



十水硫酸钠水合盐凝胶的制备及其表面张力调控

黄涛涛^{1,2}, 陈淑惠^{1,2}, 张正国^{1,2}, 方晓明^{1,2}, 凌子夜^{1,2}

(¹华南理工大学化学与化工学院; ²华南理工大学热质传递与低碳转化教育部重点实验室, 广东广州 510641)

摘要: 为满足储能领域不同应用场景对超薄柔性相变材料的精细化开发需求, 解决十水硫酸钠(SSD)基相变材料过冷度大、相分离、易泄漏的固有缺陷, 以及突破超薄水凝胶制备中表面张力大、铺展性差、易成孔的工艺瓶颈, 本研究采用原位溶胶-凝胶法构建聚丙烯酸钠/海藻酸钠/十水硫酸钠(PAAS/CA/SSD)双网络水凝胶, 开展可广泛应用于储热储冷领域的十水硫酸钠水合盐凝胶材料配方优化、性能调控及超薄成型关键技术研究。结果表明, PAAS质量含量10%的PA-10样品综合性能最优, 其相变温度31.88℃、相变焓119.7 J/g, 分解温度88.81℃、分解焓913.5 J/g, 结晶态拉伸强度0.29 MPa、断裂伸长率16%, 热导率维持在0.82 W/(m·K)以上, 兼具刚度与柔韧性且无泄漏, 适配储能装置的材料性能要求; 通过质量分数1%六偏磷酸钠(SHMP)与6%硼砂协同调控, 将SSD过冷度降至接近0℃, 显著提升相变可控性, 解决了材料工程化应用的核心性能问题; 为解决超薄水合盐的成型难题, 引入杜邦FS-3100表面活性剂调控表面张力, 通过实验确定最佳添加量为1‰, 使水凝胶在硅胶模具表面的接触角由111.1°降至42.2°, 成功制备出1 mm厚、无孔洞、厚度均匀的超薄水凝胶, 突破了超薄相变水凝胶的成型工艺瓶颈。性能测试显示, 表面活性剂仅使凝胶网络轻微松散, 其力学性能仍优于传统压制法制备样品, 且未显著影响材料热性能, 相变焓与分解焓基本保持稳定。本研究制备的超薄SSD基水合盐凝胶材料的相变温度与柔性特点适配人体热管理、锂离子电池热管理及热失控防护等储能场景, 为无机水合盐中低温储能材料的轻薄化开发提供新路径, 也为储能装置的微型化、柔性化设计及系统运行优化提供了实验依据和技术支撑。

关键词: 十水硫酸钠; 水凝胶; 相变材料; 表面张力调控; 储热储冷

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0100

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 03-723-12

Preparation and surface tension regulation of a hydrated salt gel based on sodium sulfate decahydrate

HUANG Taotao^{1,2}, CHEN Shuhui^{1,2}, ZHANG Zhengguo^{1,2}, FANG Xiaoming^{1,2}, LING Ziyi^{1,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology; ²Key Laboratory of Heat and Mass Transfer and Low-Carbon Conversion of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China)

Abstract: To address the demand for the refined development of ultra-thin flexible phase change materials (PCMs) for diverse application scenarios in the energy storage field, this study aims to solve the inherent defects of large supercooling degree, phase separation, and

收稿日期: 2026-02-02; 修改稿日期: 2026-03-02。

基金项目: 国家自然科学基金(22278145)。

第一作者: 黄涛涛(2002—), 男, 博士研究生, 研究方向为水合无机盐凝胶复合储热材料及其在蓄冷系统中的应用, E-mail: 2384958649@qq.com; 通信作者: 凌子夜, 研究员, 博士生导师, 研究方向为相变储热材料及器件, E-mail: zyling@scut.edu.cn。

引用本文: 黄涛涛, 陈淑惠, 张正国, 等. 十水硫酸钠水合盐凝胶的制备及其表面张力调控[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(3): 723-734.

Citation: HUANG Taotao, CHEN Shuhui, ZHANG Zhengguo, et al. Preparation and surface tension regulation of a hydrated salt gel based on sodium sulfate decahydrate[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(3): 723-734.

easy leakage of sodium sulfate decahydrate (SSD)-based PCMs, and break through the process bottlenecks of high surface tension, poor spreadability, and easy pore formation in the preparation of ultra-thin hydrogels. This study fabricated sodium polyacrylate/calcium alginate/sodium sulfate decahydrate (PAAS/CA/SSD) double-network hydrogels via an in-situ sol-gel method. The formulation optimization, performance regulation, and key ultra-thin molding technologies of SSD hydrated salt hydrogel materials, which can be widely used in thermal energy storage and cooling fields, were systematically investigated. The results show that the PA-10 sample with a PAAS content of 10% exhibits the optimal comprehensive performance, with a phase change temperature of 31.88°C , phase change enthalpy of 119.7 J/g , decomposition temperature of 88.81°C , decomposition enthalpy of 913.5 J/g , tensile strength of 0.29 MPa in crystalline state, and elongation at break of 16%. Its thermal conductivity remains above $0.82\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. The sample possesses both rigidity and flexibility without leakage, which meets the material performance requirements of energy storage devices. Through the synergistic regulation of 1% sodium hexametaphosphate (SHMP) and 6% borax, the supercooling degree of SSD is reduced to nearly 0°C , which significantly improves the controllability of phase change and solves the core performance issue for the engineering application of the material. To tackle the molding difficulty of ultra-thin hydrated salts, DuPont FS-300 surfactant was introduced to regulate the surface tension, and the optimal dosage was experimentally determined as 1‰. The contact angle of the hydrogel on the silicone mold surface decreased from 111.1° to 42.2° , and ultra-thin hydrogels with a thickness of 1 mm, no pores, and uniform thickness were successfully prepared, breaking through the molding process bottleneck of ultra-thin phase change hydrogels. Performance tests demonstrate that the surfactant only slightly loosens the gel network; its mechanical properties are still superior to those of samples prepared by the traditional compression method, and the thermal properties are not significantly affected, with the phase change enthalpy and decomposition enthalpy basically stable. The phase change temperature and flexible characteristics of this ultra-thin SSD-based hydrated salt hydrogel material are suitable for energy storage scenarios such as human body thermal management, lithium-ion battery thermal management, and thermal runaway protection. It provides a new route for the lightweight and thinning development of inorganic hydrated salt medium-low temperature energy storage materials, and also offers experimental basis and technical support for the miniaturization and flexible design of energy storage devices as well as system operation optimization.

Keywords: sodium sulfate decahydrate; hydrogel; phase change material; surface tension regulation; thermal energy storage and cold storage

能源危机引发全球对可再生能源开发与利用的高度关注,相变材料(PCMs)作为高效热能储存与调控的核心材料,能有效解决太阳能、风能等可再生能源的时空分布不均问题,同时在工业余热回收、建筑节能、电子设备温控等领域实现热能的高效利用,成为储热储冷领域的研究核心^[1-2]。 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SSD)相变温度约为 32.4°C ,是一

种典型的中低温无机水合盐相变材料,因其高潜热值(约 254 J/g)、适宜的相变温度(约 32.4°C)以及低廉的成本,在建筑节能、人体热管理及电子设备温控等中低温储热领域展现出不可替代的优势^[3-4]。

然而,SSD在实际应用中长期受制于过冷度大、相分离严重以及固液相变伴随的液态泄漏等缺陷^[5-6],尽管添加成核剂和增稠剂在一定程度上能改

善过冷和相分离问题^[7]，但封装技术仍是解决泄漏问题的关键^[8]。在水合盐的众多封装手段中(如多孔吸附、相变微胶囊等)，水凝胶封装技术因其亲水性强、水合盐负载率高、热稳定性好且制备工艺简单，成为近期的研究热点^[9-10]。双网络水凝胶作为其中的佼佼者，利用其优异的亲水性和坚韧的三维网络结构，能够有效封装熔融的水合盐并抑制其泄漏与分离^[11]，是一种极具前景的封装策略。

目前学者对水合盐凝胶在实际应用中过冷度大^[12]、易相分离^[13]和易泄漏^[14]问题的研究已经较为充分。尽管块状复合相变水凝胶的研究已取得显著进展，但随着当前储热储冷领域的研究与应用正朝着材料功能化、形态轻薄化、装置微型化的方向发展，不同应用场景对相变材料的形态与性能提出了精细化需求：在锂离子电池热管理领域，新能源汽车与电化学储能电站的快速发展对电池温控系统的轻量化、柔性化要求日益提升，超薄相变薄膜($\leq 1\text{ mm}$)可直接贴合电池极片与模组，实现热量的快速传导与精准调控，解决电池充放电过程中的局部热点问题；在人体热管理领域，可穿戴智能设备、温控服装的商业化推广要求相变材料兼具柔性、超薄性与亲肤性，传统块状相变材料无法满足穿戴舒适性与热响应快速性需求；在建筑节能与电子设备温控领域，被动式建筑围护结构、微型芯片的散热需求同样推动着相变材料向超薄均质薄膜形态升级，成为储热储冷装置与系统优化设计的关键环节。然而，现有研究在从“块体材料”向“薄膜材料”的形态转化过程中，遭遇了严峻的制备工艺挑战。这一尺度的缩减并非简单的几何变化，而是进入了表面力主导的物理机制范畴。在低厚度维度下，水凝胶前驱液的高表面张力特性成为制备均质薄膜的巨大障碍，导致了一系列严重的工艺痛点，而这些痛点在以往的文献中往往被忽视或分析不足。

首先，润湿性与铺展难题是低厚度制备中的首要热力学屏障。十水硫酸钠等无机盐的高浓度存在，通过吉布斯吸附效应显著提升了水凝胶前驱液的表面张力。当此类高表面能流体接触到了为了便于脱模而常采用的低表面能模具(如硅胶或聚四氟乙烯)时，会产生极大的接触角和负的铺展系数。这意味着流体在热力学上倾向于收缩成液滴而非铺展成膜，导致宏观形态上的厚度极不均匀甚至形成孔

洞缺陷。这些孔洞和厚度不均不仅破坏了材料的机械完整性，更在热学上构成了致命缺陷——一个是空气隙作为热不良导体，会显著增加接触热阻；另一个就是孔洞所在位置无相变材料，不能及时地储存器件发热的热量。由此可见，相变水凝胶材料中孔洞的存在会导致其在电池热管理或者芯片散热等高热流密度应用场景中出现局部热点问题，严重威胁系统安全。

综上，水凝胶在低厚度制备下因表面张力效应引发的均匀性差、易产生孔洞及传质不均等问题，是其在精密热管理领域应用的关键瓶颈。深入剖析这些缺陷产生的物理化学机制，并提出有效的表面张力调控策略，对于实现高性能超薄相变复合材料的制备具有重要的学术价值和应用意义。本研究将结合界面热力学理论与实验，系统探讨超薄 PAAS/CA/SSD 水凝胶制备过程中的形态不稳定性机理，并论证通过表面活性剂调控表面张力以消除缺陷、提升成膜质量的可行性。

具体而言，本研究通过原位溶胶-凝胶法制备得到一种热物性好、力学性能优良的 PAAS/CA/SSD 水凝胶。通过对其力学性能及热特性进行表征，其在 31.88°C 时具有 119.7 J/g 的相变焓值，并在 88.81°C 下具有高达 913.5 J/g 的分解焓。针对现有研究对应用时水凝胶厚度、体积占有率等外形因素研究的空缺，本研究主要针对较薄水凝胶成型困难的问题，从施加外力和凝胶本身两个角度出发，提出了平板压制法、表面张力改性等方法。最终通过向凝胶中添加表面活性剂降低了凝胶的表面张力，使其在模具表面更具有湿润性并且表面活性剂的加入对材料的热性能无明显影响。从应用的角度出发，本研究制备的水合盐凝胶实现了储热能力与力学性能的有机平衡，其适宜的相变温度、柔性特点与超薄形态可适配人体热管理、锂离子电池热管理等多场景储热储冷需求，为无机水合盐在中低温热能储存领域的轻薄化应用提供新路径，也为储热储冷材料的形态设计与制备工艺优化提供实验参考。

1 实验材料与仪器设备

1.1 材料选择

十水硫酸钠(SSD)、丙烯酸钠(AAS)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)，以上试剂均采购于上海麦

克林生化科技有限公司。硼砂、六偏磷酸钠(SHMP),以上试剂采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。无水氯化钙采购于上海润捷化学试剂有限公司,海藻酸钠(SA)采购于福晨(天津)化学试剂有限公司,去离子水为实验室自制。杜邦FS-3100表面活性剂采购于杜邦(中国)有限公司上海分公司。

1.2 仪器设备

使用冷场发射扫描电子显微镜(SEM,Hitachi SU8220,日本日立集团)观察复合相变材料的微观形貌。使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,Nicolet IS50,Thermo Fisher Scientific),多位自动进样X射线衍射仪(XRD,X'pert Powder,PANalytical)表征复合相变材料的化学性质。采用差示扫描量热仪(DSC,Q20,TA)对复合相变材料进行热物性分析,测试其相变温度和相变焓。采用热常数分析仪(TPS 2500,瑞典Hot Disk公司)通过瞬态平面热源法测试复合相变材料的热导率。使用万能试验机(AG-IC50Kn,岛津仪器有限公司)来测定水合盐凝胶材料的拉伸和压缩性能。通过高低温箱(JD-

8001B-150L,东莞捷东仪器有限公司)进行过冷度测试,K型热电偶采集温度数据。采用数码相机对样品进行接触角测试,探究其表面润湿性。

2 PAAS/CA/SSD 双网络水凝胶的制备与基础性能调控

2.1 PAAS/CA/SSD 水凝胶材料的制备实验

将一定质量的 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体在 50°C 恒温水浴中用磁力搅拌的方法溶解,直至溶液呈现乳白色浑浊。观察溶液中再无晶体颗粒时,依次加入一定质量的丙烯酸钠、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺、海藻酸钠以及无水氯化钙。恒温且一定转速下搅拌4个小时,随后加入过硫酸铵溶液。在加入过硫酸铵之后充分摇晃,尽快将其倒入5 mm深度模具中,做好模具密封处理以保湿,减少凝胶成型过程中水分的蒸发。将模具连同材料放入烘箱 60°C 烘烤1小时引发交联反应,然后常温放置12小时,取出样品,完成实验,至此,制得所需要的水合盐凝胶材料。其中固定材料总质量60 g不变,制备参数如表1所示。

表1 不同PAAS质量分数水合盐凝胶制备

Table 1 Preparation of hydrated salt gels with different mass fractions of PAAS

Sample	SSD/g	AAS/g	MBA/g	SA/g	CaCl_2/g	APS 溶液/g	APS/g
PA-3	53.2	1.8	0.5	0.3	1.2	3	0.04
PA-7	50.8	4.2	0.5	0.3	1.2	3	0.04
PA-10	49	6	0.5	0.3	1.2	3	0.04
PA-13	47.2	7.8	0.5	0.3	1.2	3	0.04
PA-15	46	9	0.5	0.3	1.2	3	0.04

2.2 过冷度调控实验

制备方法同上,改变加入的硼砂质量制备出

Borax质量分数为x%的一系列水凝胶(表2),探究硼砂对过冷度的影响。

表2 不同硼砂质量分数水合盐凝胶制备

Table 2 Preparation of hydrated salt gels with different mass fractions of borax

Sample	SSD/g	Borax/g	SHMP/g	AAS/g	MBA/g	SA/g	CaCl_2/g	APS/g	APS/g
0% Borax	48.4	0	0.6	6	0.5	0.3	1.2	3	0.04
2% Borax	47.2	1.2	0.6	6	0.5	0.3	1.2	3	0.04
4% Borax	46	2.4	0.6	6	0.5	0.3	1.2	3	0.04
6% Borax	44.8	3.6	0.6	6	0.5	0.3	1.2	3	0.04
8% Borax	43.6	4.8	0.6	6	0.5	0.3	1.2	3	0.04
10% Borax	42.4	6	0.6	6	0.5	0.3	1.2	3	0.04

2.3 PAAS/CA/SSD 双网络水凝胶的基础性能研究

2.3.1 相变特性和热分解特性

采用差示扫描量热仪(DSC)对不同聚丙烯酸钠

(PAAS)质量分数下水合盐凝胶样品的相变性能进行了研究,其升温曲线如图1(b)所示。结果表明,所有PAAS/CA/SSD水凝胶的DSC曲线均与图1(a)中纯SSD相似,呈现双峰特征,分别对应于约

30℃处的相变峰与约100℃处的热分解峰。在本实验中, 为保持样品总质量恒定, 随着PAAS添加量的增加, 相应降低了SSD的用量。

由于水合盐凝胶的相变性能主要来源于水合盐组分, 从图1(c)可以看出, 随着PAAS质量分数的提高(即SSD含量的减少), 凝胶的相变焓值逐渐下降。同样, 随着PAAS含量的增加, 凝胶的分解焓值也呈现下降趋势。PAAS/CA/SSD水凝胶的分解焓主要由体系中的水分蒸发(蒸发焓为2260 J/g)与SSD的热分解(分解焓为1127 J/g)共同贡献。由于材料中水分主要来源于水合盐的结晶水, 其含量与SSD含量同步变化, 因此随着SSD比例的降低, 分解焓值相应减小。图1(d)表明, 尽管不同的凝胶基体对水合盐的相变与分解温度影响不大, 但较纯

盐均有所降低。这可能是由于凝胶的三维网络结构为水合盐的结晶/熔融提供了异相成核点, 有效降低了成核势垒, 从而使相变温度降低^[11]。

SSD的储热机制源于其熔融过程中结晶水的脱离吸热, 以及在冷却结晶过程中与水重新结合放热^[16]。然而, 实验测得的水合盐凝胶实际相变焓值显著低于基于SSD含量计算的理论值。以PA-10样品为例, 其实际相变焓为119.7 J/g, 而理论计算值为198.94 J/g, 损失约40%, 表明储热容量存在显著降低。这一差异主要归因于双网络凝胶形成过程中对水分的竞争消耗。体系中水分几乎完全由SSD的结晶水提供, 而凝胶网络的构建需消耗一部分水分, 导致可用于水合盐结晶的水分子数量减少, 从而降低了有效成键数量。因此, 在SSD的

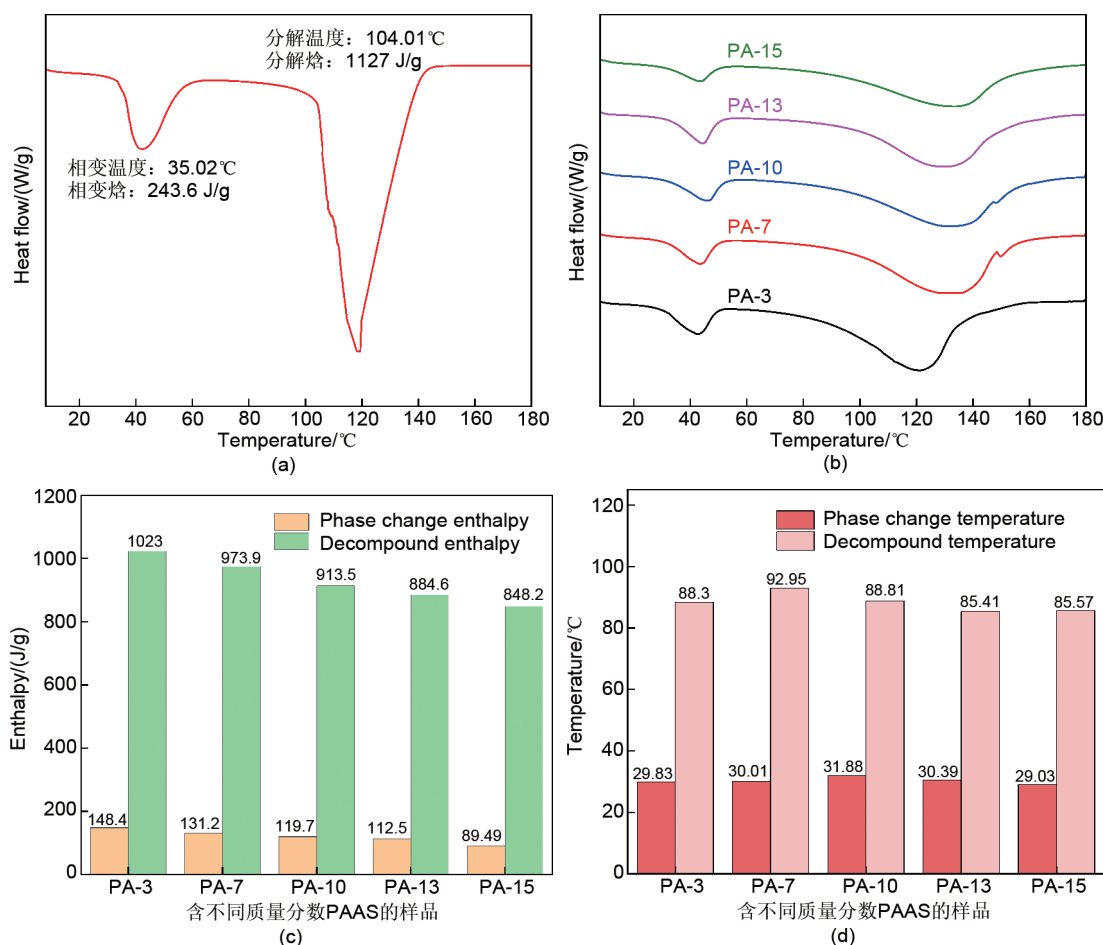


图1 (a) 十水硫酸钠DSC曲线; (b) 不同质量分数PAAS样品DSC曲线; (c) 不同质量分数PAAS样品的相变焓与分解焓; (d) 不同质量分数PAAS样品的相变温度与分解温度

Fig. 1 (a) DSC curve of sodium sulfate decahydrate (SSD); (b) DSC curves of samples with different mass fractions of PAAS; (c) Phase change enthalpy and decomposition enthalpy of samples with different mass fractions of PAAS; (d) Phase change temperature and decomposition temperature of samples with different mass fractions of PAAS

结晶与熔融过程中,所涉及的焓值均低于理论预期。此外,部分水分子可能被水凝胶中亲水基团强烈吸附,难以参与SSD的结晶过程,进一步限制了水合盐的完整水合结构与相变行为,导致其实际热性能下降。

2.3.2 化学结构与晶体结构特性

为确定PAAS/CA/SSD水凝胶的化学组成,本研究采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对纯SSD晶体及PAAS/CA/SSD水凝胶进行了表征,结果如图2所示。在纯SSD的FT-IR光谱中,可观察到以下特征吸收峰:3406 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于水分子中O—H键的伸缩振动,反映了结晶水中氢键的存在;1587 cm^{-1} 处的吸收峰对应于水分子的H—O—H弯曲振动;1421 cm^{-1} 处的吸收则与羟基的面内弯曲振动相关。此外,1097 cm^{-1} 和476 cm^{-1} 处的吸收带分别源于硫酸根离子(SO_4^{2-})的非对称伸缩振动和弯曲振动,是SSD分子中特征官能团的典型体现。在PAAS/CA/SSD水凝胶的FT-IR光谱中,上述SSD的特征吸收峰均清晰可见,且未出现新的特征吸收峰。这表明在凝胶形成过程中,SSD与PAAS/CA双网络基质之间未发生显著的化学反应,二者主要以物理方式结合,SSD的分子结构得以保持。

进一步地,通过X射线衍射(XRD)对SSD粉末及PA-10水凝胶的晶体结构进行了分析。如图2(b)所示,纯SSD在 2θ 为16.2°、18.6°、27.89°和28.8°等处显示出强烈的衍射峰,分别对应其(2 2 0)、(0 2 1)、(-1 0 4)和(-2 0 4)晶面,表明样品具有良好的结晶性。而在PA-10水凝胶的XRD图谱中,这些特征衍射峰的位置与纯SSD基本一致,证明即使被封装在由共价键、氢键和离子键交联构成的双网络凝胶中,SSD仍然保持了其固有的晶体结构,未发生晶型转变或产生新的结晶相。

综上SSD与PAAS/CA双网络凝胶之间仅为物理结合。这种简单的物理包覆机制使得SSD在复合过程中能够完好地保持其自身的分子结构与晶体性质,从而使得最终材料同时兼具SSD的相变功能与双网络水凝胶的三维网络结构特性。

2.3.3 热导率

热导率是影响相变材料实际应用范围的关键因素之一,尤其对于热导率普遍较低的有机相变材料而言,其热传输能力受限更为显著。相比之下,本研究所制备的PAAS/CA/SSD水凝胶在热导率方面

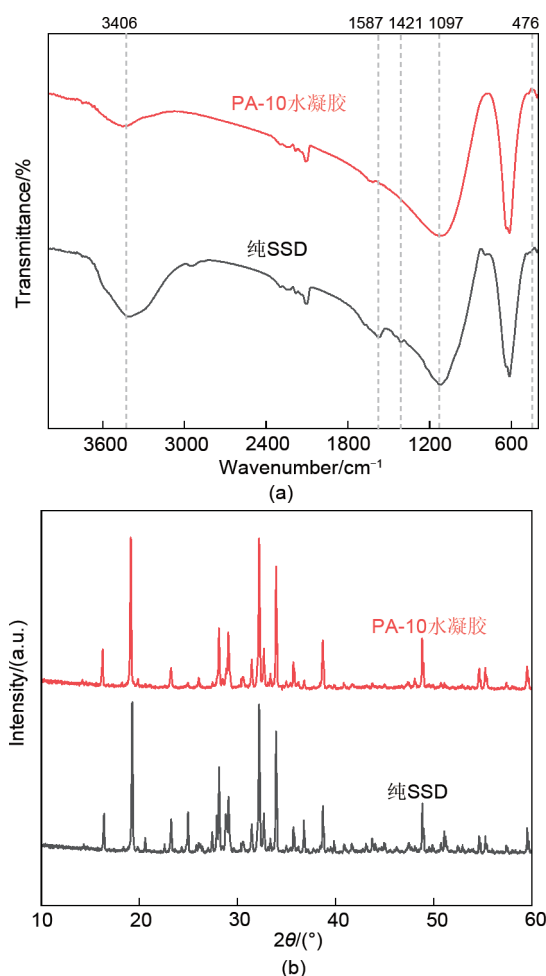


图2 纯SSD与PA-10的(a) FT-IR光谱和(b) XRD衍射图
Fig. 2 (a) FT-IR spectra and (b) XRD patterns of pure SSD and PA-10

表现出明显优势。如图3所示,测试结果表明,纯SSD的热导率为0.82 W/(m·K),是材料体系中热导性能的主要贡献者。尽管海藻酸钠(SA)和聚丙烯酸钠(PAAS)的热导率分别仅为0.41 W/(m·K)与0.19 W/(m·K),但当PAAS质量含量低于10%时,复合水凝胶的整体热导率仍可维持在0.82 W/(m·K)以上。这一现象可归因于SSD与PAAS-CA双网络水凝胶基体之间形成了三维连续的热传导通路,有效抑制了声子散射,从而促进了热量的高效传输。然而,随着水凝胶中PAAS质量分数进一步增加(>10%),材料热导率下降至0.67~0.69 W/(m·K)。这是由于体系中低热导性组分比例上升,逐渐形成了以PAAS为主导的低热导率网络结构,阻碍了整体热传导效率。

2.3.4 结晶/熔融态力学性能

利用万能试验机对结晶状态下5 mm厚度的

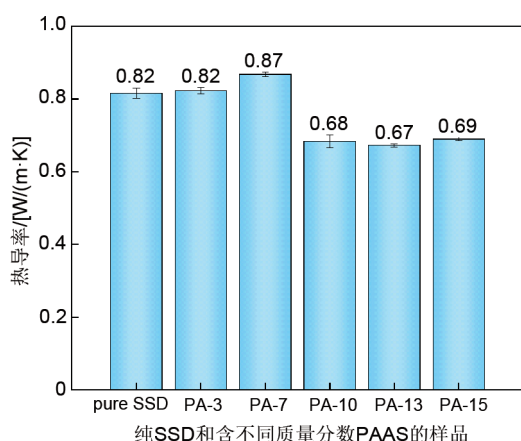


图3 纯SSD和不同质量分数PAAS样品的热导率
Fig. 3 Thermal conductivity of pure SSD and samples with different mass fractions of PAAS

PAAS/CA/SSD水凝胶进行了单轴拉伸测试。测试前,样品均于5℃环境中恒温存放24小时以确保SSD充分结晶。结果表明,水凝胶的拉伸性能主要源于PAAS-CA双重网络结构,该结构通过链缠结与交联点有效分散应力,从而赋予材料优于纯SSD晶体或熔融态液体的机械稳定性与应用灵活性。

不同PAAS含量的水凝胶在结晶状态下的应力-应变曲线如图4(a)所示。当PAAS含量较低时,体系中硬脆的SSD晶体占主导,导致材料的应变与拉伸强度均处于较低水平。随着PAAS含量提高,双网络结构逐渐成为力学行为的主导因素,PA-10样品表现出最优的综合性能,其拉伸强度与断裂伸长率分别达到0.29 MPa与16%。值得注意的是,当PAAS质量含量进一步增加(>10%)时,SSD含量的降低会使其提供的结晶水量减少,进而导致凝胶网络塑化不足,拉伸性能出现回落,说明水分对维持凝胶柔软性与强度具有关键作用。

为探究相变对力学行为的影响,将新的同样条件下制备的5 mm样品置于40℃烘箱中使SSD完全熔融后再次测试[图4(b)]。熔融后,SSD释放出的水分子进入凝胶网络,使材料外观显著软化。对于低PAAS含量的PA-3样品,大量自由水渗入甚至析出,虽使其断裂伸长率最大,但也严重破坏了网络完整性,导致强度最低。相比之下,高PAAS含量的PA-15样品在熔融态下因获得适量水分补充,其柔软性与拉伸强度均较结晶态有显著提升。整体上,熔融态样品因水分引入而更柔软、延展性更好,但也因结构松散而易在拉伸中发生应力集中,导致强度普遍低于结晶状态。

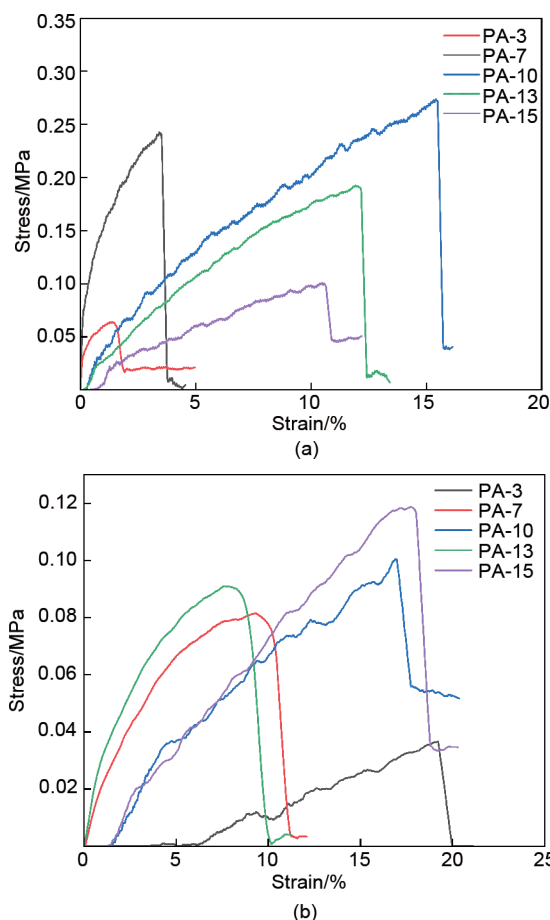


图4 结晶(a)和熔融(b)状态下不同样品的拉伸性能
Fig. 4 Tensile properties of different samples in the (a) Crystalline and (b) Molten states

2.3.5 固液相变防泄漏性能

防泄漏性能是评价相变材料稳定性的核心指标。本研究通过滤纸扩散法对纯SSD晶体及不同PAAS含量的复合水凝胶进行了对比测试,结果如图5所示。在高于SSD熔点的50℃环境下持续加热2 h后,纯SSD晶体完全熔化并呈液态铺展,在滤纸上形成了巨大的浸润圆环,彻底失去了原始形貌。对于PA-3和PA-7样品,虽然聚合物网络的引入使其能够维持大致的轮廓,但由于交联密度不足,熔融态的水合盐仍通过网络空隙渗出,在滤纸上留下了明显的湿润痕迹。

值得注意的是,当PAAS质量分数提升至10%(即PA-10样品)时,材料表现出了卓越的形状稳定性。在50℃加热2 h后,PA-10样品下方的滤纸保持完全干燥且洁净,无任何可见的液体泄漏斑迹。PA-13和PA-15样品也展现了同样的零泄漏特性。这表明10%的PAAS含量是实现完全封装的临界配

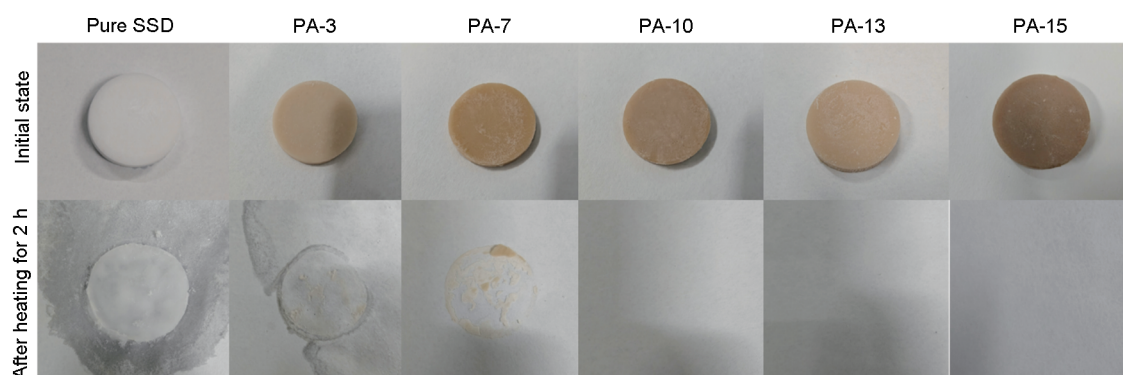


图5 纯SSD及PAAS/CA/SSD复合水凝胶在50℃加热2 h前后的防泄漏性能对比图

Fig. 5 Leakage test results of pure SSD and PAAS/CA/SSD hydrogel samples before and after isothermal heating at 50°C for 2 h

比优化点。该性能的提升归因于PAAS/CA双网络构建的高密度三维骨架产生了强烈的毛细吸附作用和空间限域效应,将液态水合盐牢牢束缚在微米级孔隙内,从而有效克服了无机水合盐在固-液相变过程中的泄漏痛点。

综合上述对材料的热特性、传热效率、结构稳定性、机械强度以及封装可靠性的系统性评价,本研究最终确定PA-10(PAAS质量分数10%)为最优材料配比。本工作后续关于过冷度抑制以及均匀低厚度材料成型调控的研究均基于PA-10这一最优配方展开。

2.3.6 过冷度调控

显著的过冷现象是限制SSD在相变储能领域实际应用的关键问题之一^[12]。在众多用以抑制过冷的增稠剂或成核剂中,硼砂因其低添加量、高效率的特点而备受关注^[16]。为拓展PAAS/CA/SSD水凝胶的应用潜力,本研究基于前述优选配方PA-10,在固定SHMP用量的条件下,系统考察了硼砂添加量对材料过冷度的影响,旨在确定其最佳质量分数。

实验采用高低温循环箱对样品进行熔融-冷冻循环,并利用安捷伦数据采集仪记录温度变化过程。通过绘制冷却阶段的温度-时间曲线(步冷曲线)分析过冷行为,此处将过冷度定义为相变温度与结晶起始温度之差。如图6所示,未添加任何成核剂时,体系的过冷度可达18℃以上。

SHMP在体系中作为晶形调节剂,能够有效调控SSD的晶体形貌与尺寸,同时维持其相变焓值基本稳定。而硼砂则作为高效的异相成核剂,与SHMP协同作用,共同促进SSD从液态向结晶态

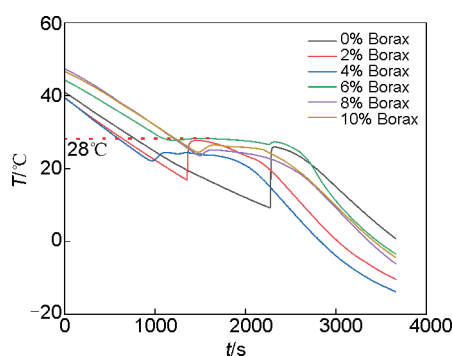


图6 不同质量分数硼砂对PA-10过冷度的影响

Fig. 6 Influence of different mass fractions of borax on the supercooling degree of PA-10

的转变。由图6可见,当硼砂添加质量分数在0~6%范围内逐渐增加时,过冷度随之显著降低;至添加量为6%时,过冷现象几乎完全消除,过冷度接近0℃。然而,当硼砂含量超过6%后,过冷度反而出现回升。该现象的产生原因可能在于:过量硼砂在凝胶体系内趋于过饱和,进而降低其分散均匀性;这种不均匀分布会阻碍SSD晶体的有序成核过程,最终致使过冷现象再次出现。

3 PAAS/CA/SSD双网络水凝胶的表面张力调控研究

3.1 表面张力调控实验

按上述方法制备得到水凝胶溶液,但是更改其模具厚度,制备1 mm厚度的水合盐凝胶。在最后一步添加引发剂时分别加入质量分数为1‰~5‰的表面活性剂,并通过平板压制法制备。

3.2 表面润湿性与铺展成型性能

由图7(a)可以看出仅通过平板压制的方法制备

得到1 mm的水合盐凝胶存在许多的孔洞,严重影响水合盐凝胶性能。本研究对表面活性剂的选择综合考量了高盐电解质耐受性、界面调控效率及结构兼容性。首先,针对SSD高浓度环境引发的“盐析”风险,选用非离子型体系以确保其在饱和盐溶液中的化学稳定性;其次,鉴于1 mm超薄规格下流体受到的重力不足以克服其内部高内聚力的工艺挑战,利用杜邦FS-3100极致的表面张力降低能力,仅需质量分数1‰的极低添加量即可高效降低表面张力,使前驱液能自发铺展实现均匀成膜。由于该活性剂在极低剂量下即可发挥高效调控作用,其微小的质量占比几乎不挤占体系中核心相变材料的物理空间,从成分占比上保证了材料的潜热储能密度不受损失,实现了工艺改性与热性能维持的完美协同。

杜邦FS-3100属于非离子型氟碳表面活性剂,其活性组分为部分氟化醇取代的乙二醇,化学全称为聚氧乙烯单(3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟己基)醚。该活性剂分子由具有极低表面能的短链(C6)全氟烷基疏水端(Rf)与聚氧乙烯亲水尾组成。其作用机理体现在界面热力学的定向调控:FS-3100分子能自发向气-液界面迁移,亲水端通过氢键或极性作用与凝胶前驱液中的水分子及盐离子结合,而极疏水的氟碳短链则朝向空气相或模具界面定向排列。这种有序排列取代了表面原本具有高内聚力的水分子簇,将界面分子间的强极性吸引转变为氟碳链间极弱的范德华力。这种界面能级跃迁不仅使接触角从 111.1° 锐减至 42.2° (图7),还通过显著增大铺展系数,使体系由“不润湿”转变为“自发铺展”,从而彻底消除了超薄模具制备过程中的孔洞缺陷。

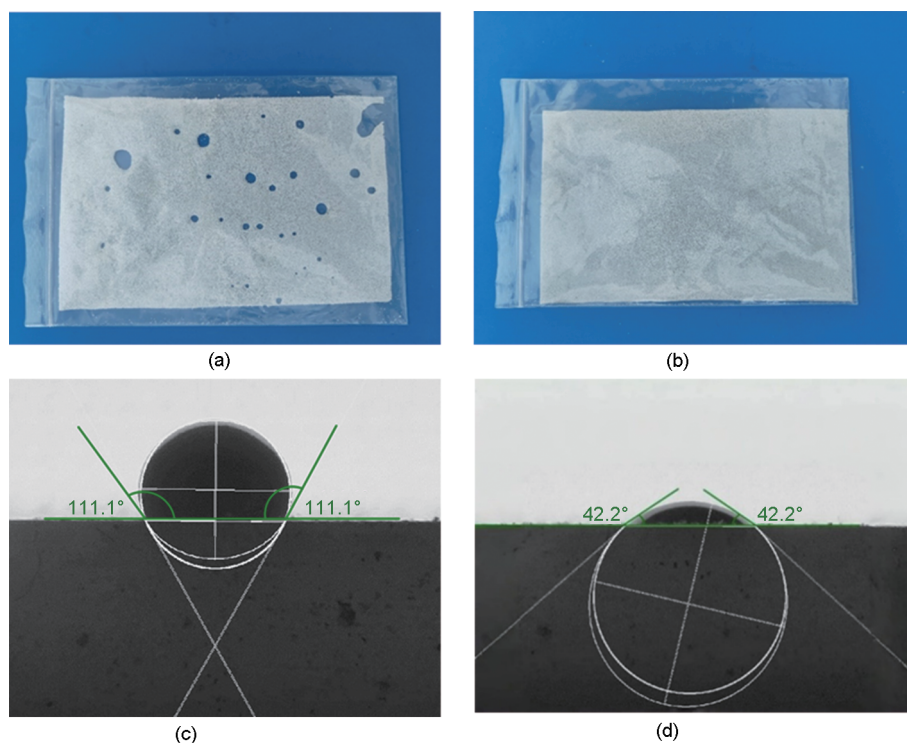


图7 (a) 未加表面活性剂的样品实物图; (b) 添加1‰表面活性剂用样品实物图; (c) 未添加表面活性剂凝胶接触角; (d) 添加1‰表面活性剂凝胶接触角

Fig. 7 (a) Photographs of the sample without surfactant; (b) Photographs of the sample with 1‰ surfactant; (c) Contact angle of the gel without surfactant; (d) Contact angle of the gel with 1‰ surfactant

为验证上述机理,本研究尝试对添加表面活性剂前后的水凝胶进行表面张力测量。然而,由于水凝胶本身黏度较高,且测试需在特定温度条件下进行,常规液体表面张力测试方法难以适用。因此,实验自主搭建了接触角测量平台,通过接触角的变

化间接反映表面张力的调控效果。

如图7(c)、(d)所示,分别对PA-10样品及其添加1‰表面活性剂后的样品进行了接触角测试。使用移液枪准确移取3 μ L凝胶液体滴加于硅胶模具表面,并通过数码相机记录其形貌。接触角测试结

果表明,加入表面活性剂后,水凝胶在硅胶表面的接触角由 111.1° 显著降低至 42.2° ,说明表面活性剂有效降低了水凝胶的表面张力,改善了其在固体基底上的润湿行为,从而使其能够在 1 mm 浅槽模具中实现均匀铺展。

3.3 微观形貌结构分析

通过使用扫描电子显微镜(SEM)观察 PAAS/CA/SSD 水凝胶的图像,本研究从微观层面探讨了双网络水凝胶对 SSD 的包覆效果。图 8(a)~(c)是 PA-10 水凝胶的 SEM 图像,可以明显地看出聚丙烯酸钠和海藻酸钙构成的多孔网络结构。并且可以看到 SSD 晶体被嵌在了网络交联形成的孔隙中,

而且孔隙规则,稳定。图 8(d)~(f)展示的是 Pure SSD 的 SEM 图像,可以明显地看出,显示出的是单一的晶体结构,粒子形状规则,边界清晰,表面相对平滑。晶体的形状为规则的多面体,这是典型的无机晶体结晶行为的体现。图 8(g)~(i)是加了 1‰ 表面活性剂后的 SEM 图像,水凝胶的微观结构变得疏松和不规则。孔隙增大,且孔隙之间的连通性显著提高,表面结构出现了明显的网状特征。因为表面活性剂分子在凝胶网络中的分布可能会干扰 PAAS 和 CA 链段之间的物理交联点,或者改变水合盐晶体在网络中的成核均匀性,结构的整体连续性和稳定性下降,从而导致宏观拉伸强度的回落。

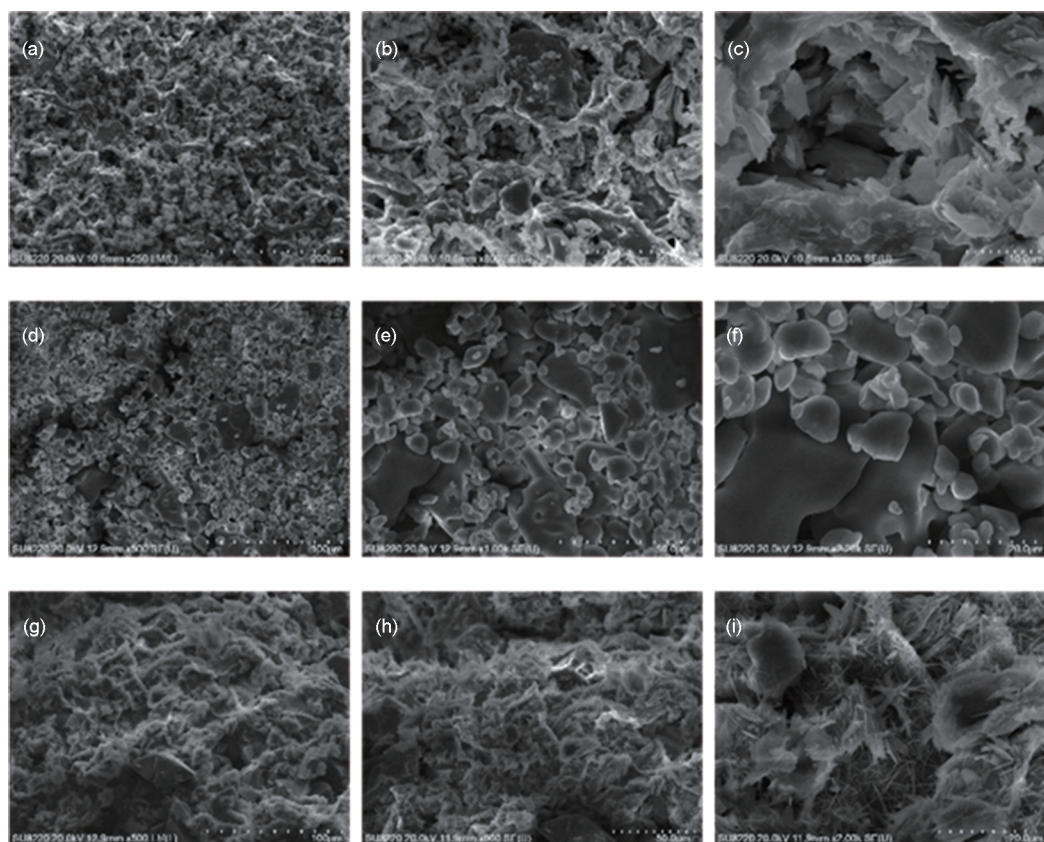


图 8 不同材料的 SEM 图像: (a)~(c) PA-10 的 SEM 图像; (d)~(f) Pure SSD 的 SEM 图像; (g)~(i) PA-10 加 1‰ 表面活性剂后的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of different materials: (a)~(c) SEM images of PA-10; (d)~(f) SEM images of Pure SSD; (g)~(i) SEM images of PA-10 with 1‰ surfactant

3.4 表面活性剂对拉伸性能和相变特性的影响

1 mm 低厚度规格是水合盐凝胶达成高效热响应特性与拓宽应用场景的核心形态需求,而凝胶体系固有的高表面张力特性,则是限制其成型精度、力学性能稳定性的关键限制性因素。图 9 清晰呈现了在 1 mm 厚度条件下,表面活性剂添加对水凝胶

性能的显著优化效果:未添加表面活性剂时,凝胶液体因表面张力过大(硅胶模具表面接触角达 111.1°),在 1 mm 浅槽模具中难以均匀铺展,仅通过平板压制法制备的样品存在大量贯穿性孔洞,网络结构完整性遭到严重破坏,其拉伸强度不足 0.04 MPa ,断裂伸长率处于极低水平,无法满足

实际应用对结构稳定性的基本要求。

随着表面活性剂添加质量分数从1‰增至5‰, 凝胶表面张力得到有效调控(接触角最低降至42.2°), 1 mm厚度下的铺展性显著改善, 孔洞缺陷大幅减少, 材料结构均匀性明显提升, 对应的拉伸性能呈现出规律性优化特征。其中, 1‰的表面活性剂添加量展现出最优效果, 该条件下1 mm厚水凝胶的拉伸强度与断裂伸长率均达到峰值, 相较于未添加表面活性剂的孔洞样品实现了质的飞跃, 充分证明表面活性剂能够改善凝胶在模具表面的润湿与铺展行为, 有效解决了1 mm超薄厚度下的成形难题, 同时显著提升了材料的力学性能稳定性。

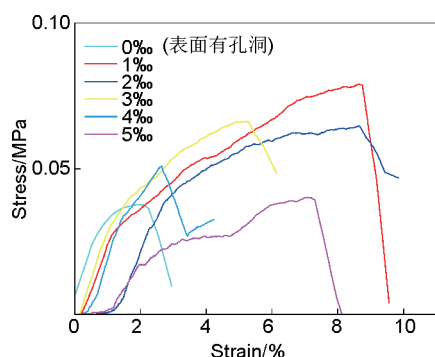


图9 表面存在孔洞和加入不同质量分数表面活性剂的1 mm水凝胶样品拉伸性能测试

Fig. 9 Tensile performance tests of 1 mm-thick hydrogel samples with porous surfaces and different mass fractions of surfactant

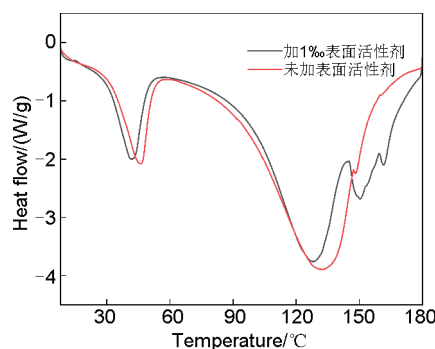


图10 添加1‰表面活性剂前后材料的DSC升温曲线图
Fig. 10 DSC heating curves of the materials before and after adding 1‰ surfactant

为进一步评估表面活性剂对材料储热性能的影响, 对添加1‰表面活性剂前后的样品进行了DSC测试。如图10所示, 两组样品的DSC曲线基本吻合。在相变焓值方面, 未添加与添加表面活性剂的样品分别为119.7 J/g与121.1 J/g; 分解焓值分别

为913.5 J/g与946.4 J/g, 差异均在实验误差范围内。结果表明, 表面活性剂的引入未显著改变SSD的化学结构与相变行为, 材料的储热能力与热稳定性得以保持。

4 结 论

本研究以储热储冷领域不同应用场景对超薄柔性相变材料的开发需求为导向, 针对SSD基相变材料的性能缺陷及超薄水凝胶的成型工艺难题, 开展了SSD基双网络水合盐凝胶的制备、性能调控及超薄成型关键技术研究, 旨在为储热储冷材料的轻薄化开发、装置微型化设计及系统运行优化提供实验依据和技术支撑, 所得主要结论如下。

(1) 本研究成功制备了一种基于SSD的双网络水合盐凝胶, 探究了PAAS与SSD配比对材料热特性与力学性能的影响。结果表明, PA-10配比(PAAS质量分数10%)展现出最优的综合性能: 其相变温度为31.88°C, 相变焓为119.7 J/g; 热分解温度为88.81°C, 分解焓达913.5 J/g; 在结晶状态下, 拉伸强度为0.29 MPa, 断裂伸长率为16%, 压缩性能兼具无机水合盐的刚度与水凝胶的柔韧性。针对SSD固有的过冷问题, 本研究通过添加质量分数为1% SHMP与6%硼砂作为复合成核剂, 使过冷度降至接近0°C, 显著提升了材料的相变可控性。

(2) 为进一步改善水凝胶在低厚度条件下的铺展性能, 通过引入表面活性剂有效调控其表面张力; 在加入质量分数为1‰表面活性剂后, 水凝胶溶液在硅胶模具表面的接触角由111.1°显著降低至42.2°, 证实其在模具表面润湿性得到明显改善, 为制备均匀低厚度水凝胶提供了可行路径。结构表征与性能测试进一步表明, 表面活性剂的加入虽使双网络结构略有松散, 导致拉伸强度一定程度下降, 但与常规压制工艺所获样品相比, 其力学性能仍具显著优势。此外, DSC测试结果显示, 添加表面活性剂后材料的相变焓与分解焓均未发生显著变化, 说明其热性能保持稳定, 未受表面活性剂的改性影响。

本研究制备的SSD基超薄双网络水合盐凝胶, 适配人体热管理、锂离子电池热管理及热失控防护等多场景的储能需求, 为无机水合盐中低温储热储冷材料的轻薄化开发提供了新的技术路径。同时,

本研究在相变材料配方优化、过冷度定量调控、超薄成型表面张力调控等方面取得的研究进展,也为储热储冷装置的微型化、柔性化设计及系统运行优化提供了重要的实验依据和技术参考,对推动中低温储热储冷技术的工程化应用具有重要的实践意义。

参考文献

- [1] LI Y X, ZHAO L, CHEN Z Y, et al. Sodium alginate/erythritol/d-mannitol phase change materials for long-term thermal energy storage and controllable release[J]. ACS Omega, 2025, 10(31): 35161-35169.
- [2] YANG W S, YAO Z B, LI X X, et al. Advancing battery safety system: Introducing eutectic hydrated salt composite phase change materials with two stage thermal storage properties[J]. Green Energy & Environment, 2026, 11(1): 148-168. DOI: 10.1016/j.gee.2025.05.011.
- [3] LIN N Z, LI C C, ZHANG D Y, et al. Emerging phase change cold storage materials derived from sodium sulfate decahydrate[J]. Energy, 2022, 245: 123294. DOI:10.1016/j.energy.2022.123294.
- [4] 闫博康, 李林峰, 李元元, 等. SSD/PAM-SA 双网络复合相变水凝胶的制备及热性能研究[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(10): 3369-3375. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0246.
YAN B K, LI L F, LI Y Y, et al. Preparation and thermal properties of SSD/PAM-SA dual-network composite phase change hydrogels [J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(10): 3369-3375. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0246.
- [5] SUN J X, DONG Q C, WU H, et al. Review of salt hydrates materials in phase change heat storage and thermochemical heat storage: Mechanism, optimization method and application [J]. Applied Thermal Engineering, 2025, 278: 127291. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2025.127291.
- [6] MOHAMED S A, AL-SULAIMAN F A, IBRAHIM N I, et al. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 70: 1072-1089. DOI:10.1016/j.rser.2016.12.012.
- [7] 吴渝, 冀志江, 王永超, 等. 十水硫酸钠/膨胀蛭石薄膜复合相变材料的制备及性能分析[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(10): 3142-3150. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0035.
WU Y, JI Z J, WANG Y C, et al. Preparation and performance analysis of sodium sulfate decahydrate/expanded vermiculite film phase change composite[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(10): 3142-3150. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0035.
- [8] ZHANG B L, ZHU Y H, ZHAO H B, et al. Preparation and properties of sodium sulfate decahydrate shape-stabilized composite phase change material for solar greenhouse[J]. Materials Today Communications, 2025, 42: 111422. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.111422.
- [9] FU W W, LAO J Y, CHEN L W, et al. Design of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ /diatomite composite phase change materials with low supercooling degree, excellent thermal properties and corrosion resistance for building energy conservation[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 84: 110922. DOI:10.1016/j.est.2024.110922.
- [10] HE C H, CHEN H Y, HUANG Z, et al. Review on recent advances in shape-stable phase change hydrogels for thermal energy storage applications[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 128: 117245. DOI:10.1016/j.est.2025.117245.
- [11] QI X D, ZHU T Y, HU W W, et al. Multifunctional polyacrylamide/hydrated salt/MXene phase change hydrogels with high thermal energy storage, photothermal conversion capability and strain sensitivity for personal healthcare[J]. Composites Science and Technology, 2023, 234: 109947. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.109947.
- [12] TAYLOR R A, TSAFNAT N, WASHER A. Experimental characterisation of sub-cooling in hydrated salt phase change materials[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 93: 935-938. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2015.10.032.
- [13] TIAN H Q, DU L C, WEI X L, et al. Enhanced thermal conductivity of ternary carbonate salt phase change material with Mg particles for solar thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2017, 204: 525-530. DOI:10.1016/j.apenergy.2017.07.027.
- [14] LIU Y S, YANG Y Z. Form-stable phase change material based on $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ eutectic hydrated salt/expanded graphite oxide composite: The influence of chemical structures of expanded graphite oxide[J]. Renewable Energy, 2018, 115: 734-740. DOI:10.1016/j.renene.2017.08.097.
- [15] MAN X, LU H, XU Q, et al. Review on the thermal property enhancement of inorganic salt hydrate phase change materials [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108699. DOI:10.1016/j.est.2023.108699.
- [16] 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. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.02.045.