

储热储冷多场景应用专刊



二水合硫酸钙多孔复合热化学储热材料的制备及热性能研究

杨 光, 牟 飞, 李元元, 程晓敏

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 二水合硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)作为磷石膏的主要成分, 具有储热密度高、成本低廉、来源广泛等优势, 其脱水/水合可逆反应可实现中温领域热能的高效存储与释放, 在太阳能中温集热、工业余热回收等场景中具有巨大应用潜力。但该材料具有固有热导率低、循环过程中易团聚和板结的缺陷, 严重制约了其传热传质与长期服役稳定性, 成为其工程化应用的核心难题。为解决上述问题, 本研究以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为储热基体, 通过功能组分协同改性与多孔结构复合策略, 开展了热化学储热材料的制备与性能优化研究。具体采用溶液合成法制备高纯度 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末, 添加质量分数为 3% 的膨胀石墨(EG)作为导热增强相、5% 的纳米二氧化硅(SiO_2)作为团聚抑制剂, 经球磨工艺制备 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/3\text{EG}/5\text{SiO}_2$ 储热基质(HSM), 再通过真空浸渍法将储热基质与多孔泡沫铜(CF)复合, 构建 CF@HSM 多孔复合热化学储热材料。借助扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)、激光导热仪等表征手段, 系统分析材料的微观形貌、晶体结构、化学相容性、热性能及循环稳定性。结果表明, 膨胀石墨的高导热特性使 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热导率从 $0.577 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提升至 $0.797 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 提升幅度达 38.1%; 纳米二氧化硅通过分散颗粒、抑制晶界迁移, 显著改善了材料循环后的团聚现象; 泡沫铜的多孔结构与高导热性进一步优化了传热传质路径, 使复合后材料热导率提升至 $1.509 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 较纯 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 提高 161.5%。该复合材料焓值达 359 J/g 、封装率为 70.4%、反应温度区间为 $120 \sim 160^\circ\text{C}$, 与太阳能中温集热条件高度适配; 经 80 次水合/脱水循环后, 储热密度仍保持在 92.3%, 晶体结构与化学相容性未发生明显变化, 循环稳定性优异。本研究通过多孔结构与功能组分改性的协同设计, 有效破解了水合盐热化学储热体系热导率低、易团聚的关键技术难题, 为水合盐类储热材料的性能优化提供了兼具科学性与实用性的新策略, 同时为磷石膏资源化利用开辟了高附加值应用路径, 对推动中温热化学储热技术的工程化应用具有重要参考价值。

关键词: 二水合硫酸钙; 热化学储热; 热导率; 循环稳定性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1010

中图分类号: TB 34; TB 33; TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 03-735-12

Preparation and thermal performance of porous composite thermochemical heat storage materials of calcium sulfate dihydrate

YANG Guang, MU Fei, LI Yuanyuan, CHENG Xiaomin

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: Calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), the main component of phosphogypsum, exhibits significant potential for medium-temperature thermal energy storage because of its

收稿日期: 2025-11-10; 修改稿日期: 2025-12-07。

基金项目: 湖北省揭榜科技项目 (2024BEB012, 2024BEB022)。

第一作者: 杨光 (2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向为热化学储热, E-mail: 316822776@qq.com; 通信作者: 李元元, 副教授, 研究方向为热管理, E-mail: 10426@whut.edu.cn。

引用本文: 杨光, 牟飞, 李元元, 等. 二水合硫酸钙多孔复合热化学储热材料的制备及热性能研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(3): 735-746.

Citation: YANG Guang, MU Fei, LI Yuanyuan, et al. Preparation and thermal performance of porous composite thermochemical heat storage materials of calcium sulfate dihydrate[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(3): 735-746.

high heat storage density, low cost, and wide availability. Its reversible dehydration-hydration reaction enables efficient thermal energy storage and release, making it suitable for applications such as medium-temperature solar heat collection and industrial waste heat recovery. However, inherent limitations, including low thermal conductivity and severe agglomeration during cycling, restrict heat and mass transfer efficiency and long-term operational stability, thereby hindering engineering applications. To address these challenges, this study focuses on the preparation and performance optimization of thermochemical heat storage materials through synergistic modification using functional additives and a composite porous structure. High-purity $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powder was synthesized via a solution method. Subsequently, 3% expanded graphite was introduced as a thermal conductivity enhancer and 5% nano-silica (SiO_2) as an agglomeration inhibitor, followed by ball milling to obtain a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 3\text{EG} / 5\text{SiO}_2$ heat storage matrix. A porous composite thermochemical heat storage material was then fabricated by vacuum impregnation of the matrix into porous copper foam. The microstructure, crystal structure, chemical compatibility, thermal performance, and cyclic stability were systematically characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, and a laser thermal conductivity tester. The results show that the incorporation of expanded graphite increases the thermal conductivity of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from 0.577 W/(m·K) to 0.797 W/(m·K), corresponding to an improvement of 27.6%. Nano- SiO_2 effectively suppresses particle agglomeration after cycling by enhancing particle dispersion and inhibiting grain boundary migration. The porous structure and high thermal conductivity of copper foam further improve heat and mass transfer pathways, resulting in a thermal conductivity of 1.509 W/(m·K), which is 161.5% higher than that of pure $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The composite material exhibits a reaction enthalpy of 359 J/g, a packaging efficiency of 70.4%, and an operating temperature range of 120—160°C, which is well matched with medium-temperature solar thermal systems. After 80 hydration-dehydration cycles, the heat storage density remains at 92.3%, with no significant changes in crystal structure or chemical compatibility, demonstrating excellent cyclic stability. Through the synergistic design of porous support and functional modification, this study effectively addresses the key challenges of low thermal conductivity and agglomeration in hydrated salt thermochemical heat storage systems, providing a practical strategy for performance enhancement and high-value utilization of phosphogypsum resources.

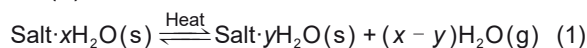
Keywords: calcium sulfate dihydrate; thermochemical thermal storage; thermal conductivity; cycling stability

当前,世界上使用的能源仍以煤、石油、天然气等传统化石燃料为主^[1],然而化石燃料的过度使用导致严重的环境问题和能源危机。能源的清洁转换利用是缓解日益严重的环境问题和能源危机的重要途径^[2]。其中,可再生能源应用的最大挑战是供需之间时间和空间的不匹配问题,而热能存储技术(thermal energy storage, TES)可将暂时可用的能量转化为长期可用的能量,不仅可以实现成本密集

型能源生产的调峰,而且可以回收加热过程中的废热和余热,减少污染物排放和热量消耗^[3-4]。热能储存技术主要分为显热储热^[5]、潜热储热^[6]和热化学储热3种。在众多储热方式中,基于水合盐的气/固化学吸附式热化学储能(thermochemical energy storage, TCES)体系具有相对较低的工作温度(200°C以下)且能量密度高(可达显热储热的7~9倍),储热过程中使用水蒸气作为气体反应物,具

有无污染、成本低和安全的特点,在可再生能源利用(如太阳能存储)、低品位余热回收和设备热管理等领域具有广阔的应用前景^[7-8]。

水合盐中的水分子主要分为两种,即吸附水和结晶水,前者主要通过物理吸附结合在水合盐的表面,可通过简单加热去除,后者以离子-偶极相互作用或氢键的方式分布排列在盐的晶格中,结合过程通常伴随较多的热量释放。水合盐热化学储热是基于晶体结构中水与盐之间键的断裂与复合来实现能量储存与释放的^[9],水合盐的可逆气/固反应可描述为式(1)^[10]。



在储热阶段,水合盐通过低级热能(如太阳能和工业余热)等,开始进行脱水过程,形成少水或无水合盐,同时吸收热量,将热能转化为化学能实

现长期储存,以此解决供需之间空间不匹配的问题^[11-12]。在需要热量时,通过向储热材料中输入水蒸气,进行脱水过程的逆反应,水合盐在重新与水结合的同时放出热量,实现热能的释放。水合盐热化学储热材料在储存低品位热能方面表现出优异的性能,主要包括其具有高储热密度、合适的转化温度,并且其以水蒸气作为反应物,比较安全。目前,研究较多的水合盐体系包括 $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ 等。几种常见水合盐的标准摩尔反应焓变和循环稳定性等参数如表 1 所示^[13]。可以看出,水合盐热化学储热具有高储热密度、低价格、安全等优点。但水合盐作为热化学储热材料存在易潮解团聚、传热能力差、反应速率低、循环性能差等缺点^[14-16]。

表 1 几种常见水合盐的标准反应焓变、循环稳定性和储热密度等参数

Table 1 Several common hydrated salts' standard reaction enthalpy changes, cycle stability and heat storage density and other parameters

水合盐	标准摩尔反应焓变 $\Delta H/(\text{J/g})$	放热温度/ $^{\circ}\text{C}$	储热温度/ $^{\circ}\text{C}$	循环稳定性	储热密度/ (kWh/m^3)	成本/(元/kg)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	335.7	35	200	7 次	578	0.4
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	277	80	180	20 次	353	0.1
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	255	30	130	30 次	486	0.18
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	148	35	80	4 次	675	0.65
$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	337	35	80	10 次	513	24

在现代工业生产中,磷酸广泛应用于农业、化工、食品、医药等领域。在湿法磷酸工艺生产过程中,磷矿酸解过程会产生大量的磷石膏(PG),平均每生产 1 t 的磷酸,会产生 4.5~5.5 t 的 PG,作为常见的工业固体废料,国内 PG 呈现出排放量高和利用率低的问题。常见的 PG 处理方式为堆积、用作建筑材料、路基修复以及制备硫酸钙晶须等。目前,PG 的堆积量已达到 8.7×10^8 t,主要分布在云南、贵州、四川和湖北、湖南等地,占全国总量的 82.25%。目前,针对磷石膏的主要处理方法主要有矿井填充,作为石膏建材、水泥缓凝剂,制备硫酸盐类化工产品以及生态修复材料等,如表 2 所示^[17]。二水合硫酸钙作为 PG 的主要成分,具有堆积量大、便宜等优势,并且通过测试得到纯 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的储热量为 548 J/g,这相当可观, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 120~180 $^{\circ}\text{C}$ 完全脱去两个水分子完成储热过程,适用于中温储热领域。因此,本研究决定采用水合盐 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为热化学储热材料。

尽管水合盐热化学储热材料展现出显著储能优势,但其工程化应用仍面临多重难题。首先,传统纯水合盐的固有热导率低[通常低于 1.0 W/(m·K)],导致材料内部存在显著温度梯度,严重制约热量传递效率,如 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热导率为 0.694~0.704 W/(m·K)^[18];其次,其致密结构导致孔隙率与气体渗透率不足(孔隙率普遍 <20%),阻碍水蒸气扩散并引发颗粒团聚,导致传质通道堵塞。此外,部分水合盐在高温脱水环境下易分解,稳定性差^[19]。

针对上述问题,本研究提出采用多孔材料泡沫铜复合的策略,多孔材料具有大比表面积、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,泡沫铜即可实现与水合盐的有效复合^[20]。Huang 等^[21]采用多孔树脂支撑硫酸钙制备热化学储热材料,其中多孔树脂在起到支撑作用的同时,为蒸汽的传输提供了更多的孔隙通道和更大的比表面积,从而使新型多孔支撑热化学储热材料具有良好的耐久性。本研究采用泡沫

铜对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行复合, 其高孔隙率可实现储热基质的均匀负载与定型封装, 既可减少实际应用中粉末扩散导致的管道堵塞问题, 又能借助泡沫铜本身的高导热性初步提升材料传热效率。同时, 通过掺杂改性进一步优化储热性能: 添加质量分数为 3% 的膨胀石墨(EG)作为导热增强相, 以改善水合盐固有的低导热率问题, 且 EG 相较于碳纳米管、氧化石墨烯等导热增强相, 具有成本低廉的经济优势, 更符合工程化应用需求。Kariya 等^[22]的研究也证实, 将 EG 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 复合制备热化学储热材料时, EG 的引入不仅提高了材料的热输出效率, 还显著增强了其循环稳定性, 为本研究中 EG 的选型提供了有力支撑。此外, 添加 5% 亲水性 SiO_2 (纳米级) 作为团聚抑制剂, 可有效分散 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒, 缓解其在多次水合/脱水循环中易团聚、板结的问题, 进而提升材料循环稳定性。Wang 等^[23]通过分子动力学模拟, 揭示了 SiO_2 对 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 热化学体系团聚过程的抑制机制, SiO_2 掺杂通过增加扩散活化能、增强结构稳定性和减小势能变化,

有效抑制了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的团聚现象。Chen 等^[24]采用 SiO_2 掺杂 CaO/CaCO_3 热化学储热体系, 通过提高晶界迁移阻力, 抑制了 CaCO_3 的团聚现象。这使得 CaO 颗粒的团聚延迟, 从而提高了体系循环稳定性。实验结果显示, 在 20 次循环后, 5% SiO_2 掺杂的 CaCO_3 的循环储存转化率(即煅烧生成的 CaO 重新与 CO_2 反应生成 CaCO_3 的碳化转化率)为 18.476%, 而纯 CaCO_3 仅为 14.23%。

综上, 本研究采用低价、高导热性材料 EG 与亲水性 SiO_2 (纳米级) 对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行改性, 以提升热化学储热材料的热导率, 抑制多次使用后水合盐的团聚现象, 同时提高水合盐热化学储热材料的循环稳定性。并采用多孔材料泡沫铜对改性后的 EG/nm $\text{SiO}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行定型封装处理。制备了泡沫铜@EG/nm $\text{SiO}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热化学储热材料, 并采取 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTTR)、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热法(DSC)等现代测试技术手段对其理化性能、热性能进行表征与分析。

表 2 我国磷石膏资源利用主要途径和问题		
Table 2 Main utilization approaches and problems of phosphogypsum resources in China		
利用途径	技术特点	主要问题
矿井填充	添加改性材料增强磷石膏的水稳性和强度, 减弱其酸性, 制备成填充体, 用于井下采空区填充	多数地区尚未出台针对磷石膏矿井填充的专项环保标准、许可流程及配套扶持政策, 导致项目落地审批难、产业推广动力不足, 难以实现大规模应用
石膏建材	二水合硫酸钙煅烧脱水可转化为半水合硫酸钙, 可用来生产粉刷石膏、石膏砂浆、石膏砌块及其他装饰部件等轻质建材	产品市场容量受区域经济发展的影响较大; 同类产品较多, 产品市场开拓难度大, 附加值低; 产品的标准规范滞后, 体系不完善
水泥缓凝剂	磷石膏溶解产生的 SO_4^{4-} 与水泥水化形成的铝酸钙反应生成钙矾石, 附着在水泥熟料颗粒表面, 进而达到缓凝的目的	磷石膏水分和杂质含量较多, 需要预处理; 附加值低
硫酸盐类化工产品	通过溶解-再结晶制备硫酸钙晶须; 用磷石膏与氨水或者 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反应生成硫酸铵, 硫酸铵再与 KCl 反应生成硫酸钾; 高温下用焦炭、黏土等还原 CaSO_4 生成 SO_2 , 制备硫酸	需要高温高压环境, 成本较高
生态修复材料	磷石膏呈酸性, 对盐碱地有一定的改良作用, 磷石膏中含有的 Ca^{2+} 与土壤中游离 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 发生化学反应将土壤中的钠离子置换出来, 生成碳酸钙沉淀、碳酸氢钙和硫酸钠。磷石膏富含硫、磷、钙、硅等营养元素, 可促进作物生长	磷石膏需要预处理, 需要对土壤、作物进行长期监测

1 材料与方 法

1.1 实验材料

无水氯化钙 CaCl_2 (AR, 96%), 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 无水硫酸钠 (Na_2SO_4), 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 多孔泡沫铜, 昆山广嘉源新材料

有限公司; 磷片石墨, 铭润晨悦(青岛)有限公司; 亲水性 SiO_2 (纳米级), 上海麦克林试剂有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 EG、CF 预处理

取一定量的磷片石墨置于坩埚中, 将坩埚置于马弗炉中 900℃ 加热 1 min, 得到本次实验的多孔

蠕虫状膨胀石墨；将购置的泡沫铜加入一定量的无水乙醇中，超声洗涤 30 min，置于真空干燥箱中干燥 24 h，以去除表面杂质，优化孔隙结构。

1.2.2 CaSO₄·2H₂O 制备

为得到高纯度、低分散性的 CaSO₄·2H₂O，采用溶液合成法制备。称取一定质量的无水 CaCl₂ 和无水 NaSO₄，摩尔比为 1：1，分别放入两个烧杯中并加入适量去离子水，在 600 r/min、60℃ 下加热搅拌 30 min，使二者充分溶解。将 NaSO₄ 溶液缓缓加入 CaCl₂ 溶液中，继续在 600 r/min、60℃ 下加热搅拌 30 min。将得到的沉淀经过滤、洗涤、干燥后，得到本次实验所需的 CaSO₄·2H₂O，制备流程如图 1 所示。

1.2.3 EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O 储热基质的制备

称取一定量的 CaSO₄·2H₂O 粉末，并加入质量

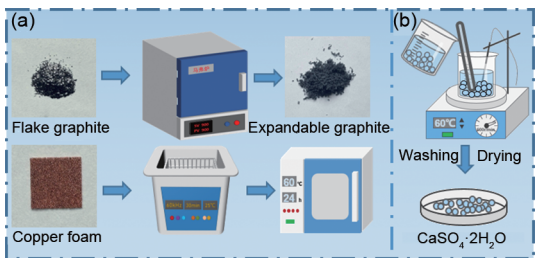


图 1 制备流程图 (a) 材料预处理；(b) CaSO₄·2H₂O 制备
Fig. 1 Preparation flow chart (a) material pretreatment, (b) preparation of CaSO₄·2H₂O

分数为 3% 的膨胀石墨、质量分数为 5% 的 SiO₂，将其加入球磨机中，以 300 r/min 球磨 8 h，得到本次实验所需的 EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O 掺料，命名为储热基质(heat storage material, HSM)。

1.2.4 CF@HSM 热化学储热材料的制备

采用真空浸渍法，取一定量的储热基质于烧杯中，加入少量无水乙醇，使储热基质达到黏稠状态，加入预处理后的泡沫铜，使泡沫铜完全浸于浆状储热基质中，随后将烧杯置于 60℃ 真空干燥箱中真空浸渍 24 h，得到 CF@HSM 热化学储热材料，如图 2 所示。

1.3 测试与表征

本实验所需仪器在表 3 中详细介绍。

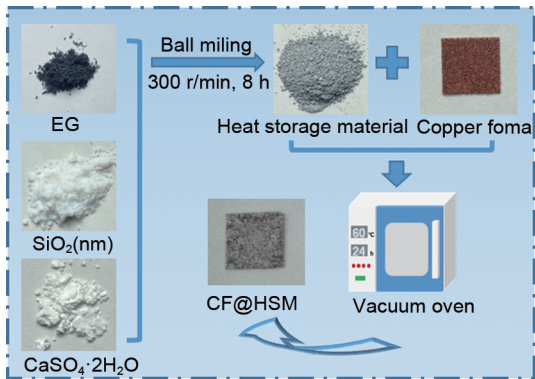


图 2 CF@HSM 制备流程图
Fig. 2 CF@HSM preparation flow chart

表 3 主要仪器设备

Table 3 Main instruments and experimental equipment			
设备名称	型号信息	技术参数	生产公司
磁力搅拌器	DF-101S 型	温控为室温~300℃，转速为 0~3000 r/min	巩义市予华仪器有限责任公司
精密电子天平	JA2003 型	精度为 1 mg，称量范围为 0~200 g	上海恒平科学仪器有限公司
台式真空干燥箱	DZF-6050 型	温控为室温~200℃	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗器	DR-MS60 型		广东德瑞超声波设备有限公司
X 射线衍射仪	D8 Advance 型	扫描范围为 0°~140° 测试温度为室温~1200℃	德国布鲁克公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet 6970X 型	光谱分辨率>0.09 cm ⁻¹	美国赛默飞世尔公司
激光热扩散/热导率测试仪	LMA480 型	测试温度为室温~1000℃	德国耐驰仪器制造有限公司
差示扫描量热仪	NETZSCH4600 型	测试温度为室温~1450℃	德国耐驰仪器制造有限公司

1.3.1 形貌与结构表征

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F)对热化学储热复合材料形貌及微观结构进行表征。观察 CaSO₄·2H₂O、CaSO₄·2H₂O/SiO₂ 在循环后颗粒团聚情况以及泡沫铜对储热基质的吸附情况。

采用激光粒度仪(Mastersizer 2000)对 CaSO₄·

2H₂O、CaSO₄·2H₂O/SiO₂ 循环后的粒径分布进行测试，表征 SiO₂ 对 CaSO₄·2H₂O 的团聚抑制作用。

1.3.2 化学组成与结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance)在 40 kV 电压下，使用铜靶对 5°~85° 内的晶体结构进行了测试，并通过 Jade 软件分析处理数据，从而

对复合储热材料及其化学组成进行了分析。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet 6970X), 在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 内采集了数据, 分析了各组分的化学键组成, 判断是否有新键的断裂与生成, 对样品的化学结构、复合稳定性进行了表征。

1.3.3 热性能表征

采用差示扫描量热仪(DSC, NETZSCH4600), 在温度范围为 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 、升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热条件下, 将 $5\sim 10\text{ mg}$ 样品放置在铝坩埚中, 不进行密封处理, 在氮气作为保护气($50\text{ mL}/\text{min}$)氛围下进行测试, 同时采用比较法测试了样品的比热容数据, 标样使用的是天然蓝宝石。将样品压成直径为 12.5 mm 、厚度为 3 mm 左右的圆片结构, 采用激光热扩散/热导率测试仪(LMA480)进行热扩散系数的测量。根据样品体积和质量计算出样品的平均密度, 通过式(2)计算样品的热导率。

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (2)$$

式中, ρ 为样品密度; c_p 为样品比热容; α 为样品热扩散系数; λ 为样品热导率。

1.3.4 反应性能表征

采用 DSC 进行反应性能测试, 在 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 内以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升降温速率进行测试。保护气采用氮气, 流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$; 降温过程中液氮流速为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。对反应转化率函数进行一阶微分计算, 得到反应速率函数。

1.3.5 水合能力循环稳定性表征

采用 DSC 在 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 内以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升降温速率进行测试。保护气采用氮气, 流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。脱水反应焓值通过 DSC 测试得到, 水合过程则将脱水后材料放置在水浴锅水蒸气环境中进行 20 min 水合, 通过反复测量水合后脱水反应的焓值, 间接得出水合能力。

使用同步热分析仪精确测量 CF@HSM 在热化学反应中温度由 50°C 上升至 250°C 过程中的质量变化和反应速率变化, 升温速率设定为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 所获得的数据用来分析样品热稳定性。

2 结果与分析

2.1 泡沫铜@EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O 热化学储热材料结构与形貌

CaSO₄·2H₂O 作为水合盐热化学储热材料, 在

多次水合/脱水后会产生颗粒团聚现象, 影响热质传递。通过 SEM 对多孔复合热化学储热材料的微观形貌进行表征, 图 3(a)为 CaSO₄·2H₂O 形貌, 呈现为微米尺寸的棒状; 图 3(b)为 CaSO₄·2H₂O 经过 20 次水合/脱水后的形貌; 图 3(c)为添加质量分数为 5% 的 SiO₂ 后 CaSO₄·2H₂O 经 20 次水合/脱水后的微观形貌, 团聚现象得到了明显的改善; 图 3(d)为添加 3%EG 与 5%SiO₂ 经 20 次水合/脱水后的形貌图。图 4(a)、(b)为泡沫铜吸附 CaSO₄·2H₂O 的俯视图及截面图, 图 4(c)、(d)为泡沫铜吸附储热基质的俯视图及截面图, 可以看到孔隙填充均匀, 复合情况较好, 实现了对 CaSO₄·2H₂O 的良好分散, 使 CaSO₄·2H₂O 的团聚、板结现象得到缓解。同时, 通过图 5、图 6 的元素分布分析发现, CaSO₄·2H₂O、SiO₂、EG 等组分间混合均匀, 与泡沫铜复合后仍然均匀性良好。

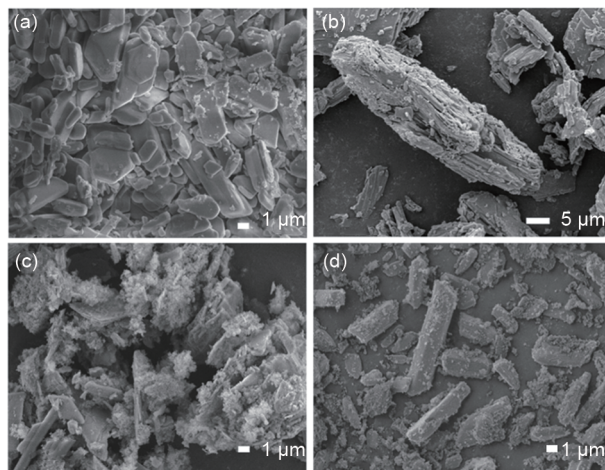


图 3 多孔复合热化学储热材料微观形貌 (a) CaSO₄·2H₂O 形貌; (b) CaSO₄·2H₂O 20 次水合/脱水后形貌; (c) 添加 SiO₂ 后 CaSO₄·2H₂O 经 20 次水合/脱水后形貌; (d) 添加 SiO₂ 与 EG 后 CaSO₄·2H₂O 经 20 次水合/脱水后形貌

Fig. 3 Microscopic morphology of porous composite thermochemical heat storage materials

(a) morphology of CaSO₄·2H₂O, (b) the morphology of CaSO₄·2H₂O after 20 times of hydration/dehydration, (c) the morphology of CaSO₄·2H₂O after 20 times of hydration/dehydration after the addition of SiO₂, (d) the morphology of CaSO₄·2H₂O after 20 times hydration/dehydration after adding SiO₂ and EG

2.2 泡沫铜@EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O 热化学储热材料化学结构及成分

为检测复合后各物相之间化学相容性, 采用 XRD、FTIR 对 CF@HSM 进行表征。通过 XRD 对

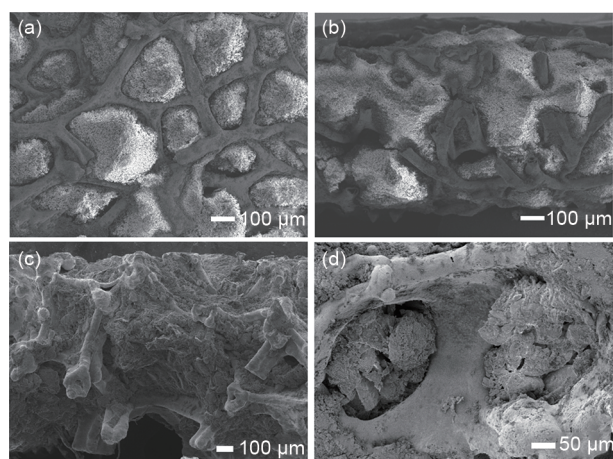


图4 泡沫铜吸附情况 (a) 泡沫铜吸附 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 俯视图; (b) 泡沫铜吸附 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 截面图; (c) 泡沫铜吸附储热基质俯视图; (d) 泡沫铜吸附储热基质截面图

Fig. 4 Adsorption of foam copper (a) top view of CF adsorbing $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) cross-sectional view of CF adsorbing $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) top view of CF adsorbing HSM, (d) cross-sectional view of CF adsorbing HSM

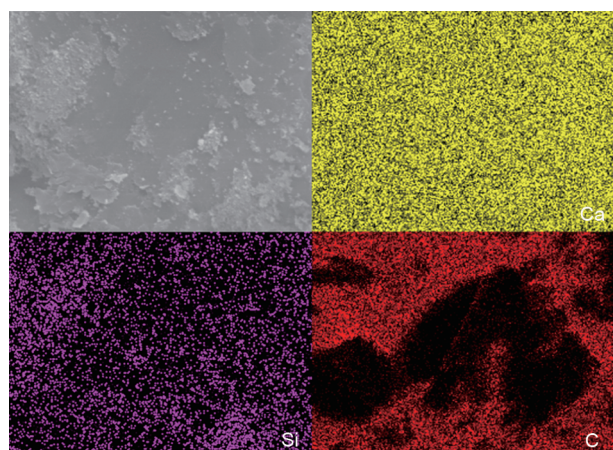


图5 储热基质元素分布图

Fig. 5 Element distribution map of heat storage matrix

CF@HSM 的组成进行测试, 并通过 Jade 进行分析。如图7所示, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰出现在 $2\theta = 11.6^\circ$ 、 20.7° 、 23.3° 处对应晶面 (020)、(040)、 $(\bar{1}21)$ 、 $(\bar{1}41)$, 与文献 [25] 中 11.66° 、 20.77° 、 23.4° 基本一致, EG 的衍射峰出现在 26.2° 处, 对应 (002) 晶面, 泡沫铜的衍射峰出现在 $2\theta = 43.4^\circ$ 、 50.1° 、 74.2° 处, 对应 (111)、(200)、(220) 晶面^[26], 非晶态 SiO_2 在 $20^\circ \sim 28^\circ$ 内呈现宽化弥散馒头峰, 无尖锐衍射峰^[27], 并且在 HSM 以及 CF@HSM 中可以看到包括 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、EG、纳米铜在内的特征衍射峰, 并且结合 SEM 图可以发现, 在复合后

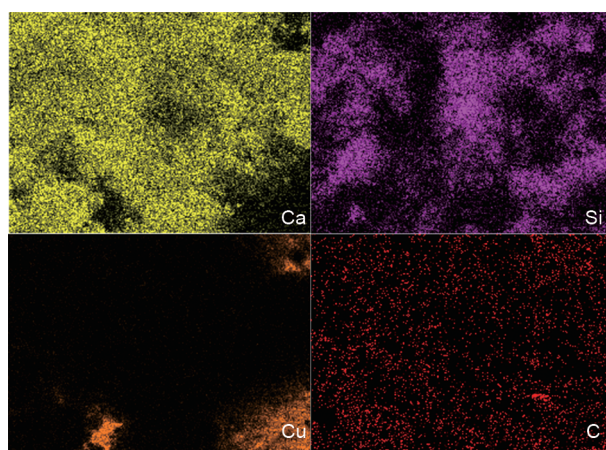


图6 泡沫铜@储热基质元素分布图

Fig. 6 Foam copper@thermal storage matrix element distribution map

SiO_2 仍然存在完整结构, 说明 CF@HSM 中各物质以物理结合的方式结合在一起, 并不参与反应。

通过 FTIR 测试进一步探究了 CF@HSM 样品的化学组成和结构, 表征结果如图8所示。二水合硫酸钙晶体结构中包含两个结晶水, 在红外光谱中分别对应 3540 cm^{-1} 处的 $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ 不对称伸缩振动峰、 3401 cm^{-1} 处的 $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ 对称伸缩振动峰以及 1680 cm^{-1} 和 1618 cm^{-1} 处的 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [或 $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$] 弯曲振动峰; 1134 cm^{-1} 处为 $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ 不对称伸缩振动峰, 671 cm^{-1} 、 598 cm^{-1} 处为 $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ 弯曲振动峰^[26]。EG、 SiO_2 的特征与 CF@HSM 的特征峰重合, 因此在 CF@HSM 的红外曲线中表现并不明显。这证明在复合后, EG、 SiO_2 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及泡沫铜之间的化学组成与结构没有改变, 没有新物质生成, 它们之间均为物理结合。

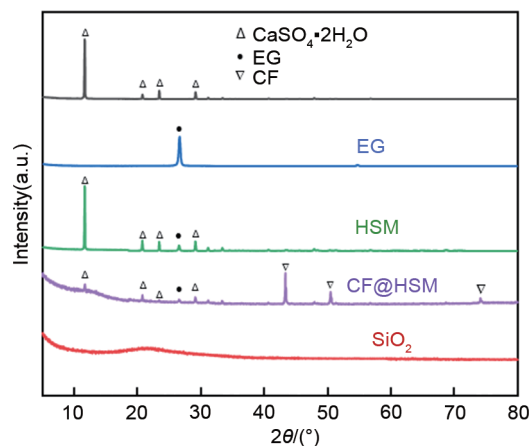


图7 复合材料X射线衍射图

Fig. 7 Composite material X-ray diffraction pattern

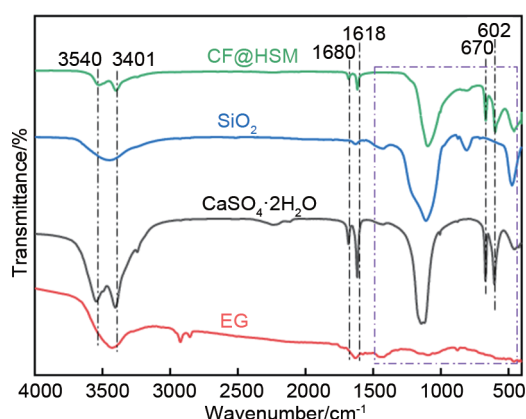


图8 复合材料红外光谱图

Fig. 8 Infrared spectrum of composite material

2.3 泡沫铜@EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O 热化学储热材料热性能

通过DSC升温程序可对多孔复合热化学储热材料的储热(脱水过程)性能进行表征,在氮气氛围下,温度为50~250℃、升温速率为10℃/min。

图9分别为CaSO₄·2H₂O、HSM、CF@HSM的储热过程,储热过程的详细数据记录在表4中,放热过程(水合过程)由于缺少蒸汽氛围,无法进行准确测量,但CaSO₄·2H₂O的循环性能在其他学者研究中得到过验证,因此本研究只对升温速率进行表征。CaSO₄·2H₂O储热过程在131.3℃开始,在

144.2℃达到峰值,在154.1℃终止,焓值为548 J/g。HSM的储热过程在135.7℃开始,在149.1℃达到峰值,在162.2℃终止,焓值为510.6 J/g,降低了6.8%。CF@HSM的储热过程在130.0℃开始,在146.0℃达到峰值,在176.0℃终止,焓值为359.0 J/g。相比CaSO₄·2H₂O,CF@HSM的储热过程中达到峰值的温度升高约2℃,这是由于加入了导热增强相EG以及高导热性材料泡沫铜,加速了热量传递过程,减小局部热阻,对局部过热导致的早期失水现象具有抑制作用,从而延长了整体脱水完成的时间,因此反应峰值略有后移;焓值下降了34.5%,这是由于添加了导热相EG和分散剂SiO₂,同时采用泡沫铜进行了封装,虽然提升了导热性能和稳定性,但储热性能存在一定损失。尽管如此,359 J/g的焓值相比其他储热材料仍然可观。通过式(3)计算泡沫铜对储热基质EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O的封装率(E_{en})。

$$E_{en} = \frac{\Delta H_{c, Porous-HSM}}{\Delta H_{c, HSM}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $\Delta H_{c, HSM}$ 为储热基质的脱水反应焓变; $\Delta H_{c, Porous-HSM}$ 为多孔-储热基质的脱水反应焓变。

将表4中数据代入式(3),计算得到CF@HSM复合热化学储热材料的封装率为70.4%。

表4 储热材料反应焓和温度

Table 4 Enthalpy change and temperature of heat storage material reaction

材料	反应焓变 $\Delta H/(J/g)$	起始温度/℃	达到峰值温度/℃	终止温度/℃
CaSO ₄ ·2H ₂ O	548.1	131.3	144.2	154.1
HSM	510.6	135.7	149.1	162.2
CF@HSM	359.0	130.0	146.0	176.0

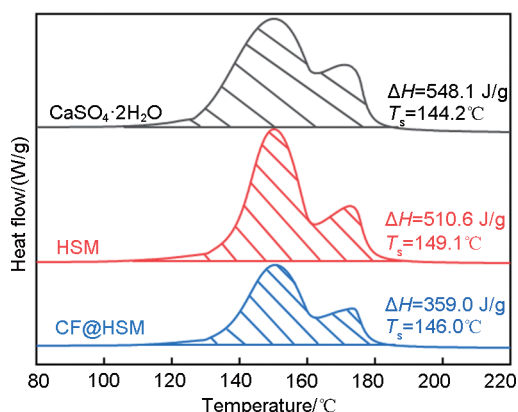


图9 复合材料DSC图

Fig. 9 DSC graph of composite material

2.4 泡沫铜@EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O 热化学储热材料热导率

热导率是评估热化学储热材料的关键性能参数,直接决定储热材料的传热速率,高热导率材料可减小局部热阻,避免热量堆积导致的相分离或结构劣化,降低传热温差损失,提高能量利用率,增强循环稳定性。采取添加惰性基质EG的方式对CaSO₄·2H₂O进行改性,同时采用高热导率多孔材料泡沫铜进行定型封装,解决了水合盐热导率低的问题。

通过压样机(LFA457, NETZSCH)将样品压制为直径约为12.7 mm、厚度为1~3 mm的圆片,采用激光热扩散/热导率测试仪(LMA480)进行热扩

散系数的测量，测试结果取 3 次平均值。对圆片进行称重，计算出密度，根据式(2)计算样品热导率。热导率及相关计算数据见表 5。

如图 10 所示，纯 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热扩散系数为 $0.333 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、热导率为 $0.577 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ；添加质量分数为 5% 的 SiO_2 后热扩散系数为 $0.353 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、热导率为 $0.436 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ；添加质量分数为 3% 的 EG 后热扩散系数为 $0.511 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、热导率为 $0.797 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ；储热基质的热扩散系数为 $0.479 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、热导率为 $0.698 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ；泡沫铜吸附储热基质后得到的最终样品 CF@HSM 热扩散系数为 $2.440 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、热导率为 $1.509 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。可以发现 SiO_2 的添加使得热扩散系数提升了 6.0%，但是使热导率降低了 24.4%，这与 SiO_2 对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分散作用有关；EG 的添加使热扩散系数提升了 53.5%，热导率提升了 38.1%，这与膨胀石墨的高导热性有关；同时添加 EG 与 SiO_2 后，热扩散系数提升了 43.8%，热导率提升了 21.0%；经过泡沫铜定型封装后得到的 CF@HSM 热扩散系数提升了 632.7%，热导率提升了 161.5%。这与上文添加不同材料对反应速率影响的结果相吻合，也表明热导率对反应速率有一定的影响。

表 5 热导率及相关计算数据				
Table 5 Thermal conductivity and related calculation data				
材料	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$c_p/[\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})]$	$a/(\text{mm}^2/\text{s})$	$\lambda/[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.109	0.821	0.333	0.577
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/5\%\text{SiO}_2$	1.748	0.707	0.353	0.436
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/3\%\text{EG}$	2.029	0.769	0.511	0.797
HSM	1.948	0.748	0.479	0.698
CF@HSM	1.455	0.425	2.440	1.509

2.5 泡沫铜@EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O 热化学储热材料反应速率

为进一步探究多物质(EG、 SiO_2 以及泡沫铜)复合对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应速率的影响，通过 DSC 测试得到各样品转化率(α)随时间变化曲线[图 11(a)]，图中各物质均反应完全，转化率 $\alpha=100\%$ 。图 11(b)为转化率对反应时间(t)的一阶微分(da/dt)曲线。可以看到，在前期， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应开始较早，分别添加 3%EG 和 5% SiO_2 后 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应开始时间晚，反应速率低，这是由于 EG 的高导热性加速热量的传递，材料内部局部温度分散更均匀，

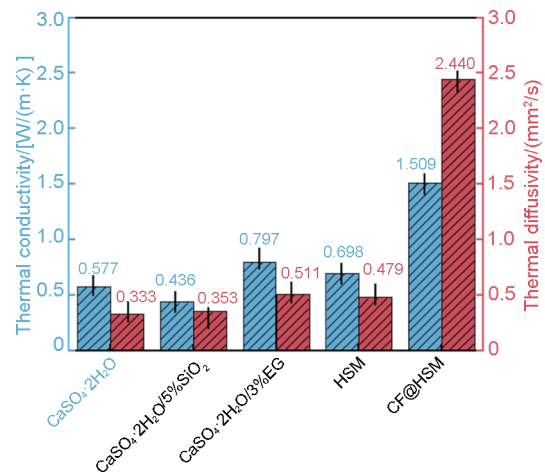


图 10 复合材料热扩散系数及热导率图
Fig. 10 Thermal conductivity and thermal conductivity diagram of composite materials

需要更高的整体温度促进脱水反应，同时 EG 表面具有丰富的多孔结构可以吸附水分子，需要额外的热量突破物理吸附作用，从而延缓水分子释放； SiO_2 填充在材料孔隙中，延长了脱水过程中水分子扩散的路径，亲水性 SiO_2 纳米颗粒通过表面羟基与水分子结合，增强了水合结构稳定性，需要更高的温度驱动水分子逸出；同时添加 3%EG 和 5% SiO_2 后，可以看到其在前期反应开始时间与速率均位于 6 个反应中的最后一位，这说明在开始时期反应受到的阻力较大，可能源于 EG 与 SiO_2 的共同作用，与前文分析相符。在反应的中后期，同时添加 EG 与 SiO_2 的反应速率反而达到最大值 $42.4\%/min$ ，这是由于在反应已经开始后，膨胀石墨的高导热性可在中后期主导热量均匀分布，突破扩散能垒后加速了水分脱附的传质过程， SiO_2 的纳米结构通过亲水改性与膨胀石墨孔隙协同，形成梯度释放通道，中后期通过毛细效应驱动水分子快速逸出。经过泡沫铜的吸附作用后，无论是单独吸附 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 还是吸附添加了 3%EG、5% SiO_2 的储热基质，反应速率均较 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 有一定提升，最大反应速率分别为 $39.9\%/min$ 和 $38.8\%/min$ ，由于泡沫铜的高导热性加速热量传递，这使得反应体系快速达到并维持脱水所需温度，多孔结构可以提供丰富表面活性位点，增大二水合硫酸钙与热源接触面积，促进水分子的快速迁移与释放，同时孔隙内的均匀热场减小局部温度的波动，避免热量堆积或不足导致的反应滞后，从而优化脱水反应的连续性。

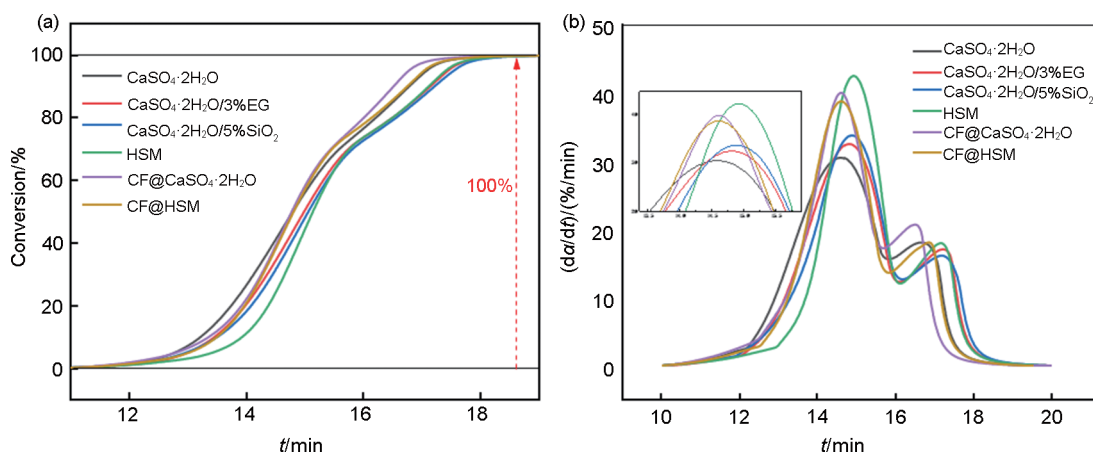


图 11 反应速率分析 (a) 转化率曲线; (b) 转化率对时间一阶微分曲线

Fig. 11 Reaction rate analysis (a) Conversion rate curve; (b) Conversion rate versus time first-order differential curve

2.6 泡沫铜@EG/nmSiO₂/CaSO₄·2H₂O 热化学储热材料循环稳定性

循环稳定性是评估热化学储热材料使用寿命的重要指标,通过对热化学储热材料经过一定次数充放热循环后储热能力的变化进行评估,来衡量热化学储热材料是否具有可以满足实际应用的性能条件。本节对 CaSO₄·2H₂O 和最终样品 CF@HSM 进行了循环稳定性的表征,如图 12 所示。由图 12(a)可知 CaSO₄·2H₂O 在经过 80 次循环后,脱水反应开始及终止温度均出现滞后,并且焓值由 548 J/g 降低到 506 J/g,降低了 7.7%,反应温度升高、焓值降低均与 CaSO₄·2H₂O 在反复水合/脱水后易产生团聚的性质有关。由图 12(b)可知,添加了导热增强相 EG 以及团聚抑制剂亲水性 SiO₂,并采用泡沫铜吸附进行定型封装的 CF@HSM,在经过 80 次循环后,脱水反应温度并未发生较大程度改变,这与

添加剂对 CaSO₄·2H₂O 的导热增强作用以及分散作用有关,与前文反应速率的结果相符,脱水过程焓值由 359 J/g 降至 328 J/g,降低了 8.6%,这是因为在反复脱水/水合过程中,除了材料本身稳定性下降外,还存在储热基质从泡沫铜孔隙中泄漏的问题,所以导致最终样品循环后焓值降低程度大于 CaSO₄·2H₂O 的焓值降低程度。

对经过 80 次水合/脱水循环后的样品进行 XRD、红外光谱测试,结果如图 13 所示,可以发现图 13(a)中衍射峰没有发生明显变化,晶体结构保存完好,图 13(b)中红外振动峰在循环前后均未发生明显变化,化学相容性良好。图 14 为泡沫铜@储热基质的热重及微商热重曲线,温度在 100~150℃ 内发生一次失重过程,质量损失约为 5%,这是在升温过程中 CaSO₄·2H₂O 脱去的水分子的质量,之后样品质量稳定,无失重现象发生,其中失

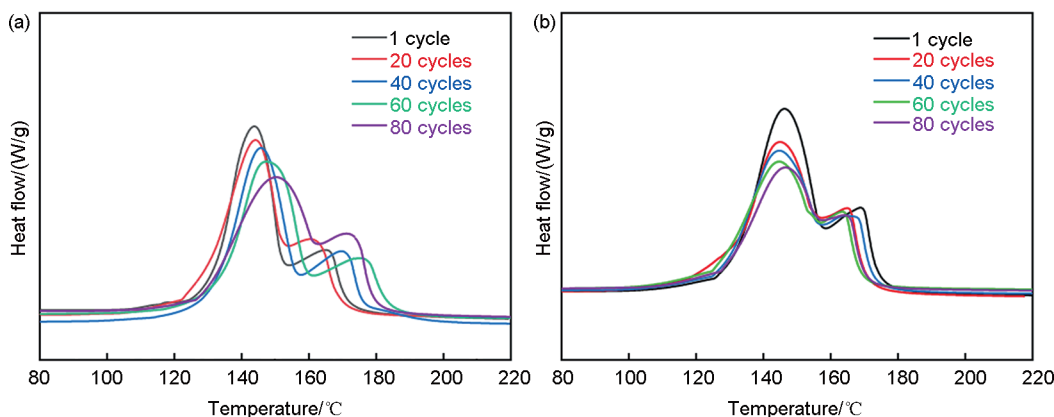


图 12 循环稳定性 (a) CaSO₄·2H₂O 循环曲线; (b) CF@HSM 循环曲线

Fig. 12 Cycling stability (a) The cycle curve of CaSO₄·2H₂O; (b) The cycle curve of CF@HSM

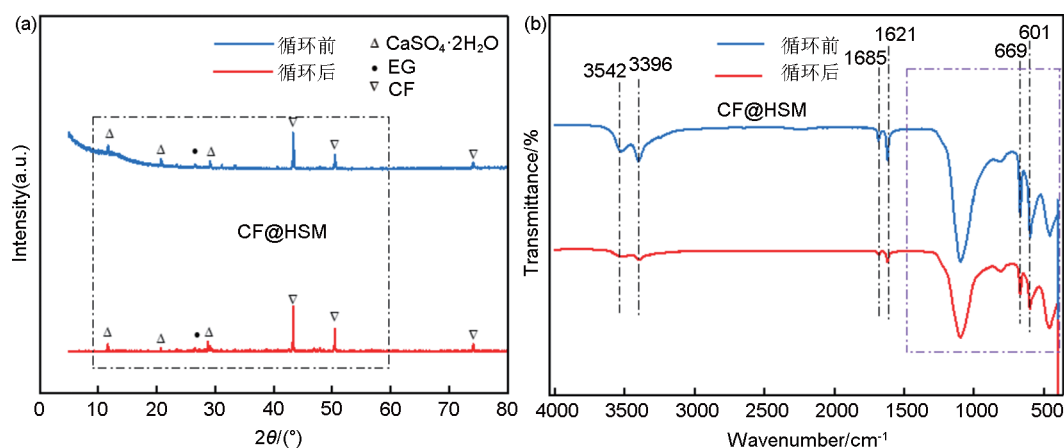


图13 循环稳定性 (a) 循环前后CF@HSM的X射线衍射图; (b) 循环前后CF@HSM的红外光谱图
Fig. 13 Cycling stability (a) X-ray diffraction patterns of CF@HSM before and after cycling; (b) Infrared spectra of CF@HSM before and after cycling

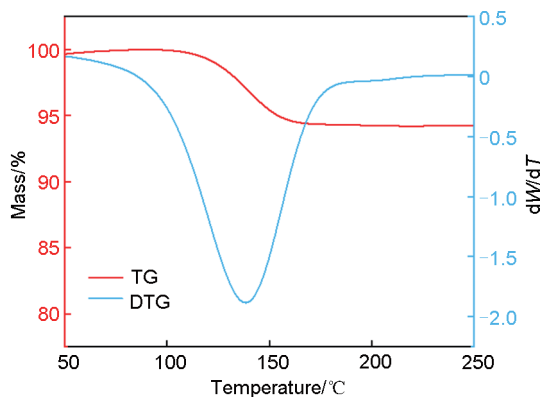


图14 CF@HSM的热重曲线及微商热重曲线
Fig. 14 Thermogravimetric curve and derivative thermogravimetric curve of CF@HSM

重速率在140℃左右达到最大值,这与前文速率分析内容相符。

3 结论

本研究采用 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为水合盐热化学储热材料,其具有高焓值(548 J/g),通过添加3%EG对其热导率进行提升,添加5% SiO_2 对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 多次脱水/水合过程后的团聚现象进行改善,得到EG/nm SiO_2 / $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热化学储热基质;最后通过多孔泡沫铜对储热基质进行真空浸渍,得到CF/HSM热化学储热材料。通过扫描电镜观察发现吸附情况良好,储热基质均匀分布在泡沫铜的孔隙之中, SiO_2 的加入使 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的团聚现象在循环后得到明显改善;通过XRD、FTIR验证了不同相复合后的晶体结构完整,化学相容性良好;通过DSC测试得到 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 焓值为548.1 J/g、

$T_s=144.2^\circ\text{C}$, 储热基质储热密度为510.6 J/g、 $T_s=149.1^\circ\text{C}$, CF@HSM储热密度为359.0 J/g、 $T_s=146.0^\circ\text{C}$, 封装率为70.4%;通过热导率测试发现,添加EG使 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热导率从0.577 W/(m·K)提升至0.797 W/(m·K),提升了38.1%,CF@HSM导热率为1.509 W/(m·K),提升了161.5%,热导率的提升主要取决于EG与CF的共同作用;反应速率分析侧面印证了通过复合EG、 SiO_2 以及采用泡沫铜封装,优化了材料内部传热传质路径,避免了热量分布不均;最后对材料进行循环稳定性测试,发现80次循环后热化学储热材料焓值下降8.6%,脱水温度范围未发生较大改变,通过对循环前后的样品进行XRD、FTIR分析,发现CF@HSM晶体结构并未发生明显改变,化学相容性良好;结合循环前后SEM图可以发现CF@HSM循环稳定性得到了明显的改善。

参考文献

- [1] NEHRING R. Traversing the mountaintop: World fossil fuel production to 2050[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B, Biological Sciences, 2009, 364 (1532): 3067-3079. DOI:10.1098/rstb.2009.0170.
- [2] 吴娟, 龙新峰. 热化学储能的研究现状与发展前景[J]. 现代化工, 2014, 34(9): 17-21, 23. DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2014.09.041. WU J, LONG X F. Research status and prospects for thermochemical energy storage[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(9): 17-21, 23. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2014.09.041.
- [3] BENNICI S, POLIMANN T, ONDARTS M, et al. Long-term impact of air pollutants on thermochemical heat storage materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 117: 109473. DOI:10.1016/j.rser.2019.109473.

- [4] 刘真威, 丁耀东, 陶于兵, 等. 基于水合盐的低温热化学储能研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(12): 4771-4788. DOI: 10.11817/j.issn.1672-7207.2022.12.018.
LIU Z W, DING Y D, TAO Y B, et al. Research progress of hydrate salt-based thermochemical energy storage at low temperature[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(12): 4771-4788. DOI:10.11817/j.issn.1672-7207.2022.12.018.
- [5] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345. DOI:10.1016/j.rser.2007.10.005.
- [6] ANUAR SHARIF M K, AL-ABIDI A A, MAT S, et al. Review of the application of phase change material for heating and domestic hot water systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 42: 557-568. DOI:10.1016/j.rser.2014.09.034.
- [7] FERNÁNDEZ A G, FULLANA M, CALABRESE L, et al. Corrosion assessment of promising hydrated salts as sorption materials for thermal energy storage systems[J]. Renewable Energy, 2020, 150: 428-434. DOI:10.1016/j.renene.2020.01.001.
- [8] CHAATOUF D, SALHI M, RAILLANI B, et al. Parametric analysis of a sensible heat storage unit in an indirect solar dryer using computational fluid dynamics[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 49: 104075. DOI:10.1016/j.est.2022.104075.
- [9] HUA W S, YAN H F, ZHANG X L, et al. Review of salt hydrates-based thermochemical adsorption thermal storage technologies [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106158. DOI:10.1016/j.est.2022.106158.
- [10] FOPAH LELE A, KUZNIK F, RAMMELBERG H U, et al. Thermal decomposition kinetic of salt hydrates for heat storage systems [J]. Applied Energy, 2015, 154: 447-458. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.02.011.
- [11] KERSKES H, BERTSCH F, METTE B, et al. Thermochemische energiespeicher[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2011, 83(11): 2014-2026. DOI:10.1002/cite.201100091.
- [12] BAGHERISERESHI E, TRAN J, LEI F Q, et al. Investigation into SrO/SrCO₃ for high temperature thermochemical energy storage[J]. Solar Energy, 2018, 160: 85-93. DOI: 10.1016/j.solener.2017.11.073.
- [13] 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.
- [14] ZHANG Q Y, WU Y F, DONG S H, et al. Development of activated carbon/CaCl₂ composites for seasonal thermochemical energy storage: Effect of pore structure[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 97: 112697. DOI:10.1016/j.est.2024.112697.
- [15] GAEINI M, SHAIK S A, RINDT C C M. Characterization of potassium carbonate salt hydrate for thermochemical energy storage in buildings[J]. Energy and Buildings, 2019, 196: 178-193. DOI:10.1016/j.enbuild.2019.05.029.
- [16] BEVING M A J M, FRIJNS A J H, RINDT C C M, et al. Effect of cycle-induced crack formation on the hydration behaviour of K₂CO₃ particles: Experiments and modelling[J]. Thermochimica Acta, 2020, 692: 178752. DOI:10.1016/j.tca.2020.178752.
- [17] 江涛, 乔雪园, 童军, 等. 长江经济带磷石膏资源化利用现状、问题及对策[J/OL]. 化学与生物工程, 1-8. <https://link.cnki.net/urlid/42.1710.TQ.20250507.1110.002>.
JIANG T, QIAO X Y, TONG J, et al. The current situation, problems and countermeasures of phosphogypsum resource utilization in the Yangtze River Economic Belt[J/OL]. Chemical and Biological Engineering, 1-8. <https://link.cnki.net/urlid/42.1710.TQ.20250507.1110.002>.
- [18] 冯一帆, 蒋思炯, 付鑫, 等. 储热技术现状及相变储热材料的研究进展[J]. 信息记录材料, 2023, 24(2): 32-36. DOI: 10.16009/j.cnki.cn13-1295/tq.2023.02.055.
FENG Y F, JIANG S J, FU X, et al. Current status of heat storage technology and research progress of phase change thermal storage materials[J]. Information Recording Materials, 2023, 24(2): 32-36. DOI:10.16009/j.cnki.cn13-1295/tq.2023.02.055.
- [19] 翁立奎, 张叶龙, 姜琳, 等. 基于水合盐的热化学吸附储热技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(6): 1729-1736. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0168.
WENG L K, ZHANG Y L, JIANG L, et al. Research progress on thermochemical adsorption heat storage technology based on hydrate[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(6): 1729-1736. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0168.
- [20] 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. DOI:10.3724/j.yhyj.2024021.
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.
- [21] HUANG H Y, LI J, HUHETAOLI, et al. Porous-resin-supported calcium sulfate materials for thermal energy storage[J]. Energy Technology, 2016, 4(11): 1401-1408. DOI:10.1002/ente.201600174.
- [22] KARIYA J, RYU J, KATO Y. Reaction performance of calcium hydroxide and expanded graphite composites for chemical heat storage applications[J]. ISIJ International, 2015, 55(2): 457-463. DOI:10.2355/isijinternational.55.457.
- [23] WANG K, ZHANG C M, LIU B C, et al. Agglomeration inhibition mechanism of SiO₂ in the Ca(OH)₂/CaO thermochemical heat storage process: A reactive molecular dynamics study[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148118. DOI:10.1016/j.cej.2023.148118.
- [24] CHEN X Y, JIN X G, LIU Z M, et al. Experimental investigation on the CaO/CaCO₃ thermochemical energy storage with SiO₂ doping [J]. Energy, 2018, 155: 128-138. DOI:10.1016/j.energy.2018.05.016.
- [25] 贾彩云. 石膏利用的结晶学基础[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
JIA C Y. Crystallographic basis of gypsum utilization[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [26] YANG B, ZHANG R R, GAO Z, et al. Effect of nanoparticles and metal foams on heat transfer properties of PCMs[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2022, 179: 107567. DOI:10.1016/j.ijthermalsci.2022.107567.
- [27] 郭宇. 纳米修饰金刚石-氧化物陶瓷复合材料的高温高压合成研究[D]. 长春: 吉林大学, 2024.
GUO Y. High-temperature and high-pressure synthesis of nano modified diamond oxide ceramic composites[D]. Changchun: Jilin University, 2024.