6%。

在众多提高水合盐热导率的支撑材料中,多孔矿物、 SiO_2 基质、水凝胶、树脂、有机和无机壳等物质对提高水合盐的热导率极其有限。相比之下,碳基多孔材料和金属泡沫可显著提高水合盐的导热性能,优势明显。Ye 等人^[11]发现,当 EG 含量为 8% 时,可将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{SAT}$ 的热导率从 0.748 W/(m·K) 提高至 2.92 W/(m·K)。Sun 等人^[12]制备了一种 SAT、EG 和碳纳米管(CNTs)的新型复合 PCM,以实现高效的热能储存和释放。复合体系的热导率为 6.904 W/(m·K),远高于纯 SAT 的热导率(0.79 W/(m·K))。Xiao 等人^[13]将含有 2 wt% 黄原胶的 SAT 浸渍到铜泡沫中,所制备的 SAT/铜泡沫复合物的热导率相比 SAT 提高了 1.67 倍。尽管碳基多孔材料和金属泡沫有效提高了水合盐的导热性,但是它们的造价较为昂贵,并不利于大规模应用。

1.3 过冷与相分离

在冷却过程中,当环境温度接近水合盐的理论结晶温度时,水合盐不发生结晶的现象称为过冷。熔融和结晶起始温度的差值即为过冷度,用 ΔT_s 表示。产生过冷的可能原因为物质内部固定的自由能垒停止,形成了稳定固体核。因此, ΔT_s 可以表示为:

$$\Delta T_s = \frac{4}{3} \left[\frac{\gamma_0 T_m}{\rho_s \Delta H_{rc}} \right]$$

其中, γ_0 是单位面积的表面自由能; ρ_s 是固体密度; ΔH_{rc} 是聚变焓。如上述方程所示, 当物质获得大的 ΔT_s 时, 固体核最为稳定, 可自发均匀成核。过冷度增大将导致水合盐储存的热能不能及时被释放, 储热和放热的温度不匹配, 从而降低了热能的利用效率。如图 1 所示, 目前解决水合盐过冷现象的主要方法有添加成核剂、微胶囊包覆技术(A 和 B)、多孔材料浸渍(C 和 D)、交联剂交联(E)、利用碳基材料等高导热材料(F)、表面活性剂与纳米粒子的协同作用(G)^[14,15]。

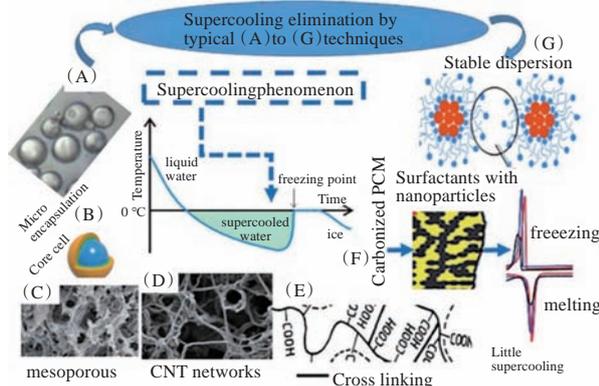


图1 解决水合盐过冷的几种方法^[14]

Fig. 1 Several ways to solve supercooling of hydrated salts^[14]

水合盐的相分离是指其在相转变过程中出现的预沉淀现象。水合盐的相转变过程一般可分为一致相变和不一致相变。一致相变是指溶液中的水合盐在发生相变、形成新的晶体结构时, 溶液的性质保持一致。在一致相变中, 溶液中的物质会经历相同的相变过程, 形成新的晶体结构。因此, 一致相变后溶液中的物质成分是均匀的, 在环境稳定的情况下不会出现相分离^[2]。然而, 当环境温度、溶液浓度发生变化导致晶体结构发生转变时, 一致相变也会出现相分离现象。为了避免这一现象的发生, 可通过严格控制温度和浓度、保证溶液的混合均匀性、选择合适的溶剂、调整实验条件等方法^[16]。不一致相变指溶液中水合盐的结构发生变化时, 只有部分水合盐发生相变, 而其他部分仍保持原有的结构。当溶液中水合盐的结构发生变化时, 晶体的溶解度等特性也会随之改变。这种结构转变会导致水合盐的包晶状态发生变化, 使未溶解的盐颗粒沉积在容器底部, 导致水合盐溶液中出现固液分层产生相分离^[17]。图 2 所示揭示了 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 和 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 混合物相分离过程^[18]。当 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 质量分数低于 44% 时, 在冷却过程中, 溶液中生成的亚稳态

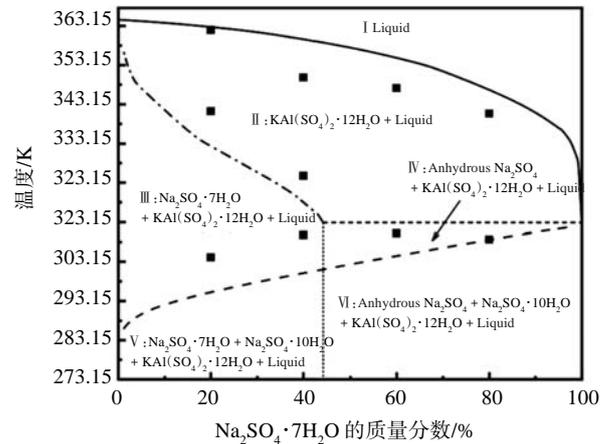


图2 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 和 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的相图^[18]

Fig. 2 Phase diagram of $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ and $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ^[18]

$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 可以吸收大量的游离水, 起到增稠作用并抑制相分离, 此时相转变过程为一致相变; 当 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 质量分数高于 44% 时, 溶液中生成的无水 Na_2SO_4 不能参与熔融结晶, 导致相分离, 此过程为不一致相变。无机盐和键合水的分离, 大大降低了水合盐的储热性能。为防止这一现象发生, 需要在水合盐中添加增稠剂。此外, 支撑材料也能对水合盐的相分离起到抑制作用。根据异相成核理论, 支撑材料的表面为水合盐提供大量的非均相成核位点, 可大大改善水合盐的结晶行为, 降低过冷度^[3]。而且, 支撑载体与水合盐之间的相互作用面积越大, 对改善过冷的效果越明显。例如, 采用 23% 的 $MgCl_2$ 共晶溶液作为相变材料, 在其中添加多壁碳纳米管, 在碳纳米管作用下, 复合相变材料的过冷度降至 $1.82^\circ C$, 相比纯共晶盐溶液的过冷程度低 89%^[19]。

2 稳定化策略

为了抑制无机水合盐类 PCMs 过冷, 抑制相分离, 提高其综合性能, 常用的两大改性策略是与多孔材料复合和微胶囊化。

2.1 与多孔材料复合策略

多孔材料具有大的比表面积、高孔隙率、高孔体积和低密度等特征, 是水合盐理想的支撑材料。通过简单的真空浸渍, 即可实现与水合盐的有效复合。多孔材料内部互穿网络, 形成的连续导热通路不仅能提高水合盐的传热速率, 还能利用毛细力、表面张力、多孔表面与水合盐分子间的氢键作用, 防止水合

盐的泄漏流失^[20]。多孔材料与水合盐的复合体系已在热能储存领域得到了广泛研究,表2所示为部分水合盐与多孔材料复合之后的相变参数。

2.1.1 多孔碳材料

多孔碳材料具有高比表面积、孔道结构丰富、优

异的化学稳定性和热稳定性、出色的导热性等特点,其与水合盐复合可形成形态稳定的水合盐复合物,并提高水合盐的传热效率。目前,已有多孔碳、石墨、EG、碳纳米球、碳纳米管等被报道作为支撑材料应用于水合盐中。

表2 多孔支撑材料/水合盐相变参数

Table 2 Phase change parameters of porous support material/hydrated salts

水合盐	支撑材料	成核剂	相变材料比例/%	相变温度/°C	相变焓/(J/g)	过冷度/°C	参考文献
SAT	EG	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	80.6	57.8	218.6	7.1	[21]
SAT-甘氨酸	EG	硼砂	8	47.1	214.7	1.49	[22]
MgCl ₂ ·6H ₂ O	改性石墨	Triton X-100	80.1	116.2	116.7	1.3	[23]
CaCl ₂ ·6H ₂ O	改性石墨	SrCl ₂ ·6H ₂ O	82.6	10.7	88.4	0.18	[24]
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	改性石墨	MgCl ₂ ·6H ₂ O	76.5	—	473.5	—	[25]
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	改性石墨	—	74	—	224	5	[26]
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	改性石墨	—	85.8	77.8	238.4	2.4	[27]
CaCl ₂ ·6H ₂ O	膨胀珍珠岩	SrCl ₂ ·6H ₂ O	55	27.38	87.44	—	[28]
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	膨胀珍珠岩	—	70	26.81	151.73	6.3	[29]
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	膨胀蛭石	—	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	膨胀蛭石	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	85.7	23.98	110.3	0.64	[30]
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	硅藻土	—	50	88.89	69.39	—	[31]
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	纤维素海绵	石蜡	—	35.2	227.3	19.5	[32]

EG作为水合盐导热增强的最常用支撑材料,能有效提升水合盐的导热性能,减少液体渗漏^[33]。相比于其他碳材料,EG具有多孔吸附性强、导热性好、价格相对较低等优势。霍英杰等人^[34]以钾明矾为PCM,改性EG作为导热支撑材料,利用“熔融共混/凝固成形”法制备了复合PCM。结果表明,复合PCM的熔点和焓值分别为84.39 °C和473.52 kJ/kg,经过50次的充放热循环后,EG含量为20%的改性样品熔融焓仅下降了7.48%。Xin等人^[35]将3D花状的NiCo₂O₄改性EG与Na₂CO₃·10H₂O/Na₂HPO₄·12H₂O共晶水合盐复合,增强共晶水合盐的传热性能和热稳定性(如图3所示)。结果显示具有3D花状的相变复合物展现出了优异的化学相容性、高潜热(173.21 J/g)、强的热导率(5.52 W/(m·K))和良好的热稳定性(0.06%的重量损失)。Yuan等人^[36]采用正交分析的方法,研究了EG孔径对水合盐性能的影响。孔径越小,其表面张力和毛细管力越大,对CaCl₂·6H₂O的吸附效果越好。因此,较小孔径的EG/CaCl₂·6H₂O复合物表现出更大的潜热、更高的热导率和更低的过冷度。在EG孔径为150 μm的最佳配比下,复合物的相变焓为167.4 J/g,热导率为3.886 W/(m·K),是纯CaCl₂·6H₂O热导率的6.2倍,过冷度相比纯CaCl₂·6H₂O下降了13.42 °C。

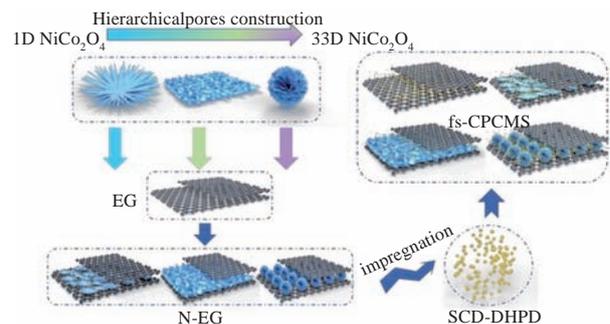


图3 3D花状EG改性及其与PCM复合过程^[35]

Fig. 3 Schematic diagram of the manufacturing process of 3D flower-like EG and its PCM composite^[35]

除了EG,通过机械切割或者化学剥离的石墨烯(GO)纳米片,因其大的纵横比和超高的固有面内热导率,可实现水合盐的高导热性和形态稳定性。Ma等人^[3]利用高温(1 200 °C)诱导石墨烯表面产生缺陷,并利用缺陷作为水合盐固-液相转变过程中的成核点,有效降低了水合盐的过冷度。缺陷石墨烯的引入,还提高了水合盐的热循环稳定性,对GO/水合盐复合材料的开发起到了一定的指导意义。戴远哲^[37]采用改良Hummers法制备的GO(导热填料)和Na₄P₂O₇·10H₂O(成核剂)及聚丙烯酸钠(增稠剂)为填料助剂改性Na₂S₂O₃·5H₂O。在成核剂、导热填料和增稠剂的共同作用下,Na₂S₂O₃·5H₂O的过冷度降

低至 1.26 °C,降幅超过 91%,经过 50 次熔融-凝固循环之后还维持较好的热性能,为具有低过冷水合盐的开发提供了指导。

2.1.2 多孔黏土矿物

多孔黏土矿物不仅含有通用多孔物质的特征,包括轻质、高比表面积、高孔隙率(80%~90%)、高温下良好的热稳定性和化学稳定性,还因其可直接从天然矿物或工业废料中获得,原料来源广泛且价格低廉,具有显著的经济性和可持续性。与多孔碳材料一致,黏土矿物材料与水合盐 PCMs 复合之后的性能决定于两者之间的相互作用。主要制备方法包括熔融真空浸渍、物理浸渍、熔融插层等。

膨胀珍珠岩价格低廉,其内部呈蜂窝状多孔结构,具备对水合盐的有效吸附和定型功能。Xing 等人^[38]以膨胀珍珠岩为支撑材料,硼砂为成核剂,采用真空浸渍将 SAT 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 共晶水合盐浸入到珍珠岩多孔骨架内,制备了形态稳定的水合盐相变复合物。所制备的复合物相变温度为 28.5 °C,相变焓为 128.1 J/g。硼砂的引入,将共晶水合盐的过冷度从 10.8 °C 降低到 0.7 °C。张敏等人^[39]进一步确认了膨胀珍珠岩对水合盐的形态稳定效果。基于 SAT 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 共晶水合盐与膨胀珍珠岩的复合体系在经历了 60 次冷热交替循环之后,质量损失率仅为 1.6%,证实了该复合材料具有优异的热稳定性,具备重复使用的特征,发挥蓄/放热作用。但是,受限于膨胀珍珠岩的低热导率,复合体系的热导率仅为 0.048 3 W/(m·K)。

硅藻土(DM)多孔结构丰富且孔隙率高,具有良好的化学稳定性和耐磨、耐热、吸水性、渗透性等性能,其与水合盐复合之后,可有效改善水合盐相变过程中的泄漏问题。如图 4 所示, Yang 等人^[40]通过浸渍法制备的三种形状稳定的复合 PCMs ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{DM}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{DM}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{DM}$) 的过冷度小于或等于 0.6 °C,相变温度为 28.8~57.8 °C,相变焓为 108.7~149.4 J/g。Xie 等人^[41]将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐与多孔 DM 结合,并在其表面涂覆上一层可紫外常温固化的聚氨酯丙烯酸酯。结果显示,共晶盐水合物的相分离得到了改善,其高潜热(102.6 J/g)和低过冷(0.5 °C),使以复合物为基体的面板可有效调节室内温度。Xu 等人^[42]将 SAT-乙酰胺-微米/纳米氧化铝与热处理过的硅藻土复合,发现 400 °C 焙烧的硅藻土具有较大

的表面积和较高的孔隙率,实现了对 PCM 的有效负载。当硅藻土含量为 37.5% 时,复合体系熔融温度为 46.5 °C,相变焓为 162.5 kJ/kg,过冷度低至 0.33 °C,且表现出了良好的形态稳定性和热稳定性。

多孔黏土矿物材料具有良好的化学稳定性和热稳定性,较大的比表面积和独特的多孔结构,且矿物

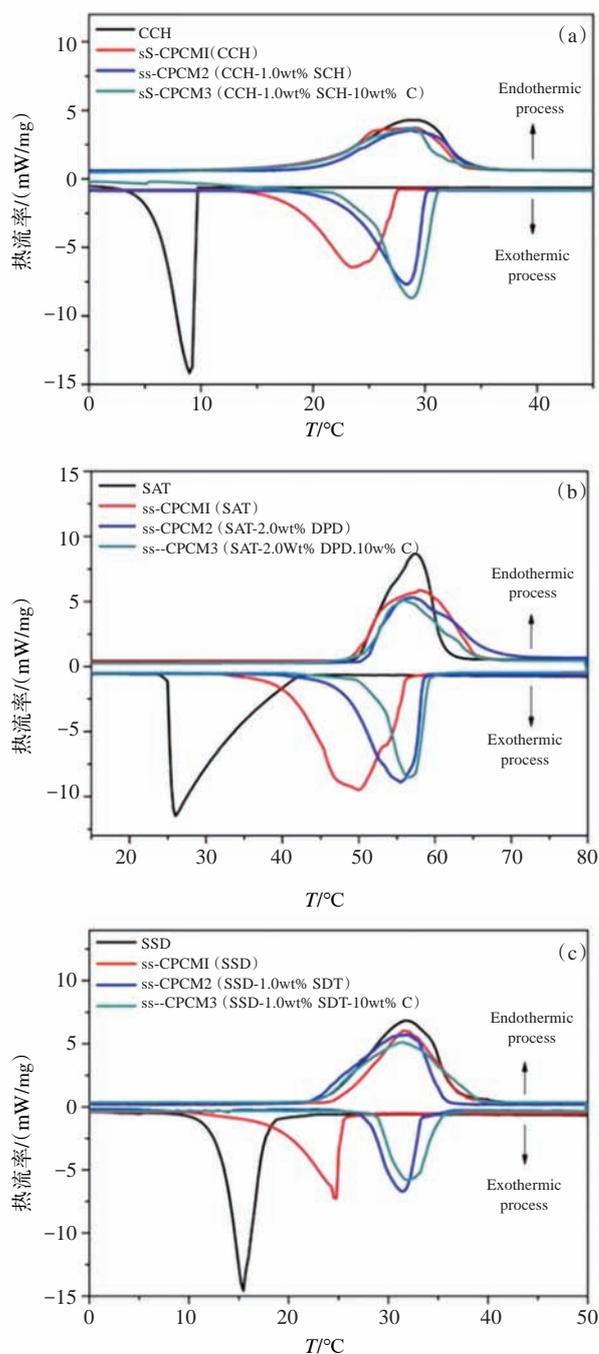


图 4 (a) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、(b) SAT、(c) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 基复合相变材料的 DSC 曲线^[40]

Fig. 4 DSC curves of (a) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) SAT, (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ based phase-change composites^[40]

材料价格便宜、原料易得,与水合盐复合之后的定形复合物与建筑材料具有良好的相容性等优点,适合规模化的生产与应用。然而,与碳基多孔材料相比,其劣势也很明显。此类材料热导率偏低,与水合盐复合之后,水合盐的传热性能被抑制;矿物材料内部多孔结构有限,负载水合盐的含量不高,导致热能储存能力有限;未经改性的矿物材料与水合盐之间的结合力有限。

2.1.3 金属泡沫

金属泡沫是一种比较特殊的多孔介质,相比于其他多孔材料,其内部的金属骨架,可更为有效提高PCMs的热传导速率,是强化水合盐传热的绝佳材料。Xiao等人^[13]通过物理混合工艺制备了由98%的SAT和2%的黄原胶组成的复合PCM材料(SAT/X),SAT/X复合材料结构均匀,相变温度变化不大,其相变潜热为255.5 J/g,经过200次冷热循环后,SAT/X复合材料的潜热仅降低了5.9%。将其与泡沫铜(CF)结合,发现SAT/X/CF的热导率提高到2.10 W/(m·K),比SAT/X的热导率高176%,其理论潜热为197.2 J/g。在添加成核剂后SAT/X/CF的过冷温度降低至2.1 °C。何宇^[43]选择钇稳定氧化锆作为成核剂,金属泡沫铜作为强化传热的基质,研究了两者对于SAT过冷度及其导热性的协同优化效果。结果表明,复合相变材料的导热系数相比于纯SAT提高了5.9~9.4倍,其过冷度仅为1.45~2.85 °C。同时,其体积储能密度高达448.6~473.0 MJ/m³,是水的2.09~2.20倍。复合相变材料在经历20次循环后,过冷度为1.9~3.3 °C,表明该体系具备稳定的相变特性。Mustaffar^[44]提出了一种基于不规则泡沫铝/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的新型散热器,复合水合盐与纯水合盐相比其有效热导率提高了24倍。由于未添加成核剂,复合水合盐在凝固过程中出现了过冷现象,过冷度为10 °C。Li等人^[45]将羧甲基纤维素和十二水合磷酸氢二钠对SAT进行改性,然后使用一系列孔隙率为92.4%~97.3%、孔径为15 mm的铜泡沫作为支撑和导热骨架来封装改性SAT。经过20次冷冻循环后,改性SAT的过冷度从3.78 °C降至2.54 °C,表明使用十二水合磷酸氢二钠作为成核剂和羧甲基纤维素作为增稠剂,可以有效解决纯SAT的相分离和过冷问题。与泡沫铜复合之后,泡沫铜/SAT体系的有效导热系数为纯SAT的11倍,其体积储能密度高达467 mJ/m³,熔化温度在57 °C至58 °C之间,潜热先缓慢下降,然后保持在258 kJ/kg。以上结果证实金属泡沫骨架的

高导热性,可有效提升水合盐的传热效果。

2.1.4 聚合物泡沫

与其他多孔材料相比,聚合物泡沫的导热性能不佳,不利于水合盐的热传导。但是,聚合物泡沫具有质轻、比强度高的优点。而且,聚合物泡沫具有一定的渗透作用,允许水蒸气和封闭孔隙中的盐反应,抑制过饱和条件下盐溶液的损失。因此,聚合物泡沫可提高其热循环稳定性。Purohit和Sistla^[46]将开孔聚氨酯泡沫塑料作为非均相表面,探究 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对聚氨酯泡沫隔热性能的影响。结果显示,因水合盐优异的潜热吸收能力,所选的水合盐/聚氨酯泡沫的隔热性能大大优于纯聚氨酯泡沫。进一步,他们将 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与聚氨酯泡沫复合,研究了聚氨酯泡沫对水合盐相分离的影响^[47]。发现聚氨酯泡沫内部微孔提供的非均匀表面可有效抑制水合盐溶液的结晶和相分离。Shen等人^[32]利用纤维素海绵的3D互连网络空间结构,以及疏水改性后易于吸收和稳定水合盐的特性,采用反相乳液模板法将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ /石蜡浸渍到纤维素海绵上以形成形态稳定的水合盐。所制备的复合体系表现出了优异的热稳定性,在50次热循环之后其储热损失几乎可忽略不计。因此,聚合物泡沫可作为支撑材料,抑制水合盐的相分离,提高其热循环稳定性。不过,受限于聚合物泡沫的低导热,阻碍了聚合物泡沫/水合盐复合体系的热传导,其应用更适用于隔热控温领域。

2.2 微胶囊化

为解决水合盐在相转变过程中出现的相分离和泄漏问题,研究者提出了微胶囊化技术,即将水合盐包覆在致密的壳材当中,与外部环境隔绝,杜绝了水合盐在储热和放热过程中发生流失和相分离,并可实现液态水合盐的固体粉末化,防止其腐蚀周围环境(如图5所示)。而且,微胶囊的内层壳材可作为水合盐的异相成核位点,提高其结晶能力,达到降低水合盐过冷度的目的。另一方面,由于微胶囊直径小、比表面积大,为微胶囊内部水合盐提供了大的传热面积,大大地提高了传热效率,解决水合盐导热率低、热响应慢等不利于应用的难题,使水合盐能更有效、更广泛地应用于蓄能、温控和传热系统。因此,水合盐微胶囊化的研究在近几年逐渐被重视。

Dong等人^[48]通过调整乳化剂和引发剂的比例,得到了以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为芯材、甲基丙烯酸甲酯为



图5 无机水合盐相变微胶囊储存和释放热量过程

Fig. 5 Heat energy storage and release of inorganic hydrated salt-based phase-change microcapsules

壳材的相变微胶囊。在最佳核壳比下,微胶囊粒径分布均匀,相变焓为 174.8 J/g 。Huo 等人^[49]以乙基纤维素/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯为复合壳材,在室温下经凝聚法制备了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为复合芯材的相变微胶囊。当核壳质量比为 3:1 时,微胶囊的相变温度为 $29.3 \text{ }^\circ\text{C}$,相变焓为 178.36 J/g 。Graham 等人^[50]以 2-氰基丙烯酸乙酯 (PECA) 为单体,通过超声减少表面活性剂用量,经原位微乳聚合,成功将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 纳米胶囊的尺寸控制在 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 范围内。进一步,他们将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 共同封装在 PECA 纳米胶囊中^[51],发现封装两种或多种水合盐可在维持高相变焓的基础上,有效降低水合盐的相变温度。

除了使用高分子聚合物实现对水合盐的封装,还可以选择具有高导热的无机材料为壳材包覆水合盐。无机材料具有聚合物无法比拟的高强度、难燃性、高热稳定性、材质致密性高等特征,胶囊壁对水合盐的保护效果也更好。不过,相对于有机壁材,无机物形成致密壳材的过程难以调控。因此,目前基于无机壁材水合盐相变微胶囊的研究报道有限,大多数研究集中在以 SiO_2 为壁材的合成技术领域。如 Liu 等人^[7]通过界面聚合与溶胶-凝胶工艺制备以 SiO_2 为壳、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为芯的相变微胶囊,系统地研究了反应条件对微胶囊形貌和封装效率的影响。在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下经 8 h 制备的核壳质量比为 4:1 的微胶囊包覆率最高,为 75.3%,熔融焓为 177.0 J/g ,热导率为 $0.5004 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。Zhang 等人^[52]通过反胶束和乳液聚合法,以四乙氧基硅烷和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷为 SiO_2 前驱体,成功封装了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 用于热能存储。包覆之后微胶囊的熔融和结晶温度分别为 $33.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $6.0 \text{ }^\circ\text{C}$,相变焓和结晶焓为 125.6 kJ/kg 和 74.0 kJ/kg 。水合盐经包覆之后,被限制在微纳米空间内,其相变过程受到了一定限制,导致相变温度出

现了一定程度的降低^[53]。为了减小水合盐的过冷,一方面可通过向壳材添加磁性或晶型促进剂,促进芯材的结晶过程;另一方面,确保壳材具有一定的亲水性,利用壳材与水合盐之间的相互作用诱导水合盐的相变路径和晶体结构,有利于相变微胶囊释放更多的潜热^[54]。

3 应用

3.1 太阳能储存

太阳能作为一种清洁能源,可有效减缓环境污染和能源危机。过去几十年,太阳能光伏产业发展迅速,但是其光电转换效率相对较低,对太阳能的利用率不高,辐射到地球上的太阳光大部分以热能形式被耗散掉。将水合盐与太阳能收集器相结合,可有效储存和利用太阳能,弥补太阳能不连续和不稳定的缺陷,实现水合盐在太阳能光热储存、光伏发电和海水淡化中的应用。例如,Shao 等人^[55]将透明超疏水材料硅胶涂覆在氯化镁六水合物/三聚氰胺海绵/氧化石墨烯复合材料上,提高复合材料的力学性能,其光热转化效率为 91.21%,过冷度仅为 $0.8 \sim 1.6 \text{ }^\circ\text{C}$,储能密度可达 143.2 J/g 。罗建文等人^[56]直接将钾明矾/ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 混合物加入到太阳能空气集热-干燥装置中,证实水合盐可有效实现太阳能的储存和调节温度。另一方面,水合盐与光热材料相结合,可实现对太阳能的有效储存和释放。Xi 等人^[57]通过水热反应,经冷冻干燥制备了以魔芋葡甘露聚糖 (KGM) 为支撑材料的超亲水还原氧化石墨烯气凝胶,并实现了与 SAT 的有效复合。在 1 个太阳光强照射下,制备的 SAT/KGM/改性氧化石墨烯复合物实现了高光热转换(效率为 86.3%)。Liu 等人^[58]也通过水热/冷冻干燥工艺,以西瓜皮为原料,制备了一种层状堆叠的生物物质气凝胶 (BDCSs),并以羧甲基纤维素 (CMC) 为增稠剂,与 SAT 复合,得到了一种具有良好光热吸收和转换的生物物质相变复合物 SAT/CMC/BDCSs。如图 6 所示,与纯 SAT 相比, SAT/CMC/BDCSs 的光热转换效率增加了 53.6%。

太阳能光伏板 (PV) 的最佳发电温度为 $25 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$,水合盐具有适合光伏板冷却的相变温度范围。当它作为间歇热源的储能载体与光伏板集成时,可有效降低光伏电池的表面温度,使光伏板长期处于最佳温度运行,大大提高了发电效率。Pichandi 等人^[59]通过被动冷却技术,采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 两种水合盐集成在 25 W 多晶硅 PV 组件背面。结果显示, PV-PCM 系统的日直流输出功率比 PV 系统增加了 12.5%。Karthick 等人^[60]使用 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的共晶混合物对铜钢硒

化物光伏组件进行了改性。在 1 天的自然光照下, 无水合盐的光伏板表面的最大温差比有水合盐的光伏面板高 9 °C。相比无水合盐的光伏组件, 平均能量增益为 103.6 wh。

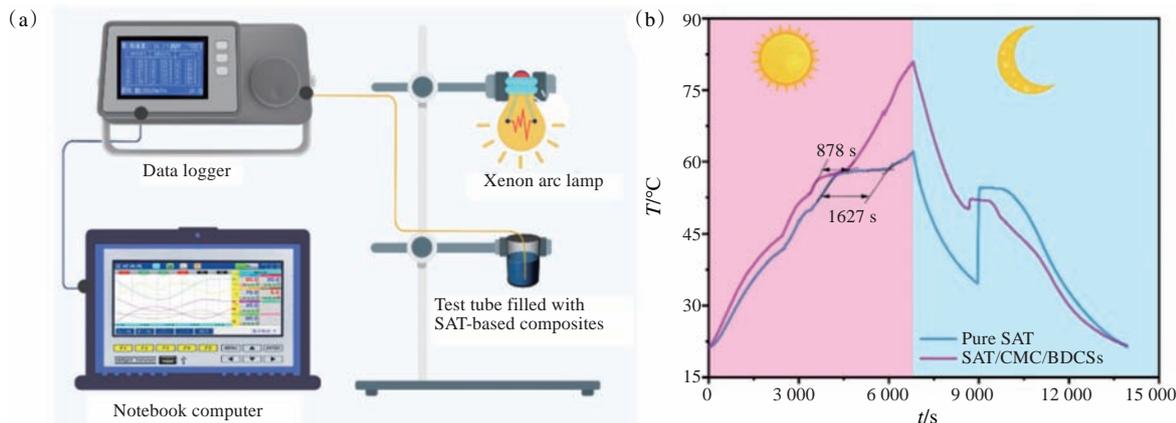


图 6 (a)光热转换测试示意图;(b)纯 SAT 与 SAT/CMC/BDCSs 的温度曲线^[58]

Fig. 6 (a) Schematic setup for the measurement of solar photothermal energy conversion; (b) Temperature evolution curves of pure SAT and SAT/CMC/BDCSs composite obtained from the measurement of solar photothermal energy conversion^[58]

水合盐除了用于太阳能光热储存和光伏发电外,还能用于海水淡化。如图 7 所示, Maryam 等人把由水合盐、水和添加剂组成的商业级 PCM 装载于具有集热功能的装置底部^[61]。当阳光充足时(图 7a), 部分太阳光热直接用于海水蒸发, 剩余太阳光热以潜热形式储存; 在光照不足时, 储存的热量被释放用于持续性的海水蒸发。图 7b 所示, 为三种太阳能蒸发装置每小时蒸发水量的变化。在光照较弱时, 装载有 3 kg 和 6 kg 水合盐的蒸发装置的蒸发水量明显要高于未装载水合盐的蒸发装置的蒸发水量, 且蒸发水量随着水合盐质量增加而增加, 这为无光照条件下可持续性海水蒸发提供了一条思路。

3.2 建筑节能

在众多能源消耗中, 建筑占全球能源消耗的 40%, 而建筑中的供暖、通风和空调等系统占总能耗的 60%, 利用水合盐对室内温度进行调控, 可达到降低能耗的目的。目前, 水合盐实现建筑控温可分为三类^[62]: 第一类是直接将水合盐与建筑材料混合; 第二类是将水合盐作为独立控温部件安装在建筑围护结构中; 第三种是将水合盐应用于空调系统。鲍玲玲等人^[63]制备了一种 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合水合盐用于室内温度调控。结果显示, 晴天时, 复合水合盐使室内最高温度降低 1.6 ~ 3.1 °C, 室内最低温度提高 1.7 ~ 2.7 °C。Liu 等人^[64]将水合盐与水泥砂浆混合之后, 发现水合盐赋予水泥砂浆良好的

吸热和放热特性, 能够起到调节室内温度峰值的作用。彭罗文等人^[65]将水合盐/EG 复合材料封装在铝蜂窝板中, 并与发泡陶瓷轻质结构结合搭建成相变房, 其房内温度的波动幅度相比环境温度波动幅度明显减小。

透明水合盐可代替玻璃窗中的空气夹层, 吸收和利用太阳能, 提高建筑内部的热舒适性。Xie 等人^[66]以 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为透明 PCM, 以铯钨青铜(Cs_xWO_3) 纳米颗粒为近红外光吸收剂, 制备了一种新型储热水合盐复合物。随着 Cs_xWO_3 的加入, 水合盐复合物不仅具有较高的潜热和低过冷度, 还具有较高的近红外遮光能力以及良好的热稳定性。Lian 等人^[67]首次以五水合硫代硫酸钠为成核剂对十二水合磷酸氢二钠进行改性, 并在改性体系中加入 EG, 制备了一种形态稳定的复合相变材料 CPCM。获得的 CPCM 具有适用于建筑热管理的相变温度(34.74 °C)、优异的相变焓(184.39 J/g)和极低的过冷度(1.1 °C)。EG 的加入, 大大提高了 CPCM 的形态和循环稳定性。在 200 次循环后, 制备的 CPCM 仍然具有高的相变焓(164.54 J/g)。更重要的是, CPCM 荷载屋顶的使用有效地缓解了室内温度的变化, 提高了室内的热舒适性。Ye 等人^[68]将 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 应用于建筑面板, 发现配备有 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的面板的室内温度波动明显减小。此外, 他们还发现水合盐组装位置对室内温度的调节能力有一定影响。在夜间, 水合盐放置在门内时, 具有更好的温度调节效果。

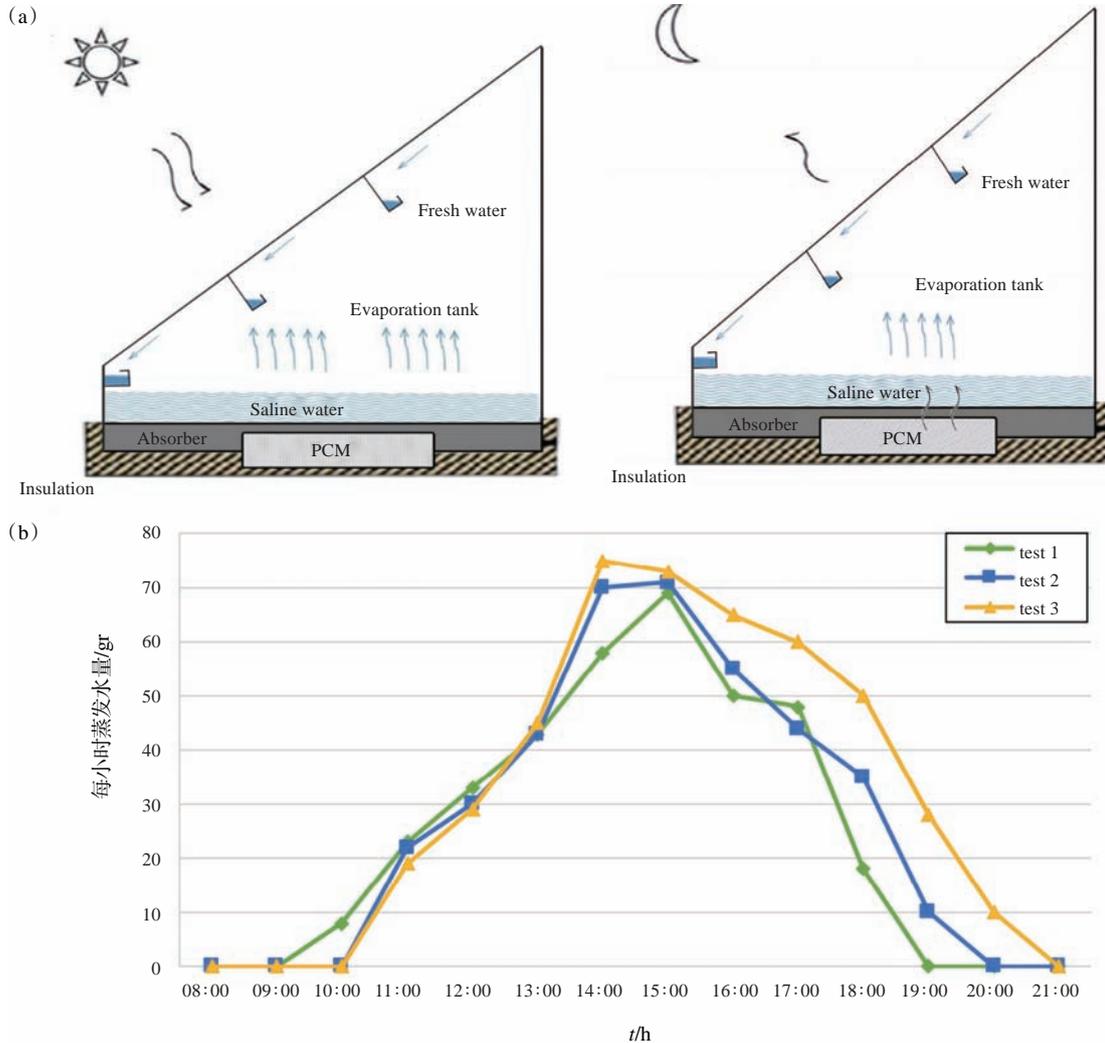


图7 (a)水合盐增强型太阳能静止装置示意图:白天性能和夜间性能;(b)三种试验情况下太阳能蒸馏器每小时淡水生产力的变化^[61]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of a hydrated salt-enhanced solar stationary device: daytime and nighttime performance; (b) Changes in hourly freshwater productivity of solar stills under three test conditions^[61]

3.3 冷能储存

相变储冷技术是一种以PCM为基础的高新技术,指使用物理、化学或机械方法将热能储存在环境温度以下。目前,相变储冷技术已被用于冷链运输、空调制冷等方面。Liu等人^[69]在高吸水性聚合物中负载共晶盐,制备了新型盐水凝胶(BPCMG),以实现向冷链运输的高效冷能存储。结果表明,BPCMG未出现过冷现象,其潜热高达230.62 J/g,导热系数为0.589 W/(m·K),成本效益高达 7.63×10^{-6} \$/J。得益于上述优点,当BPCMG的储冷能量为691 800 J时,水产品 and 生物样品的冷藏时间分别为21.44 h和16.37 h。Li等人^[70]设计了一种CaCl₂·6H₂O为主要原料的相变复合物,用于对新鲜果实的保鲜。结果表

明,因CaCl₂·6H₂O具有较高相变潜热和良好的循环稳定性,能用于冷藏葡萄,延长其保鲜期。

空调与相变蓄冷技术相结合,将低电价时段的电能以冷能的形式储存起来,在高电价时段释放能量,缓解了能源供需不匹配的状况。传统的以冰为蓄冷介质的冷库空调具有蓄能差、相变温度低、体积大等缺点,而水合盐作为一种新型的蓄冷介质有效地解决了这些问题。Zou等人^[71]开发了一种可用于空调系统的CaCl₂·6H₂O复合PCM(潜热:127.2 J/g),其相变温度(11.6 °C)与空调冷却水的温度(5~12 °C)保持一致。在50次冻融循环中,复合PCM的热物理参数基本保持不变,证实其可与空调系统相结合,提高设备的制冷效果。此外,食品和疫苗的安全运输对温度要求很高,水合盐的储冷与冷链运输

设备、空调制冷设备和建筑围护结构相结合,可优化系统的储冷性能,在一定程度上提高能源利用效率,从而减少碳排放。

3.4 其他应用

水合盐除了应用于太阳能储存、建筑节能和储冷外,还应用于纺织品和工业废热回收等领域。如图8所示,Shen等人^[32]制备了一种用于服装温度管理的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ /石蜡复合物(SSPCM)。石蜡充当水合盐的成核剂,促进其结晶。水合盐的结晶温度从 $2.4\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $15.7\text{ }^\circ\text{C}$,其过冷度从 $34.2\text{ }^\circ\text{C}$ 下降到 $19.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。相变潜热为 227.3 J/g ,这一较高的储热密度减少了所需材料的体积,提高了织物的舒适性和柔韧性。从图8可知,水合盐可保持织物温度在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 并维持 $1\ 500\text{ s}$ 。Luo等人^[72]选择十水硫酸钠(SSD)作为储能介质,海藻酸钙和聚丙烯酸钠构成双凝胶网络来锚定SSD,制备了一种具有自愈合特性的无机水合盐凝胶。该凝胶表现出了抑制相分离、消除过冷、高度形状稳定性、高热导率($0.80\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)、高相变焓(147.14 J/g)、高自修复率(94.3%)和高成本效益(储能成本 $2.44 \times 10^{-3}\text{ } \text{¥/J}$)的特性。利用上述优

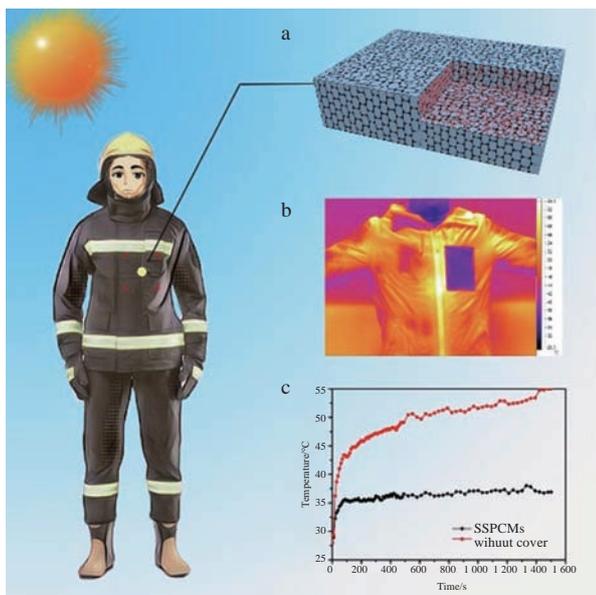


图8 全封闭防护模型服装的温度调节试验;(a)布料内侧SSPCM衬里的3D结构图;(b)穿着温度调节服的人的红外热成像图像;(c)有SSPCM衬里的布料的表面温度与无衬里的布料温度^[32]

Fig. 8 Temperature regulation test of fully enclosed protective model clothing; (a) 3D structure diagram of the SSPCM lining inside the cloth; (b) Infrared thermal imaging image of people wearing temperature regulation clothing; (c) Surface temperature of fabrics with SSPCM lining and unlined fabric temperature^[32]

点,无机水合盐凝胶在静态和动态模式下应用于可穿戴热管理,以满足热舒适性要求。

4 结论与展望

本文详细介绍了水合盐相变储能材料的相变行为、导热性、过冷现象以及相分离等热物理特征;针对水合盐相分离严重、过冷度高、热导率偏低等不足,总结了其性能优化改性的常用策略:与多孔材料复合和微胶囊化。利用多孔材料与水合盐之间的毛细作用、表面张力以及多孔表面与水合盐分子之间的氢键作用,可达到抑制水合盐相转变过程中的相分离目的。其中,多孔碳和金属泡沫的高导热骨架能大大提高水合盐的传热速率并降低过冷;聚合物泡沫表面官能团与水分子的相互作用,可赋予水合盐良好的循环稳定性;多孔黏土价格低、原料易得的优势有利于其与水合盐扩大化应用。微胶囊化技术,将水合盐包覆于致密的壳材当中,与外部环境相隔绝,避免了水合盐在固-液相变过程中的流失和相分离,防止其腐蚀周围环境。通过与多孔材料和致密壳材的复合,实现了水合盐在太阳能储存、建筑节能、储冷、纺织和工业废热回收等领域中的应用。

尽管水合盐类PCM优势明显,经过多年的研究与发展,取得了一定的研究结果,但仍存在一些技术挑战需要在未来的工作中解决。

(1) 与碳基多孔材料和金属泡沫复合是提高水合盐导热性能的有效手段,但其成本较高,有待开发出低成本且高导热性的填料提高水合盐的导热性能。

(2) 多孔材料为开孔结构,水合盐与其复合之后具备一定的热稳定性,然而在经历多次相变之后水合盐会逐渐渗出,需要选取合适的材料对多孔材料/水合盐进行封装,提升其热循环稳定性。

(3) 微胶囊化技术可有效防止水合盐流失、相分离和腐蚀环境,不过其制备条件相对于多孔复合较为复杂,不利于扩大化生产和实际应用,因此优化水合盐微胶囊的制备过程是影响水合盐的发展和多样化应用的核心因素。

参考文献:

- [1] 房满庭,章学来,纪珺,等. 水合盐复合相变材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2019(4): 709-717.
- [2] Li Y, Li C, Lin N, *et al.* Review on tailored phase change behavior of hydrated salt as phase change materials for energy storage [J]. *Materials Today Energy*, 2021, 22: 100866

- [3] Dixit P, Reddy V J, Parvate S, *et al.* Salt hydrate phase change materials: Current state of art and the road ahead[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104360.
- [4] Mehling H, Cabeza L F. Heat and cold storage with PCM [M]. *Heat and cold storage with PCM*, 2008.
- [5] Ma F, Liu L, Ma L, *et al.* Enhanced thermal energy storage performance of hydrous salt phase change material via defective graphene[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 48: 104064.
- [6] Qiu W, Bai Y, Fang Y, *et al.* Preparation and thermal properties of novel inorganic-organic eutectic composite material with high latent heat and thermal conductivity based on aluminum sulfate salt[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105364.
- [7] Liu Z, Chen Z, Yu F. Preparation and characterization of micro-encapsulated phase change materials containing inorganic hydrated salt with silica shell for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 110004.
- [8] Fu W, Zou T, Liang X, *et al.* Preparation and properties of phase change temperature-tuned composite phase change material based on sodium acetate trihydrate-urea/fumed silica for radiant floor heating system [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 162: 114253.
- [9] Munyalo J M, Zhang X, Xu X. Experimental investigation on supercooling, thermal conductivity and stability of nanofluid based composite phase change material [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 17: 47-55.
- [10] Cui H, Wang P, Yang H, *et al.* Enhancing the heat transfer and photothermal conversion of salt hydrate phase change material for efficient solar energy utilization[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 49: 104130.
- [11] Ye L, Xie N, Lan Y, *et al.* Preparation and thermal performance enhancement of sodium thiosulfate pentahydrate-sodium acetate trihydrate /expanded graphite phase change energy storage composites[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104074.
- [12] Sun W, Liang G, Feng F, *et al.* Study on sodium acetate trihydrate-expand graphite-carbon nanotubes composite phase change materials with enhanced thermal conductivity for waste heat recovery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105857.
- [13] Xiao Q, Zhang M, Fan J, *et al.* Thermal conductivity enhancement of hydrated salt phase change materials employing copper foam as the supporting material [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 199: 91-98.
- [14] Zahir M H, Mohamed S A, Saidur R, *et al.* Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon[J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 793-817.
- [15] 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.
- [16] Zhi M, Fan R, Yang X, *et al.* Experimental investigation and phase separation elimination of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mixtures for thermal energy storage[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 153: 110774
- [17] Safari A, Saidur R, Sulaiman F A, *et al.* A review on supercooling of phase change materials in thermal energy storage systems [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 70: 905-919.
- [18] Zhi M, Fan R, Yang X, *et al.* Phase diagram prediction and experimental verification of a binary hydrated salt mixture as phase change thermal storage materials [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 61: 106731.
- [19] 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.
- [20] Yuan K, Shi J, Aftab W, *et al.* Engineering the thermal conductivity of functional phase-change materials for heat energy conversion, storage, and utilization [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30 (8): 1904228.
- [21] Xiao Q, Fan J, Fang Y, *et al.* The shape-stabilized light-to-thermal conversion phase change material based on $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as thermal energy storage media [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 136: 701-707.
- [22] Fu W, Lu Y, Zhang R, *et al.* Developing $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based composite phase change material using glycine as temperature regulator and expanded graphite as supporting material for use in floor radiant heating [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 317: 113932.
- [23] Zhou S, Zhou Y, Ling Z, *et al.* Modification of expanded graphite and its adsorption for hydrated salt to prepare composite PCMs [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 133: 446-451.
- [24] Zou T, Fu W, Liang X, *et al.* Hydrophilic modification of expanded graphite to develop form-stable composite phase change material based on modified $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Energy*, 2020, 190: 116473.
- [25] Wu S, Yan T, Kuai Z, *et al.* Experimental and numerical study of modified expanded graphite/hydrated salt phase change material for solar energy storage [J]. *Solar Energy*, 2020, 205: 474-486.
- [26] Ren S, Li J, Zhang B, *et al.* Preparation of a composite phase change material with high thermal storage capacity using modified expanded graphite as the matrix [J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 121: 108736.
- [27] Xiao Q, Yuan W, Li L, *et al.* Fabrication and characteristics of composite phase change material based on $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 179: 339-345.
- [28] Fu L, Wang Q, Ye R, *et al.* A calcium chloride hexahydrate/expanded perlite composite with good heat storage and insulation properties for building energy conservation. [J]. *Renewable Energy*, 2017, 114: 733-743.
- [29] Rao Z, Xu T, Liu C, *et al.* Experimental study on thermal properties and thermal performance of eutectic hydrated salts/expanded perlite form-stable phase change materials for passive solar energy utilization [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 188: 6-17.
- [30] Xie N, Luo J, Li Z, *et al.* Salt hydrate/expanded vermiculite composite as a form-stable phase change material for building energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 189: 33-42.
- [31] Rao Z, Zhang G, Xu T, *et al.* Experimental study on a novel form-stable phase change materials based on diatomite for solar

- energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 182: 52-60.
- [32] Shen C, Li X, Yang G, *et al.* Shape-stabilized hydrated salt/paraffin composite phase change materials for advanced thermal energy storage and management [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123958.
- [33] 徐子杰, 王燕. 多孔基无机复合相变材料的蓄热特性[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(10): 3171-3179.
- [34] 霍英杰, 同霆, 王凯. 钾明矾/膨胀石墨定形复合相变材料储热性能研究[J]. *上海电力大学学报*, 2022, 05(7): 2096-8299.
- [35] Xin Y, Nian H, Li X, *et al.* Construction of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ eutectic hydrated salt/ NiCo_2O_4 -expanded graphite multidimensional phase change material [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104781.
- [36] Yuan K, Chen Q, Ishengoma J R, *et al.* An orthogonal investigation in pore size effect of EG on thermal properties and crystallinity of $\text{EG}/\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ composite [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 248: 111980.
- [37] 戴远哲. 碳基复合无机水合盐相变材料的制备及热性能研究[D]. 常州: 常州大学, 2021.
- [38] Xing D, Dong C, Li Z, *et al.* Preparation and characterization of sodium sulfate decahydrate-sodium acetate trihydrate shape-stabilized phase change materials [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(9): 4947-4956.
- [39] 张敏. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /膨胀珍珠岩复合相变储热材料的制备及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.
- [40] Yang Z, Yang Z, Li J, *et al.* Design of diatomite-based hydrated salt composites with low supercooling degree and enhanced heat transfer for thermal energy storage [J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(13): 7058-7074.
- [41] Xie N, Niu J, Zhong Y, *et al.* Development of polyurethane acrylate coated salt hydrate/diatomite form-stable phase change material with enhanced thermal stability for building energy storage [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 259: 119714.
- [42] Xu T, Wu F, Zou T, *et al.* Development of diatomite-based shape-stabilized composite phase change material for use in floor radiant heating [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 348: 118372.
- [43] 何宇. 三水醋酸钠过冷度及传热性能同步优化研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- [44] Mustaffar A, Reay D, Harvey A. The melting of salt hydrate phase change material in an irregular metal foam for the application of traction transient cooling [J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2018, 5: 454-465.
- [45] Li T, Wu D, He F, *et al.* Experimental investigation on copper foam/hydrated salt composite phase change material for thermal energy storage [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 115: 148-157.
- [46] Purohit B K, Sistla V S. Crystallization of inorganic salt hydrates in polymeric foam for thermal energy storage application [J]. *Journal of Energy Storage*, 2017, 12: 196-201.
- [47] Purohit B K, Sistla V S. Studies on solution crystallization of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ embedded in porous polyurethane foam for thermal energy storage application [J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 668: 9-18.
- [48] Dong X, Mao J, Geng S, *et al.* Microencapsulation of sodium sulfate decahydrate composite phase-change energy storage materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 147(14): 7709-7718.
- [49] Huo X, Xie D, Zhao Z, *et al.* Novel method for microencapsulation of eutectic hydrated salt as a phase change material for thermal energy storage [J]. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2022, 17: 760-767.
- [50] Graham M, Shchukina E, De Castro P F, *et al.* Nanocapsules containing salt hydrate phase change materials for thermal energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 16906-16912.
- [51] Graham M, Coca-Clemente J A, Shchukina E, *et al.* Nanoencapsulated crystallohydrate mixtures for advanced thermal energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(26): 13683-13691.
- [52] Zhang Z, Lian Y, Xu X, *et al.* Synthesis and characterization of microencapsulated sodium sulfate decahydrate as phase change energy storage materials [J]. *Applied Energy*, 2019, 255: 113830.
- [53] Liu C, Wang C, Li Y, *et al.* Preparation and characterization of sodium thiosulfate pentahydrate/silica microencapsulated phase change material for thermal energy storage [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(12): 7238-7249.
- [54] Shchukina E M, Graham M, Zheng Z, *et al.* Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(11): 4156-4175.
- [55] Shao F, Wang L, Luo R, *et al.* Optimized on melamine sponges for highly stable and efficient hydrated salt-based solar thermal energy storage [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34: 1268.
- [56] 罗建文. MgSO_4 - Na_2SO_4 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ - Na_2SO_4 水合盐相变储热材料优化及在太阳能蓄热器中的应用[D]. 西安: 西北大学, 2018.
- [57] Xi S, Wang L, Xie H, *et al.* Superhydrophilic modified elastomeric RGO aerogel based hydrated salt phase change materials for effective solar thermal conversion and storage [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 3843-3851.
- [58] Liu H, Zheng Z, Qian Z, *et al.* Lamellar-structured phase change composites based on biomass-derived carbonaceous sheets and sodium acetate trihydrate for high-efficient solar photothermal energy harvest [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 229(15): 111140.
- [59] Pichandi R, Murugavel Kulandaivelu K, Alagar K, *et al.* Performance enhancement of photovoltaic module by integrating eutectic inorganic phase change material [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2020, 1-18.
- [60] Karthick A, Ramanan P, Ghosh A, *et al.* Performance enhancement of copper indium diselenide photovoltaic module using inorganic phase change material [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2020, 15(5): 2480.
- [61] Jahanpanah M, Sadatinejad S J, Kasaeian A, *et al.* Experimental

- investigation of the effects of low-temperature phase change material on single-slope solar still [J]. *Desalination*, 2021, 499: 114799.
- [62] 肖力光,王敬维. 无机水合盐相变材料在建筑节能领域的应用[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(9): 226–229.
- [63] 鲍玲玲,侯倩倩,王凯峰,等. 日光温室用无机复合相变材料的制备及应用研究[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(7): 61–69.
- [64] Liu Y, Xie M, Gao X, *et al.* Experimental exploration of incorporating form-stable hydrate salt phase change materials into cement mortar for thermal energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 140: 112–119.
- [65] 彭罗文,次恩达,陈威威. 发泡陶瓷装配式轻质结构相变房的搭建及内环境研究[J]. *新型建筑材料*, 2021, 48(7): 1–5.
- [66] Xie N, Niu J, Wu T, *et al.* Fabrication and characterization of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ composite phase change material in the presence of CsxWO_3 nanoparticles[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 110034.
- [67] Lian P, Yan R, Wu Z, *et al.* Thermal performance of novel form-stable disodium hydrogen phosphate dodecahydrate-based composite phase change materials for building thermal energy storage[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6: 74.
- [68] Ye R, Zhang C, Sun W, *et al.* Novel wall panels containing $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /expanded graphite composites with different phase change temperatures for building energy savings[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 176: 407–417.
- [69] Liu K, He Z, Lin P, *et al.* Highly-efficient cold energy storage enabled by brine phase change material gels towards smart cold chain logistics[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104828.
- [70] Li C, Li M, Li Y. Tailored calcium chloride hexahydrate as a composite phase change material for cold storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 105798.
- [71] Zou T, Fu W, Liang X, *et al.* Preparation and performance of modified calcium chloride hexahydrate composite phase change material for air-conditioning cold storage[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, 95: 175–181.
- [72] Luo Y, Yu W, Qiao J, *et al.* Self-healing inorganic hydrated salt gels for personal thermal management in the static and dynamic modes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135632.

Inorganic Hydrated Salt Phase-Change Materials: Property Optimization and Applications

ZHANG Hongyu¹, QIAN Zhiqiang², LIU Jianxin³, LIU Huan^{1*}, WANG Xiaodong^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China*; 2. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*; 3. *Xinxing Cathay International Group, Beijing, 100022, China*)

Abstract: Inorganic hydrated salt phase-change energy storage materials have attracted widespread attention due to their distinguished advantages, including high energy storage density, non-toxicity, and low cost. The studies on inorganic hydrated salts are expected to improve the efficiency of renewable energy utilization and alleviate the energy crisis. However, inorganic hydrated salts exhibit inherent defects, such as severe phase separation, high supercooling, and low thermal conductivity, which hinder their applications. This paper discusses the thermophysical properties of inorganic hydrated salts, including phase change behaviors, thermal conductivity, subcooling phenomenon, and phase separation. The two strategies for property optimization, including composite with porous materials and microencapsulation technology, have been summarized given the defects of inorganic hydrated salts. The practical applications of inorganic hydrated salts in solar-thermal energy storage, solar photoelectric conversion, building energy saving, and cold energy storage have also been presented.

Key words: Inorganic hydrated salts; Phase-change materials; Thermal energy storage; Composites