



无机水合盐复合相变储能材料的研究进展

常孙瑜^{1,2,3}, 张生娣^{1,2*}, 耿占立^{1,2}, 白万栋^{1,2}, 赵希望^{1,2,3}, 任秀峰^{1,2}, 赵彬钰^{1,2}, 申月^{1,2*}
(¹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; ²青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; ³中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 无机水合盐相变储能材料作为一种具有重要发展潜力的储热介质, 在建筑节能、电池热管理、个人热管理及太阳能存储等领域展现出广阔的应用前景。然而, 该类材料普遍存在过冷度大、相分离严重及循环稳定性差等固有瓶颈。现有的改性策略, 如添加成核剂或引入界面活性剂等, 虽可部分缓解上述问题, 但效果有限且适用范围较窄。复合材料策略作为一种高效可行的解决方案, 不仅能够全面改善纯水合盐材料的固有缺陷, 还可通过多组分协同效应显著提升其功能特性 (如导热性能和机械强度), 从而有效拓展其应用领域。本文系统综述了针对无机水合盐相变材料固有瓶颈的改性方法及复合材料策略的优化路径, 并探讨了复合改性对材料功能特性的提升机制。在此基础上, 进一步分析了该类复合材料在个人热管理、电池热管理、太阳能存储及建筑节能等领域的功能拓展研究进展。文末总结了当前研究中存在的不足, 并对未来发展方向提出了建议。

关键词: 无机水合盐; 相变材料; 改性研究; 复合储热材料

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0559

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-17

Research progress of hydrated inorganic salt composite phase change energy storage materials

Chang Sunyu^{1,2,3}, Zhang Shengdi^{1,2*}, Geng Zhanli^{1,2}, Bai Wandong^{1,2}, Zhao Xiwang^{1,2,3},
Zhao Binyu^{1,2}, Shen Yue^{1,2}

(¹Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Comprehensive and Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai, 810008; ²Qinghai Key Laboratory of Salt Lake Resource Chemistry, Xining, Qinghai 810008; ³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Inorganic hydrated salt phase change energy storage materials, as a type of thermal storage medium with significant development potential, exhibit broad application prospects in building energy conservation, battery thermal management, personal thermal management, and solar energy storage. However, these materials generally suffer from inherent bottlenecks such as high supercooling degree, severe phase separation, and poor cyclic stability. Although existing modification strategies, such as the addition of nucleating

收稿日期: 2026-07-21; 修改稿日期: 2026-06-29。

基金项目: 青海省中央引导地方基金项目 (2025-ZY-046); 青海省“昆仑英才”人才项目 (QHKLYC-GDCXCXY-2025-025); 西宁市“夏都菁英”人才项目。

第一作者: 常孙瑜 (2003—), 男, 硕士研究生, 研究方向为相变储能材料, E-mail: ccql100681@163.com; 通信作者: 申月, 副研究员, 研究方向为盐湖能源材料, E-mail: shenyue@isl.ac.cn; 张生娣, 工程师, 研究方向为储能材料, E-mail: zhangshengdi@isl.ac.cn。

引用本文: 常孙瑜, 张生娣, 耿占立, 等. 无机水合盐复合相变储能材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-17.

Citation: Chang Sunyu, Zhang Shengdi, Geng Zhanli, et al. Research progress of hydrated inorganic salt composite phase change energy storage materials[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-17.

agents or the introduction of surfactants, can partially alleviate the above issues, their effects are limited and the applicability is narrow. The composite material strategy, as an efficient and feasible solution, not only comprehensively improves the inherent defects of pure hydrated salts but also significantly enhances the functional properties (e.g., thermal conductivity and mechanical strength) through multicomponent synergistic effects, thereby effectively expanding their application fields. This paper systematically reviews the modification methods targeting the inherent bottlenecks of inorganic hydrated salt phase change materials and the optimization pathways of composite material strategies, and discusses the enhancement mechanisms of composite modification on the functional properties of the materials. On this basis, the research progress on the functional expansion of such composite materials in the fields of personal thermal management, battery thermal management, solar energy storage, and building energy conservation is further analyzed. Finally, the current deficiencies in the research are summarized, and suggestions for future development directions are proposed.

Keywords: Inorganic hydrated salts; Phase change materials; Modification research; Composite thermal energy storage materials

化石资源过度开采导致的全球温室气体排放超标, 燃料价格的持续高升, 是目前推进可再生资源更为有效利用的最核心驱动力。储能技术作为衔接能源供需、提升全国能源开发战略部署稳定性和可靠性的关键支撑, 它的研发重要性堪比新能源探索。在当今社会, 如何实现以一种更为有效的方式吸收和存储能量, 并且保持能量长期低损耗保存, 仍然是能源领域亟需解决的重大挑战。目前存在的储能方式主要分为机械能存储、电能存储和热能存储三大类, 其中热能存储又可以分为显热存储、潜热存储和热化学存储^[1-4]。显热存储主要是通过升高或降低温度实现能量存储, 但其依赖温度变化的特性导致输出过程中温度波动较大, 无法维持恒定的输出温度, 且其储能密度偏低, 需占用更为庞大的存储空间, 这限制了在空间更为紧密的环境下的应用^[5]。热化学存储是基于可逆化学反应进行储热, 但该技术需要设计繁杂的反应器, 分离和回收系统, 这造成了较高的制造和维修成本, 同时热化学反应可能会产生有毒或有腐蚀性的产物, 这可能会对安全性造成一定威胁^[6]。潜热存储通过相变材料 (PCMs) 在相变过程时的吸放热实现热能的储存和释放, 相较其他两种热能储存方式展现出显著优势, 相比显热存储, 潜热存储具备更高的储能密度, 可在更小的体积内实现相对更大容量的热能储存。况且, 相变材料作为进行潜热储热的核心介质, 其所具备的恒温储热特性可以减少储热过程中

的温度梯度损耗, 尤其适合太阳能等间歇性能源^[1, 5]。

作为潜热储存的能量载体, 相变材料的性能可以直接决定储热系统的储能大小, 由相变过程可以分为固-固、固-液、固-气、液-气转变。根据材料特性又可将相变材料分为有机相变材料、无机相变材料以及复合相变材料^[6]。有机相变储能材料根据材料性质不同可以分为石蜡和脂肪酸、醇、酯等非石蜡材料, 这一类相变材料具备固态成型性好、性能稳定、毒性较小、不易出现过冷和相分离现象的优点, 但有机相变材料导热系数偏低, 体积变化大, 易泄漏, 具有可燃性限制了其高效储能应用^[7, 8]。无机相变材料主要包括无机水合盐类、熔融盐类以及各金属及合金, 其中水合盐材料主要有热导率高、相变焓大、储能密度大, 不易燃、易获得和成本低等优点^[4, 9]。但其同时也具备腐蚀性、循环稳定性较差, 相变过程过冷度高且易发生相分离现象^[10], 本文将重点综述这些特性产生的原因和针对这些缺陷的有效方案。

无机水合盐相变材料所具备的相变焓值高、来源广泛、安全无毒等特点, 使其成为无机相变材料中备受关注的材料^[11]。水合盐是指含有结晶水的盐类物质, 该物质的水分子通过静电力与盐离子形成较为稳定的离子-分子复合物, 在通常情况下结晶水和盐会有一个固定的比例, 在不同梯度的温度加热情况下, 结晶水会以一定比例脱出, 然而由于盐

和结晶水之间作用力很强，可以在加热过程中以融化脱水的形式储热，并在冷却过程以再结晶的形式进行放热^[10]。丁益民等^[12]总结了常用的水合盐的相变物化数据，从所给数据可以得到单一水合盐相变材料普遍具备较高的相变储热，同时不同材料由低到高对应不同相变温度，符合不同场景下的温度对标问题，明确无机水合盐可以作为优良相变储能材料的结论。而单一的水合盐作为一种相变材料仍存在一定问题，相当一部分具备高潜热，中高相变温度的水合盐材料存在不一致熔化或半一致熔化行为，这会导致多轮循环以后出现相分离现象导致储能性能大幅劣化，一般情况下，纯水合盐材料也会由于存在缺少晶核导致出现过冷现象，纯水合盐相变材料相变温度范围虽然大，却不总是满足现实应用的需要^[13]。在目前研究进度中，将单一水合盐材料与其他材料复合形成新型复合储能材料，可以同时解决以上问题，也是水合盐相变材料最为成熟的应用路径^[14]。

无机水合盐复合相变储能材料是水合盐的改性方法之一，其本质即为针对单一相变材料出现的缺陷（如过冷、相分离等）和根据所要应用的场景，将一些功能材料例如纳米材料、多孔材料或聚合物进行复合，以实现性能提升的效果^[11]。如为了解决相分离导致的循环潜热下降，王佩祥等人^[15]将多孔网状膨胀石墨及九水硅酸钠和十二水合磷酸氢二钠形成复合材料，结果显示，在温水浴中加入足量膨胀石墨，可消除十二水合磷酸氢二钠的相分离现象，明显提高热导率。为降低过冷度过大的情况，Li等人^[16]以三水醋酸钠（SAT）为研究对象，以羧甲基纤维素为增稠剂，十二水合磷酸氢二钠为成核剂进行改性后，加入一系列不同含量的铜金属泡沫进行封装改性，最后经过20次冷冻循环以后，改性后的相变材料过冷度从3.78℃降低至2.54℃，这证明可以通过复合金属泡沫形式以辅助过冷度降低。更多相关的研究进展将在下文进行综述。

本文旨在系统综述无机水合盐复合相变储能材料的研究进展。首先，阐述水合盐材料固有的性能瓶颈及相应的解决策略，并探讨复合相变材料的改性路径。其次，介绍当前无机水合盐复合相变材料的功能化改性和多场景响应特性。最后，综述该类材料在各应用领域研究进展，明确其当前面临的挑战及未来的发展前景。

1 单一水合盐固有瓶颈及其复合材料改性策略

1.1 过冷现象

过冷是指液态物质在冷却过程中温度降至平衡凝固点（即热力学熔点）以下但仍保持液态不发生结晶的亚稳态现象^[17]。过冷的本质是指体系中难以形成具有临界半径的稳定晶核，凝固过程被自由能势垒所阻碍，主要的发生原因可能是缺少成核中心或体系纯度过高等，这一问题在无机水合盐类相变材料体现尤为严重，制约其实际储热应用^[18, 19]，以下为相关解决途径：

1.1.1 添加成核剂

根据Telkes规则可知，在过饱和无机盐水溶液中，无机盐类成核剂与待结晶盐的晶体学差异应该控制在15%以内，才能有效触发成核^[20]。例如Chen等人^[21]选用六水合氯化锶作为成核剂，其和目标待结晶盐七水合硫酸钠-三水合醋酸钠结构匹配度高，添加2 wt%的成核剂后，水合盐复合材料的过冷度降至0.46℃，远低于实际阈值。Xi等人^[22]针对三水合醋酸钠（SAT）水合盐提出了以磷酸氢二钠作为结构高匹配的成核剂辅助成核，实验结果证明，当磷酸氢二钠添加量达到2 wt%时，SAT/RGO气凝胶复合材料的过冷度从5.1℃降至1.9℃，体现良好的降低过冷度的效果。然而这一方案对成核剂的性质以及浓度要求高，成核剂的浓度超过5%会导致潜热下降^[23]。

1.1.2 封装技术

通过引入额外的壳层或容器材料约束相变区域，保留局部晶核，这能有效地缓解过冷现象，是目前常见的降低过冷度的辅助方法，其应用范围覆盖宏观及微纳米尺度，Tamaru等人^[24]以二氧化硅硬壳微胶囊（HSMC），对十二水合磷酸氢二钠进行封装，根据DSC结果显示，未封装样品过冷度为26.2℃，封装后降至0.7℃~2.7℃，证明封装能有效抑制过冷（图1(a)）。Zhou等人^[25]通过将SAT与月桂酸（LA）形成低共熔物，成功地解决了过冷度问题，DSC结果显示，当SAT和LA以4:6的质量比混合形成低共熔物后，过冷度为6.8℃（图1(b)），而单独的SAT即使冷却至0℃仍没有结晶，表明过冷度极大（图1(c)）。Sharma等人^[26]采用同轴静电纺丝技术对六水合氯化钙进行核壳结构封

装, DSC 结果表明, 未封装的样品过冷极其严重, 结晶温度低至 -10°C , 过冷度接近 40°C , 聚合物封装后结晶温度显著回升至 18.5°C , 过冷度大幅下降, 证明该方法有明确降低过冷度的效果。封装技

术虽然一定程度缓解过冷度, 但其仅为被动保留少量晶核, 非主动提供稳定成核位点, 因此目前只将其作为辅助方法使用。

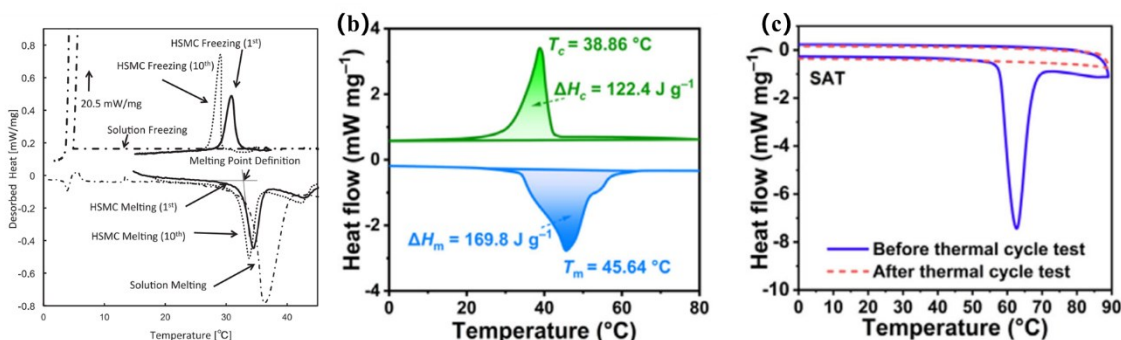


图 1 (a) 30 wt% 十二水合磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 溶液的二氧化硅硬壳微胶囊 (HSMC) 封装样品与未封装溶液的 DSC 升降温曲线对比^[18]; (b) SAT/LA 的质量分数 4:6 的 DSC 热图^[25]; (c) SAT 的 DSC 热图^[25]

Fig 1 (a) The DSC curves of Na_2HPO_4 30 wt% solution in HSMCs and without encapsulation^[18]; (b) DSC thermogram with a mass fraction of 4:6 for SAT/LA^[25]; (c) DSC thermogram of SAT^[25]

1.2 相分离

在储热过程中, 相变材料发生相变, 形成新的晶体结构时, 水合盐相变材料会表现出不同的熔融行为, 根据熔融时固液两相的组成是否一致, 可将其分为一致熔融、不一致熔融和半一致熔融三类, 在不一致熔融中, 水合盐受热过程中会分解为低水合度盐或无水盐固相, 以及各种不同组成的水溶液, 在冷却过程中这些产物并不能完全有效地重新结合, 未溶解的盐颗粒会沉降富集, 形成不可逆相分离, 在一致熔融中, 若因为环境和浓度发生骤变时, 也会出现相分离现象^[27, 28]。以下为相关的解决方案:

1.2.1 添加增稠剂

增稠剂可通过多种形式阻碍相分离现象, 如提高溶液黏度, 进而按照斯托克斯沉降定律可以减缓颗粒沉降速度, 如 Hu 等人^[29]将羧基甲基纤维素 (CMC) 作为增稠剂, 向三水合醋酸钠中添加 2-3 wt% CMC, 通过增加液体黏度进而减缓颗粒沉降, 经过 250 次以上循环, 添加了 CMC 的溶液相分离程度小于 8%, 而未添加的溶液相分离程度接近 40%, 说明添加 CMC 作为增稠剂可以有效提升稳定性。增稠剂同样可以试图构建三维网络, 限制颗粒运动进而阻止其聚沉, 例如 Kong 等人^[30]向三水合醋酸钠中添加 0.5-2 wt% 的 CMC 或 0.3-0.5 wt% 的黄原胶, 这两种增稠剂都可以通过形成三维网状

结构包裹颗粒, 阻止颗粒聚集沉降, 实验结果显示, 在历经 150 次热循环以后, 相分离程度仍小于 5%, 其中黄原胶的潜热损失损失仅 3.2%, 证明其具备降低相分离的能力, 同时可以保证防止一定的潜热损失, 具备优良的性能。

1.2.2 共晶化改性

通过将两种不同质量的水合盐混合以形成共晶体系可以改良相分离的方法^[31], 如 Ye 等人^[32]将三水合醋酸钠 (SAT) 与五水合硫代硫酸钠按质量比 70:30 混合形成共晶体系, 实验结果显示在符合建筑供暖温度 (即 40.9°C) 时, 经过 100 次循环后体系仍未出现相分离变化, 证明其优良稳定性。Ling 等人^[33]将六水合氯化镁与六水合硝酸镁按 41:59 质量比混合, 他们通过 Schrader 方程计算共晶点, 最后证明形成了一致熔化共晶体系, 实验结果表明, 即使经过超 1000 次的热循环, 共晶体系仍未出现相分离现象, 相变温度稳定在 56.6°C , 潜热保留率达到 92%, 这证明共晶具备较强的相分离抑制能力。然而值得注意的是, 共晶水合盐虽能抑制单一水合盐的相分离, 但共晶过程中仍可能因为成分比例偏差, 导致部分盐不参与共晶过程进而出现沉降的可能。李等人^[34]以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在质量比 6:4 的条件下熔融共混形成共晶水合盐, 利用十水焦磷酸钠、硫酸铵和尿素分别降低其过冷度和相变温度, 最后加入四种不同

目数的高吸水性树脂来锚定上述体系在其三维网络空间结构中，获得了四种不同体系的相变储冷凝胶。

成核剂法、封装法以及共晶法对过冷度的抑制

效果不同，，表1列举了这三种方法从过冷度降幅，潜热损失，循环稳定性，成本以及适合体系等维度各自的适用条件。

表1 成核剂法、封装法、共晶法三种方法各自的适用条件^[10, 35]

对比维度	成核剂法	封装法	共晶法
过冷度降幅	最显著，可将过冷度降至接近0℃	中等，微胶囊化等手段有一定改善效果	中等至有限，可调节相变温度，但部分体系过冷度仍较高
潜热损失	较小，配方优化后可控制在5.5%~7.4%以内	中等，部分惰性载体或壳材会稀释储热密度，导致潜热下降	可控，通过调整组分比例可优化潜热，但可能低于单一最优材料
循环稳定性	较好至优秀	优秀，是解决泄漏和相分离的核心手段	一般，需额外添加增稠剂等改善过冷稳定性和相分离问题 ^[10]
成本	低，添加少量即可，工艺简单	高，微胶囊或多孔载体封装工艺复杂，材料成本高	中等，需筛选和配比多种材料，成本高于单一成核剂法
适合体系	水合盐体系效果最佳，但对成核剂匹配性要求苛刻（晶格参数差<15%）	通用性强，尤其适用于易泄漏、有腐蚀性的无机盐和液态有机相变材料	通用性较好，可用于拓宽工作温度窗口、调控相变点，是有机-无机复合的常用策略

1.3 热导率低

水合盐相变材料普遍存在热导率偏低的固有短板，若导热性能不足将会大幅影响材料的储/释热速率，传热性能短板会限制其工程应用^[10]，以下为相关解决路径：

1.3.1 与多孔材料复合策略

多孔材料凭借其大比表面积、高孔隙率、高孔体积等特征，一直被认为是无机水合盐理想的支撑材料，仅依靠浸渍的方法就可以实现与无机盐的复合过程^[35]。目前，水合盐复合多孔材料已经获得了广泛的关注和研究，这类材料可以凭借多孔材料多孔骨架的物理吸附及支撑作用来抑制无机水合盐固液相变过程中相分离与泄露问题，同时可利用多孔材料的高导热性以提升热导率，在成核剂的协同下可以辅助降低过冷度^[36]。如 Ling 等人^[37]通过构建六水合氯化镁-六水合硝酸镁共晶盐体系（ES），并与多孔二氧化硅复合形成ES/SiO₂复合相变材料，对复合材料进行性能测定发现，SiO₂的加入使复合材料的导热系数提升了5%，这证明多孔复合相变材料具备综合改进水合盐相变材料热导率的性能（图2(e)）。Blackley 等人^[38]以六水氯化钙（CCH）作为相变基体，采用TX-100非离子表面活性剂对蠕虫状多孔膨胀石墨（EG）进行亲水化改性，通过真空浸渍/改性压缩EG定形复合相变材料，多孔膨胀石墨相互连通的层状空隙可以包裹熔融态水合盐，这可以有效避免相分离和泄露，测试结果表明，纯固态的六水氯化钙热导率仅1.09 W/(m·K)，经多孔改性EG复合以后材料的热导率达到4.25

W/(m·K)（图2(a)），导热性能提升290%，体现出卓越的热导率改善作用。Li 等人^[39]通过蠕虫状多孔膨胀石墨（EG）与十水合硫酸钠（SSD）复合制备多孔复合相变材料，SSD先预处理与羧甲基纤维素（CMC）、十水硼砂（broax decahydrate）与OP-10（乳化剂）混合制得SSD-CBO，以防止初步过冷和相分离，所制备的SSD-CBO/EG复合相变材料在1次热循环后仍保持均一体系，经50次热循环后无明显分层，相比而言纯SSD熔融后会因为密度差异出现分层。且由于EG孔隙完全包裹SSD-CBO，即使在高于SSD熔点下长期加热，复合材料仍无液体泄漏，同样复合材料的导热系数达1.96 W/(m·K)，是纯SSD的3.6倍，导热效率明显提升（图2(c)-(d)）。Stever 等人^[40]将不同孔隙规格的铜、铝金属泡沫与三水合醋酸钠水合盐相变材料进行复合，实验表明80 PPI的铜泡沫复合体系热导率可达2.62 W/(m·K)（图2(b)），这相较于纯水醋酸钠提升388.15%，这大幅降低传热阻力，实现热导率大幅提升。综上可以证明，复合多孔材料策略是综合提升无机水合盐相变材料热导率的优异方法，其提升方面广且提升效率高。

1.3.2 与纳米材料复合策略

复合纳米材料指的将无机水合盐同纳米颗粒（如纳米管、纳米片及纳米粉）复合，依靠纳米颗粒的高比表面积、高导热性，以及在水合盐基体中构建连续导热网络构建，同时提供异相成核位点来提升综合性能^[41, 42]。如 Said 等人^[43]针对常用无机水合盐（如SAT、SSD等）的固有缺陷，总结了通过

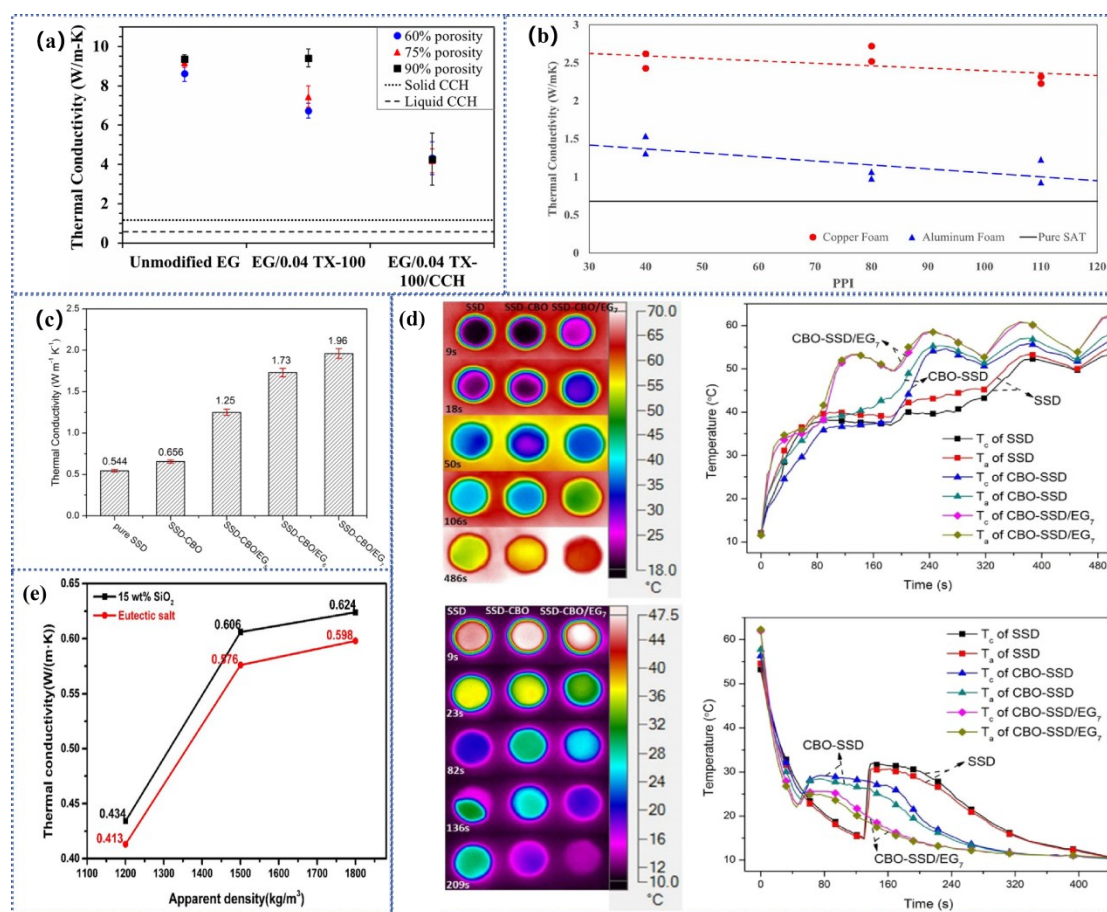


图2 (a) 不同孔隙率未改性/表面改性膨胀石墨及复合六水氯化钙相变材料在 15-80 °C 区间的热导率变化曲线^[38] (b) 不同 PPI 铝泡沫、铜泡沫复合三水醋酸钠相变材料的热导率变化曲线^[40]; (c) 纯 SSD、SSD-CBO 及不同膨胀石墨参量复合相变材料的热导率对比^[39]; (d) 不同加热、冷却时刻下纯材料或复合材料的红外热成像图及对应的温度响应曲线^[39]; (e) 纯镁基共晶盐 (ES) 与不同二氧化硅填充量 ES/SiO₂ 复合材料的导热率对比曲线^[37]

Fig 2 (a) Thermal conductivity curves of unmodified/surface-modified expanded graphite with different porosities and composite $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ phase change materials in the temperature range of 15 – 80 °C^[38]; (b) Thermal conductivity curves of sodium acetate trihydrate composite phase change materials impregnated with aluminum foam and copper foam of different PPI specifications^[40]; (c) Thermal conductivity of pure SSD, SSD-CBO and composite phase change materials with different expanded graphite contents^[39]; (d) Infrared thermal images of materials at different heating and cooling moments and corresponding temperature response curves^[39]; (e) Thermal conductivity curves of pure magnesium-based eutectic salt (ES) and ES/SiO₂ composites with different fumed silica contents^[37]

设计 0D、1D、2D、3D (D 为维数) 纳米材料复合, 以实现相变材料性能全面提升的各项机制, 他们将纳米材料 (如石墨烯、MXene (Ti_3C_2)) 与水合盐复合后, 导热系数相比于纯盐提升 80%-900% (具体视纳米材料维度和添加量所定), 这证明了纳米材料同样可以作为优良的复合材料对象。B. Kalidasan 等人^[44]将十二水合磷酸氢二钠 (SPDD) 与 SSD 混合以形成 SSD-SPDD 二元共晶盐, 再将其与 2D 层状纳米片 MXene 进行复合形成 MXene@SSD/SPDD 复合体系, 实验结果显示,

纯共晶盐的导热系数仅 0.464 W/(m·K), 在添加 0.9 wt% 的 MXene 后, 导热系数增幅达 33.8%, 证明其在热导率提升上有显著效果。Wen 等人^[45]制备氧化石墨烯/纳米二氧化硅 (GO-SiO₂) 纳米杂化填料并以十水合硫酸钠 (SSD) 作为相变基体, 纳米填料在基体中构建连续导热网络, 同时提供大量异相成核位点。纯的十水硫酸钠热导率为 0.5061 W/(m·K), 而达到了最优配比的 GO-SiO₂ 复合材料热导率达到了 0.6934 W/(m·K), 相较于纯盐提升了 37%, 该结果充分证明了, 纳米复合填料可以有效

地提升十水硫酸钠水合盐相变材料的导热性能。Zhang 等人^[46]将 2D 纳米还原氧化石墨烯 (rGO) 与六水氯化钙水合盐复合, 实验结果表明, 纯六水氯化钙导热系数为 0.56 W/(m·K), 而添加了 0.018 wt% rGO 纳米材料后的复合体系热导率达到了 1.01 W/(m·K), 热导率提升近 80%, 同时实验人员设置了微米石墨对照组, 同等掺量下微米石墨仅使热导

率提升 14%, 这证明纳米填料对导热增强效果的影响更为突出。

多孔材料复合与纳米材料复合增强热导率的两种路径有着本质的区别, 前者侧重于构建宏观连续通道, 后者则依赖于微观粒子间的相互作用。表 2 对比了提升热导率方面的机理差异、效果阈值和影响因素。

表 2 多孔材料复合与纳米材料复合提升热导率的对比^[35, 42, 47, 48]

对比维度	与多孔材料复合	与纳米材料复合
机理差异	①宏观“连续骨架”主导②贯穿整体的连续导热通道	分散均匀性和界面热阻
效果阈值	存在“结构性阈值”, 导热提升幅度与骨架含量近似线性关系, 但存在储热-导热的权衡阈值	存在“渗流阈值”, 导热提升具有明显的非线性突增特征。
影响因素	①骨架自身导热率; ②骨架连续性与孔结构; ③界面结合状态; ④孔隙率与孔径分布	①分散均匀性 (首要); ②界面热阻; ③填料几何参数; ④基体与填料的声子匹配度。

2 无机水合盐复合相变材料的功能化改性特性及其性能提升

2.1 自修复性

区别于单纯解决单一水合盐在相变过程中遇到的问题, 水合盐复合材料在各种功能特性 (比如自修复性、力学性能、光热转换等) 上都会发生正向改变, 相当多学者依靠复合材料策略以提升水合盐相变材料本身的功能特性。纯无机水合盐本身不具备自修复能力, 自修复功能均来源于与聚合物 (如聚丙烯酰胺、海藻酸钠、纤维素等) 复合后形成的动态网络结构 (氢键、离子键、金属配位键等) ^[4, 49, 50]。例如针对自修复性, Luo 等人^[51]首次提出自修复无机水合盐凝胶 (IHSGs) 的概念, 通过离子交联、共价交联和氢键交联构建三重网络。选用十水硫酸钠 (SSD) 作为储能介质 (相变温度接近人体体温), 海藻酸钙和聚丙烯酸钠构成双凝胶网络来锚定 SSD, 动态氢键和动态离子键赋予材料自修复特性, 自修复效率高达 94.3% (图 3(a)-(d))。Li 等人^[52]通过原位聚合的方法形成聚丙烯酰胺 (PAM), 让 PAM 与壳聚糖 (CS) 之间形成 PAM/CS 双网络水凝胶, 再将其与 SAT、膨胀石墨、硼砂形成的 SEBC 以熔融共混法制备成 PAM/CS/SEBC 复合材料, 测试后可以发现, 因外力断裂后的复合材料, 在加热至 70℃ 以后实现重新“粘黏”, 这证明其具备自修复性 (图 3(e)(e'))。

2.2 力学性能

柔性方面, Zhang 等人^[53]以七水合磷酸氢二钠

作为相变基体, 以原位聚合法构建聚丙烯酰胺/聚吡咯双交联水凝胶, 使无机水合盐封存在三维网络中, 制得高柔性的相变材料, 断裂伸长率达到 374%, 体现其优异的柔性功能, 刚性态强度涨至 1.15 MPa, 力学强度大幅提升。在力学性能方面, 宋文淇^[54]以丙烯酸为单体, 结合 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 再加入 2,2-二乙氧基苯乙酮作为引发剂, 前驱体先与纯 SAT 进行复合, 再通过光固化形成三维网状结构, 实验结果证明, 相比于纯 SAT 单一刚性无柔性状态, 复合材料柔性状态模量 87 kPa~229 kPa, 刚性状态模量达 17 GPa~61 GPa, 证明力学性能提升。Zhang 等人^[55]制备三水合醋酸钠基相变水凝胶 (SAT-PCG), 通过控制盐浓度来调控包晶相变和晶体析出行为, 依靠降温生成的硬质醋酸盐晶体作为骨架, 以实现力学性能的提升。材料常温态下弹性模量仅 0.6 MPa, 断裂伸长率高达 340%。结晶相变转为刚性后模量最高可达 110 GPa, 提升近 5 个数量级, 拉伸强度由 11.19 kPa 增至 1.15 MPa, 实现从柔性到高刚性的转变 (图 4(a)-(b)), AFM 纳米杨氏模量对比, 软态约 0.5 MPa, 刚性态最高达到 20 GPa, 于纳米尺度力学性能跃迁 (图 4(c))。Zhang 等人^[56]制备了 MgCl₂·6H₂O-Mg(NO₃)₂ 共晶水合盐相变水凝胶, 通过调节体系中结合水含量和温度触发盐的固-液可逆相变, 析出的硬质共晶晶体在体系中形成增强骨架以实现力学性能的大幅提升, 实验结果表明, 温度诱导相变可以使材料模量实现 4 个数量级的可逆切换, 高温状态下软态模量仅为 0.48~0.91

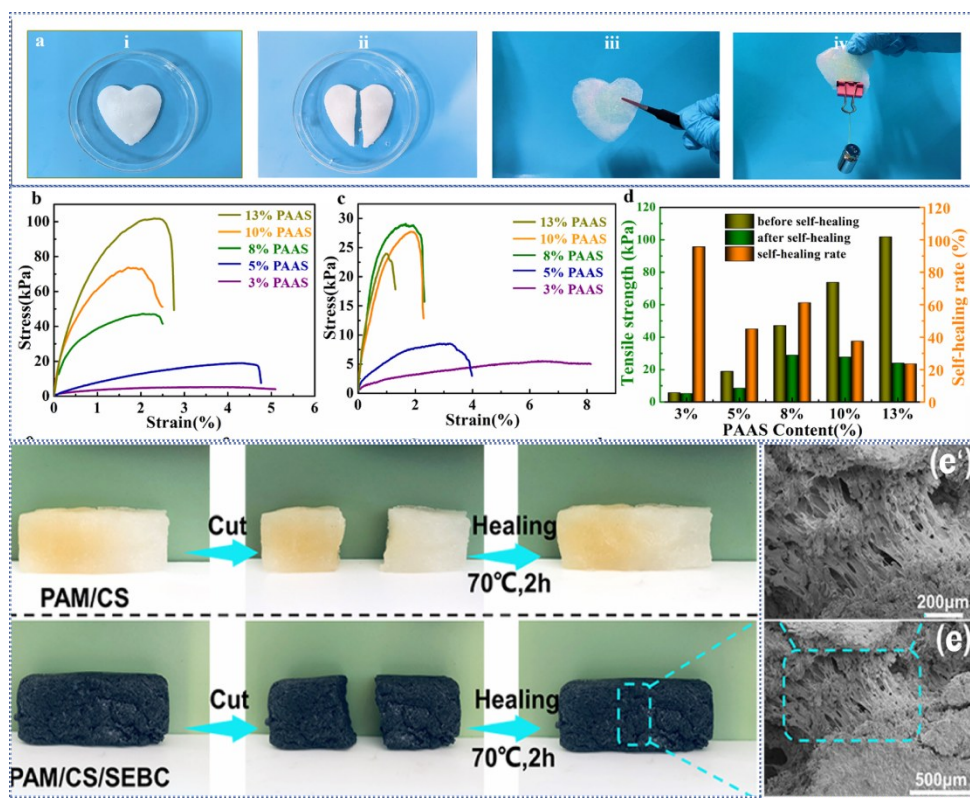


图3 (a) 8% 聚丙烯酸钠含量 SSD 无机水合盐凝胶完整、断裂、自修复及承重实物照片^[51]; (b) 不同聚丙烯酸钠含量原始 SSD 无机水合盐凝胶的拉伸应力 - 应变曲线^[51]; (c) 自修复后不同聚丙烯酸钠含量 SSD 无机水合盐凝胶的拉伸应力 - 应变曲线^[51]; (d) 不同聚丙烯酸钠含量 SSD 无机水合盐凝胶的拉伸强度与自修复效率对比柱状图^[51]; (e, e') 自修复后 PAM/CS、PAM/CS/SEBC 复合材料自修复操作过程, 以及断面的 SEM 图像, 对比显示界面愈合、微观结构连续^[52]

Fig 3 (a) Optical photographs of intact, fractured, self-healed and load-bearing SSD inorganic hydrated salt gel with 8 wt% PAAS^[34]; (b) Tensile stress-strain curves of original SSD inorganic hydrated salt gels with different PAAS contents^[51]; (c) Tensile stress-strain curves of self-healed SSD inorganic hydrated salt gels with different PAAS contents^[51]; (d) Column comparison diagram of tensile strength and self-healing efficiency of SSD inorganic hydrated salt gels with different PAAS contents^[51]; (e, e') SEM images of the fracture surface of PAM/CS, PAM/CS/SEBC composite after self-healing, showing the healed interfacial bonding and continuous microstructure^[52]

MPa, 室温结晶刚性态的模量最高可达到 13.9 GPa。仅靠微量调节结合水含量, 固态共晶盐模量最高可以提升 36 倍, 材料可同时具备高柔性以及高承载刚性两种可逆状态 (图 4(h)-(j))。该作者的另一个实验中^[57]将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 二元共晶水合盐封装于聚丙烯酰胺交联高分子网络中以制备相变水凝胶 (Mg-PCG), 仍可通过调控温度触发盐固-液的可逆相变, 进而实现对力学性能的调控。实验结果表明, 高温熔融软态模量仅 3.3 kPa, 室温结晶以后模量升至 218.1 MPa (图 4(d)-(g)), 模量相差数万倍, 证明可通过调控对水合盐相变材料的力学性能实现大量级的调控。Fang 等人^[58]以过饱和三水醋酸钠水合盐与聚丙烯酰胺水凝胶复合制备相变凝胶, 依靠晶种诱导三水合醋酸钠晶体析

出, 实现体系力学性能的大幅提升。实验结果表明, 未结晶软态材料压缩模量仅 0.1 MPa, 该状态具备优异的拉伸能力, 而在晶体生成后体系模量提升至 24 MPa, 增幅达到 240%。这证明复合进行的功能化改性, 可以对力学性能造成显著影响。

2.3 光热转换

纯无机水合盐本身光吸收能力极差 (通常呈白色), 光热转换功能均来源于引入碳基材料 (GO、石墨烯、碳纳米管、膨胀石墨等) 或无机光热材料 (CuS 等) 作为光吸收剂^[11]。例如 Song 等人^[59]设计并制备了一种新型的“热致柔性”光热相变水凝胶, 以 SAT 为相变材料, 选用氧化石墨烯 (GO) 作为光热转换剂, 得益于 GO 的添加, 其光热转换效率可达 89.7%。Yang 等人^[60]以多壁碳纳米管

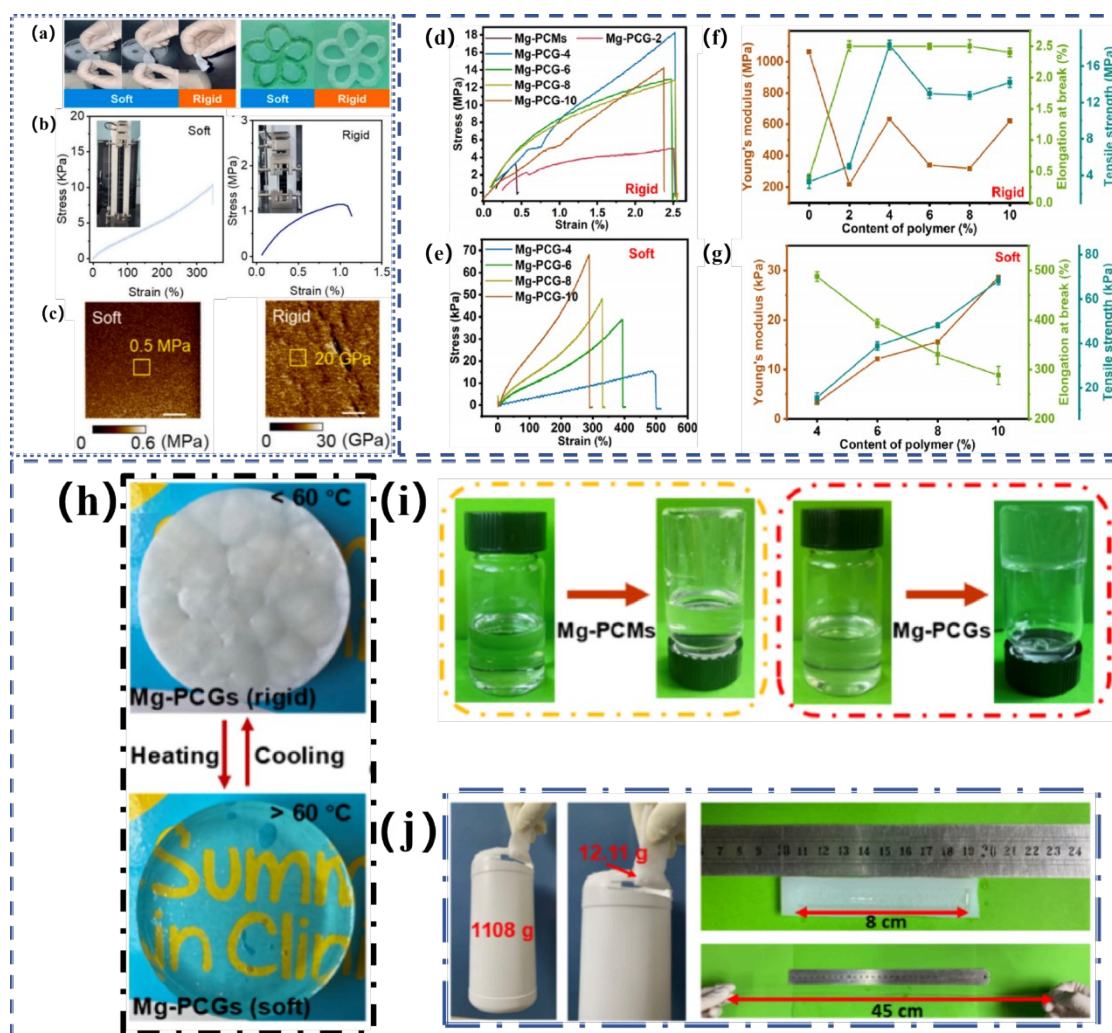


图 4 (a) SAT-PCG 软态可塑性与刚性态定型效果^[55]; (b) SAT-PCG 软态与刚性态拉伸测试的拉伸应力 - 应变曲线^[55]; (c) SAT-PCG 软态与刚性态纳米尺度杨氏模量对比^[56]; (d) 不同聚合物含量 Mg-PCG 刚性态的拉伸应力 - 应变曲线, 纯共熔镁盐 Mg-PCMs 作为对照组^[57]; (e) 不同聚合物含量 Mg-PCG 高温软态的拉伸应力 - 应变曲线^[57]; (f) 刚性态 Mg-PCG 的宏观杨氏模量、断裂伸长率与拉伸强度随聚合物含量变化对比图^[57]; (g) 软态 Mg-PCG 的宏观杨氏模量、断裂伸长率与拉伸强度随聚合物含量变化对比图^[57]; (h) Mg-PCG 在两种状态下的实物对比, 高温呈透明柔性软固体, 室温转变为不透明白色刚性固体, 兼具力学与透光可逆切换特性^[56]; (i) 液态共熔 Mg-PCM 盐溶液与成型 Mg-PCG 水凝胶的流动性直观对比^[56]; (j) Mg-PCG 两种状态下力学性能测试^[56]

Fig 4 (a) Plasticity of SAT-PCG in soft state and shape retention performance in rigid state^[55]; (b) Stress-strain tensile curves of soft and rigid SAT-PCG, respectively^[55]; (c) Comparison of nano-scale Young's modulus of SAT-PCG under soft and rigid states^[56]; (d) Tensile stress - strain curves of rigid Mg-PCGs with various polymer contents, pure eutectic magnesium salt Mg-PCMs as the control group^[57]; (e) Tensile stress - strain curves of soft Mg-PCGs (at high temperature) with various polymer contents^[57]; (f) Comparison of macroscopic Young's modulus, elongation at break and tensile strength of rigid Mg-PCGs as a function of polymer content^[57]; (g) Comparison of macroscopic Young's modulus, elongation at break and tensile strength of soft Mg-PCGs as a function of polymer content^[57]; (h) Digital photographs of Mg-PCGs under two states; transparent flexible soft solid at high temperature and opaque white rigid solid at room temperature, realizing reversible switching of mechanical and optical properties^[56]; (i) Mechanical performance tests of Mg-PCGs in two states^[56]

(MWCNTs) 为成核剂, 石墨烯纳米片 (GNPs) 为导热和光热转换增强剂, 协同优化 SAT 性能, 光热转换效率 89.3%。Sun 等人^[61]以 SAT 为芯材, 羧

甲基纤维素 (CMC) 为增稠剂, 膨胀石墨 (EG) 为导热和光热转换增强剂, 相变温度 56.6°C, 潜热 230.43 J/g (图 5i), 光热转换效率较纯 SAT 提升

85% (图 5h)。Hu 等^[62]采用一步法热引发聚合, 将水合盐颗粒 (SEA) 以及纳米填料 Fe-EA 封装在聚丙烯酰胺 (PAM) 水凝胶的三维多孔网络中, 水凝胶网络结构自身的亲水性和大量孔洞, 为水合盐结晶提供了大量的非均相成核位点, 有效降低了结晶难度。实验显示, 该复合水凝胶的过冷度降低了 2.2 至 4.6 °C, 潜热值高达 200.3 J/g, 储热能力优异; 通过添加光热添加剂 (Fe-EA) 和利用水凝胶网络, 其光热转换效率高达 95.5% (图 5e), 在全太阳光谱吸收度极高 (图 5c), 在 100 mW/cm² 模拟太阳光照射下, 复合材料的升温速率、峰值温度均远高于纯 SAT (图 5d), 在红外热成像图中, 左侧三、四行复合相变材料在同等光照条件下, 样品

中心温度相比更高, 右侧降温过程中, 又不会使热量流失过快, 有效存储在相变储能体系当中 (图 5g), 这些结论均证明复合材料能够非常高效地将太阳能转化为热能并储存。Feng 等^[63]的研究是由三水合乙酸钠-甲酰胺-聚丙烯酰胺 (SAT-FA-PAM) 构成的水合盐相变水凝胶, 通过激光诱导聚酰亚胺碳化制成的激光诱导石墨烯 (LIG), 仅添加 0.2% 的 LIG, 就能实现高达 95.5% 的光吸收率和 93.5% 的光热转换效率 (图 5b), 在 UV-Vis 全光谱吸收谱中, cPCM-LIG 在全波段吸收强度接近 100% (图 5a), 成功地将相变储热材料从实验室带到了皮肤表面, 为便携式太阳能储热、智能穿戴设备和精准热疗等应用提供了一个极具前景的解决方案。

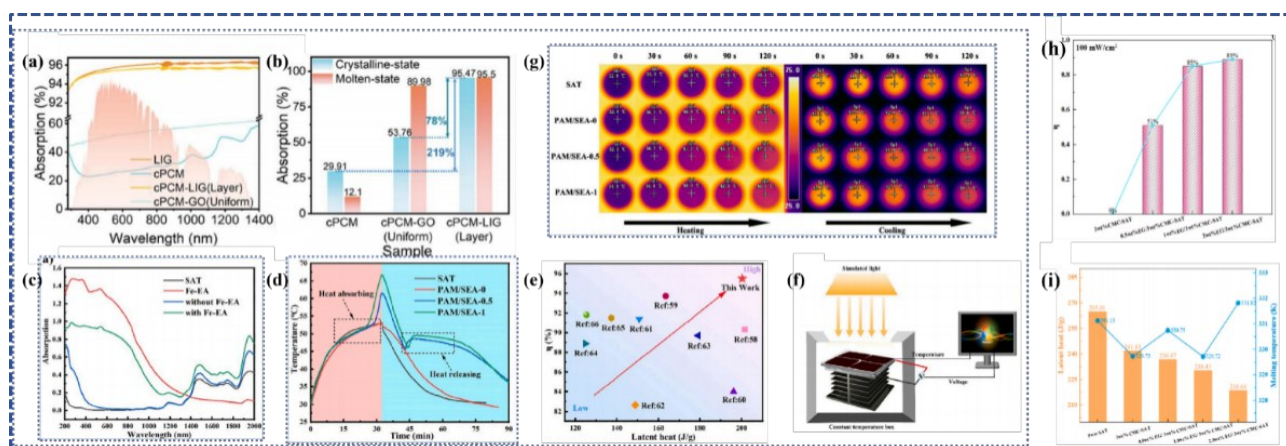


图 5 (a) 复合相变材料 cPCM-LIG 的紫外-可见-近红外全光谱吸收谱^[63]; (b) 复合相变材料熔融态与结晶态平均太阳光吸收率定量柱状图^[63]; (c) 三水乙酸钠(SAT)、Fe-EA 纳米颗粒及不同 PAM/SEA 相变水凝胶 200 - 2000 nm 紫外-可见-近红外光吸收曲线^[62]; (d) 100 mW/cm²模拟太阳光下三水乙酸钠(SAT)与不同 PAM/SEA 相变水凝胶温度-时间变化曲线^[62]; (e) PAM/SEA 相变水凝胶与已报道复合相变材料光热转换效率及潜热对比散点图^[62]; (f) PAM/SEA 相变水凝胶基光-热-电转换自制测试装置结构示意图^[62]; (g) 三水乙酸钠(SAT)与 PAM/SEA 水合盐相变水凝胶升降温阶段红外热成像温度分布图^[62]; (h) 辐照强度 100 mW/cm² 条件下不同配比复合相变材料的光热转换效率^[61]; (i) 纯 SAT、3 wt% CMC-SAT、0.5 wt% EG/3 wt% CMC-SAT、1.0 wt% EG/3 wt% CMC-SAT、2.0 wt% EG/3 wt% CMC-SAT 复合相变材料的熔融潜热与熔融温度^[61]

Fig 5 (a) UV-Vis-NIR full-spectrum absorption spectrum of composite phase change material cPCM-LIG^[63]; (b) Quantitative histogram of average solar absorptance of the composite PCM in molten and crystalline states^[63]; (c) UV-VIS-NIR absorption curves of sodium acetate trihydrate (SAT), Fe-EA nanoparticles and different PAM/SEA phase change hydrogels at 200 - 2000 nm^[62]; (d) Temperature-time curves of sodium acetate trihydrate (SAT) and various PAM/SEA phase change hydrogels under 100 mW/cm² simulated solar irradiation^[62]; (e) Scatter plot comparing photothermal conversion efficiency and latent heat of PAM/SEA phase change hydrogel in this work with reported composite phase change materials^[62]; (f) Schematic diagram of self-made photothermal-electric conversion device based on PAM/SEA phase change hydrogel^[62]; (g) Infrared thermal images of sodium acetate trihydrate (SAT) and PAM/SEA hydrated salt phase change hydrogels during heating and cooling processes^[62]; (h) Photothermal conversion efficiency of composite phase change materials with different ratios under irradiation intensity of 100 mW/cm²^[61]; (i) Melting latent heat and melting temperature of pure SAT, 3 wt% CMC-SAT, 0.5 wt% EG/3 wt% CMC-SAT, 1.0 wt% EG/3 wt% CMC-SAT and 2.0 wt% EG/3 wt% CMC-SAT composite phase change materials^[61].

3 无机水合盐复合相变材料的前沿应用

无机水合盐复合相变材料能够克服单一水合盐相变材料的固有瓶颈,同时实现相变材料本身功能特性的提升,同样,根据复合材料的不同,这类材料可以适配不同环境下的应用场景,比如有些纳米材料的引入可以提升光热转换效率,部分有机交联网络的构建可以增强复合材料的自修复性,有些凝胶基质的复合可以赋予材料自响应外界环境温度变化的能力,以实现智能温度管理,这些复合材料的特性拓宽了水合盐复合相变材料的应用范围,使其能够与更多相关应用领域形成关联。

截至目前,水合盐复合相变材料在各个领域发挥其储热特性,同时也能针对特殊场景灵活形成差异化策略。因此,以下将综述当前研究领域热点的研究方向,从智能人体热管理、太阳能存储、建筑节能、电池热管理四个方向入手,重点阐述应用场景,实际效果以及性能优势。

3.1 智能人体热管理

开发面向人体局部区域的温度管理(Personal thermal management, PTM)的相变材料,是目前应对能源日渐减少的合理方法之一,目前针对PTM的可采用方式主要由红外辐射、电加热、相变材料组成,其中相变材料因其绿色化、可持续性可以响应国家碳中和的目标而备受关注^[64]。要实现人体长期保持舒适的环境,就要求材料同时具备精准控温和舒适性,单一水合盐相变材料其所具备的易泄漏、过冷以及寿命短等问题使其作为人体热管理材料还有一定差距,复合材料策略可针对性解决这一问题,并实现相关应用^[65]。黄等人^[66]用原位溶胶-凝胶法构建聚丙烯酸钠/海藻酸钙/十水硫酸钠(PAAS/CA/SSD)双网络水凝胶,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°C 、相变焓 119.7 J/g ,结晶态拉伸强度 0.29 MPa 、断裂伸长率16%,热导率维持在 $0.82\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 以上,兼具刚度与柔韧性且无泄漏,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。Song等人^[59]受到水凝胶优点的启发,以SAT为相变材料,氧化石墨烯为光热剂,与丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖(KGM)合成的三维网络相互复合,制备出光热相变水凝胶

(photothermal phase change hydrogel (PCH))。为了验证其应用有效性,设置人体皮肤表明有无覆盖PCH的对照实验,用 55°C 氙灯模拟太阳光。研究结果表明,无PCH覆盖的皮肤表面温度保持在 33°C ,覆盖了PCH的皮肤表面保持了5分钟 40°C 的恒温平台,证明其具备热稳定性,适合PTM应用(图6(a)-(b))。

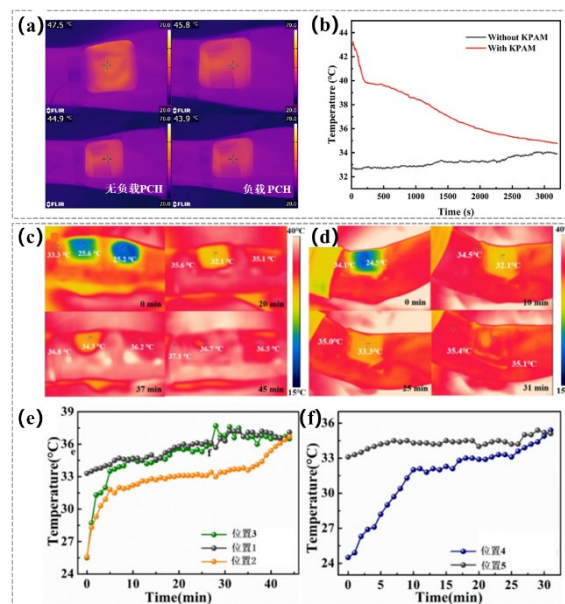


图6 (a) 负载PCH的皮肤红外热图像; (b) 带或不带KPAM的皮肤温度变化曲线^[59]; (c-d) 在静态和动态模式下,覆盖和不覆盖SSD IHSG的人体皮肤红外热成图像^[64]; (e-f) 在静态和动态模式下,覆盖和不覆盖SSD IHSG人体皮肤的温度曲线图^[64]

Fig 6 (a) Infrared thermal images of skin loaded with PCH.; (b) The temperature change curves of skin with or without KPAM.^[59]; (c-d) The infrared thermal images of body skin covered with and without SSD IHSG in the static and dynamic mode^[64]; (e-f) The body surface temperatures when covered with and without SSD IHSG in the static and dynamic mode^[64]

骆滢滢^[64]以十水合硫酸钠作为相变材料主材,并与聚丙烯酸钠-海藻酸钠双交联网络进行复合,制得十水硫酸钠无机水合盐凝胶复合相变材料(SSD IHSG)。使用热红外成像仪同时检测裸露皮肤、负载有SSD IHSG的聚乙烯袋覆盖皮肤、无负载聚乙烯袋覆盖皮肤,设置较高的环境温度 38°C ,实验结果可以看到负载有SSD IHSG的位置温度低于其他两点的温度,且至少维持了40 min(图6(c)-(f)),这体现了其优异的潜热储存性能。

3.2 电池热管理

在新能源车不断发展的现在,确保作为关键元件的电池的热稳定安全是至关重要的,通常情况下处理电池热管理的方法有空气冷却、液体冷却、热管冷却及相变材料冷却等方法,其中水合盐复合相变材料具备优异的冷却性能,其具备不易燃、高储热密度以及成本低的特点,使其在电池热管理领域颇具潜力^[67]。杨汶圣等人^[68]以SAT和十二水和硫酸氢二钠作为水合盐主体,搭配尿素和CMC防止泄漏和相分离,再通过复合亲水改性膨胀石墨以提升导热性,最后用丙烯酸乳液涂层二次包裹,制成SDMA10复合材料,经10次1 C充/4 C放循环,SDMA10使电池最高温 $\leq 52^{\circ}\text{C}$;模拟热失控测试中,其控温与缓热扩散表现突出,具备降低热失控风险的应用潜力。肖鑫等人^[69]以十水合硫酸钠(SSD)作为基体水合盐,添加2%~12%的膨胀石墨(EG)作为辅助填料,以解决纯水合盐相变材料产生的泄露、相分离、导热差等问题,其中10%EG-SSD复合相变材料是最优配比材料,低温环境测试结果表明,5 $^{\circ}\text{C}$ 、8 $^{\circ}\text{C}$ 工况下的复合材料可以大幅延长电池适宜工作温度的维持时长,在模拟汽车振动实验中可打破过冷实现稳定相变放热,这为寒冷地区新能源汽车电池低温热管理提供可行方案。Cao等人^[70]以SAT作为储热主体,将其与膨胀石墨复合制备复合PCMs材料,该复合材料在蓄热过程中于58 $^{\circ}\text{C}$ 发生相变,在106 $^{\circ}\text{C}$ 到140 $^{\circ}\text{C}$ 发生热分解,80%SAT含量的复合材料总储热密度约为793.4 J/g,证明该材料的电池组可以阻止热失控传播。张静姝等人^[71]以80%十水合硫酸钠与20%十二水合磷酸氢二钠先配置成共晶盐体系,再加入质量分数为5%的CMC,制备得SSD-DHPD-CMC体系(CPCM),再设置对照组,分别与5%、10%、15%的膨胀石墨复合以研究最合适体系。在模拟电池表面以及外观变化实验中,整段升温过程10%EG的复合体系表现出最好的控温效果(图7),实验中CPCM-10%EG具备合适于电池热管理的相变温度(29.05 $^{\circ}\text{C}$)、较大的潜热(183.7 J/g)以及优良的热导率(3.93 W/(m·K)),可应用于更为深入的电池热管理应用当中。

3.3 太阳能热存储

推动全球工业化进程中,大量不可再生能源消耗引发的能源短缺、环境污染等问题,已引起研究

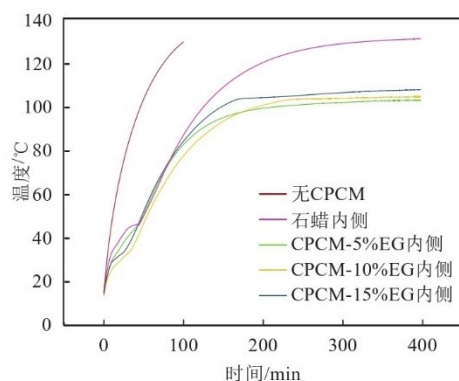


图7 不同膨胀石墨(EG)掺量的SSD-DHPD-CMC复合相变材料(CPCM)在模拟电池表面升温过程中的温度-时间变化曲线^[71]

Fig 7 Temperature-time curves of SSD-DHPD-CMC composite phase change materials (CPCMs) with different expanded graphite (EG) loadings during the simulated temperature rise process on the battery surface^[71]

人员广泛关注。开发利用潮汐能、风能、太阳能等绿色可再生能源是破解该困境的重要方向,其中太阳能因储量丰富、可再生,被认为极具开发潜力。但太阳能存在间歇性、不可调度、能量密度低的缺陷,限制了其高效利用;而无机水合盐复合相变材料潜热值高、导热性优异,且通过物理状态转变储能、兼具等温相变特性,是目前理想的太阳能储热介质之一^[72]。邵斐龙等人^[73]通过浸渍法形成以六水合氯化镁(MCH)为核心的形状稳定的相变材料,经过氧化石墨烯(GO)修饰的三聚氰胺泡沫(MS)作为支撑基体,并在硅酮胶(SG)的进一步包裹下,抑制了MCH的相分离和过冷的问题。经过改性的MMG/SG复合相变材料在100次光热测试循环后,表现出良好的热可靠性,此外,涂层复合相变材料的光热转换效率达到了91.21%,这展现了MMG/SG复合相变材料在光热转换方面具备优异性能。丘文娟等人^[74]以十二水合硫酸铝钾(Alum)作为相变储热主体,选用高潜热的赤藓糖醇(E)作为另一相变单体,以熔融共混制备Alum-E材料,再以膨胀石墨(EG)作为导热增强基体和封装载体,得以制成Alum-E/EG复合相变材料,实验证明,Alum-E/EG在EG含量为15wt%时,相变温度为72.19 $^{\circ}\text{C}$,潜热为208.1 J/g,热导率为8.363 W/(m·K),过冷度仅为0.2 $^{\circ}\text{C}$,这证明材料具备优异的储热特性,且EG作为碳基光吸收功能相,能够实现高效捕获太阳光并将其由光能转化

为热能, 在 100 mW/cm^2 的光照条件下, 复合材料 Alum-E/EG 的光热转化效率相比于单一的 Alum-E 提高将近 22.02%, 这证明了通过复合合适比例的 EG 可以提高材料的光热转换效率和热存储效率。

3.4 建筑节能

建筑物的能源损耗占全球总能耗相当一部分, 其中绝大半用于建筑的供暖和制冷, 因此寻求开发一种提高建筑保温性能的材料是研究人员研究核心。无机水合盐复合相变材料能在不同温度范围内实现高效储能, 可以适用于建筑节能对温度调节要求较大的环境^[75]。Xie 等人^[76]以十水合碳酸钠和十二水合磷酸氢二钠以两步稳定法制备共晶水合盐相变材料, 随后将其与多孔硅藻土复合, 并喷涂紫外光固化的聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 进行二次封装以抑制脱水和泄漏, 实验证明, 当硅藻土占比为 40%, PUA 涂层质量占比为 3% 时, 复合体系无泄漏, 加热 2 h 质量损失仅为 2.1%, 具备良好稳定性。复合材料相变温度约 24°C , 潜热达 102.6 J/g , 过冷度低至 5°C , 满足建筑储能所要求的温度要求, 模拟应用结果显示, 含复合相变材料的实验舱, 室内峰值温度比纯挤塑聚苯板围护结构舱低 17.29°C , 夜间最低温度高 10.74°C , 温度波动显著平缓, 这证明该材料在实际建筑领域具有广阔的应用前景。其核心作者所发表的另一篇研究^[77]仍然采用十水合硫酸钠和十水合碳酸钠作为原料制备质量比 1:1 二元共晶水合盐, 再以真空浸渍法, 将不同质量比例的水合盐同膨胀蛭石 (EV) 复合, 实验证明 60 wt% 共晶水合盐的复合材料相变温度达 23.9°C , 熔融潜热达 110.3 J/g , 过冷度低至 0.64°C , 这其中相变温度与人体舒适区间匹配, 储热能力满足建筑储能需求, 在应用效果模拟实验中, 含复合相变材料的试验舱相较于无 PCM 的参考舱, 其室内峰值温度降低 4.8°C , 在模拟过程中, 升温速率显著放缓, 降温阶段热量释放缓慢, 能够更长时间维持室内温度在舒适范围 ($22\text{--}28^\circ\text{C}$)。结合材料本身具备的成本优势可以得出结论: 低成本的水合盐基复合相变材料, 同样能够在建筑节能领域发挥显著的隔热作用。

4 结 语

水合盐相变材料凭借高潜热、低成本及来源广泛等优势, 已成为储能领域的重要研究方向。然

而, 在实际应用中, 其仍面临过冷度大、易泄漏及相分离等固有瓶颈, 严重制约了规模化应用。针对上述问题, 当前常见的解决途径包括: 添加成核剂、采用封装技术等以抑制过冷现象; 以及添加增稠剂、采用共晶化改性等方法以缓解相分离。然而, 单一改性手段通常难以同时解决材料的多重缺陷, 且可能引入新的性能衰减, 如导热性能下降或成本增加。因此, 基于多种策略协同的复合材料方法, 因其多功能协同效应, 成为突破水合盐相变材料技术瓶颈的关键路径。据此, 本文综述了复合相变材料的多种制备策略, 主要包括多孔材料复合、纳米材料复合。复合相变材料所展现的性能特性在很大程度上取决于所复合材料的本征属性。由此, 针对不同应用场景, 需选用具有相应性质的复合相变材料。其中不仅包括对单一水合盐材料固有瓶颈的优化, 还涵盖以提升柔性、力学性能、自修复性、光热转换等功能特性为目标的改性策略。正是由于这些功能突破, 无机水合盐复合相变材料在人体热管理、太阳能存储、电池热安全及建筑节能等应用领域的发展得以显著拓展。

然而, 无机水合盐复合相变材料在材料复合研究与实际应用中仍面临若干挑战。在复合策略方面, 材料复合方法尚待优化, 复合材料的选择亦存在一定局限性。例如, 多孔材料的孔隙率及孔隙分布直接制约水合盐的负载能力, 进而在一定程度上限制相变潜热的提升, 且对导热性能的增强效果有限。在实际应用层面亦存在诸多不足。因此, 未来研究可重点关注以下方面:

(1) 多尺度协同设计与智能筛选。借鉴“多目标协同设计”理念, 未来将更依赖机器学习与分子动力学模拟的结合, 加速新型成核剂、共晶配比及封装方案的筛选, 建立“组分-工艺-结构-性能”的高效映射关系, 实现性能导向的逆向设计, 缩短研发周期。

(2) 规模化制备工艺突破。针对浸渍法效率低、均匀性差等瓶颈, 发展超声辅助微流控或 3D 打印骨架自支撑等新技术, 强化浸润与传质过程, 实现大容量批次稳定制备, 并配套溶剂闭环回收, 降低成本。

(3) 极端工况评价与寿命预测。水合盐相变材料在电池热管理、航天热控和深海设备等领域的应用潜力受到关注。未来研究需针对高温高压、腐蚀

等极端环境,建立多因子加速老化测试标准,系统评价材料在严苛工况下的热物性演变与寿命,而不仅仅局限于常规的冷热循环测试。

(4) 绿色回收与循环利用。为实现规模化应用,需从原料来源(如盐湖资源的高效利用)、制备工艺(降低能耗与溶剂使用)和回收再生(开发温和分离与闭环回用技术)全链条考虑,践行可持续发展理念,降低综合成本。

参考文献

- [1] 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): 318-45.
- [2] WANG F Q, ZHANG J Y, JIA S R, et al. A review of modification strategies and applications for hydrated salts: Insights from energy storage materials encapsulation technology [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2025, 223.
- [3] SPIETZ T, FRYZA R, LASEK J, et al. Thermochemical Energy Storage Based on Salt Hydrates: A Comprehensive Review [J]. *Energies*, 2025, 18(10).
- [4] 崔忠博, 方晓明, 张正国, 等. 水合无机盐凝胶复合储热材料研究进展 [J]. *化工进展*, 2026, 45(6): 3585-97.
CUI Z B, FANG X M, ZHANG Z G, et al. Research progress in hydrated inorganic salt-gel composite thermal energy storage materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2026, 45(6): 3585-3597.
- [5] RATHOD M K, BANERJEE J. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18: 246-58.
- [6] 常钊, 陈宝明, 罗丹. 相变储能材料研究进展 [J]. *煤气与热力*, 2021, 41(04): 21-7+98-9.
CHANG Z, CHEN B M, LUO D. Research progress on phase change energy storage materials[J]. *Gas & Heat*, 2021, 41(4): 21-27, 98-99.
- [7] 杨磊, 姚远, 张冬冬, 等. 有机相变储能材料的研究进展 [J]. *新能源进展*, 2019, 7(05): 464-72.
YANG L, YAO Y, ZHANG D D, et al. Progress of organic phase change energy storage materials[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2019, 7(5): 464-472.
- [8] TOGUN H, BASEM A, MOHAMMED H I, et al. Harnessing solar energy with phase change materials: A review of melting point impacts [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2025, 165.
- [9] HUA W, LV X, ZHANG X, et al. Research progress of seasonal thermal energy storage technology based on supercooled phase change materials [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 67.
- [10] MENG X Q, HAN J F, PANG Q Y, et al. Structural Optimization and Design of Hydrate Salts in Energy Storage Systems [J]. *Energy Technology*, 2025, 13(12).
- [11] LIU Y Z, LI X X, XU Y Z, et al. Carbon-Enhanced Hydrated Salt Phase Change Materials for Thermal Management Applications [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(13).
- [12] 王温馨, 齐红, 丁益民. 水合盐相变储能材料的研究进展 [J]. *化学通报*, 2021.
WANG W X, QI H, DING Y M. Research progress in hydrated salt composite phase change energy storage materials[J]. *Chemistry*, 2021, 84(4): 330-338.
- [13] 王闯, 田禾青, 郭茶秀, 等. 微掺杂氧化铝对共晶水合盐储热性能的影响 [J]. *储能科学与技术*, 2026, 15(4): 1164-72.
WANG C, TIAN H Q, GUO C X, et al. Effect of micro-doped alumina on thermal storage performance of eutectic hydrated salts[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2026, 15(4): 1164-1172.
- [14] XIE N, HUANG Z, LUO Z, et al. Inorganic Salt Hydrate for Thermal Energy Storage [J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(12).
- [15] 王佩祥, 冯秀娟, 朱易春, 等. 利用膨胀石墨改进十二水磷酸氢二钠复合相变材料的蓄热性能 [J]. *材料导报*, 2020, 34(18): 18044-8.
WANG P X, FENG X J, ZHU Y C, et al. Improvement of heat storage performance of disodium hydrogen phosphate dodecahydrate composite phase change materials with expanded graphite[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(18): 18044-18048.
- [16] LI T X, WU D L, 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: 148-57.
- [17] 陶杰, 姚正军, 薛峰. 材料科学基础 [M]. 化学工业出版社, 2021.
TAO J, YAO Z J, XUE F. *Fundamentals of Materials Science*[M]. Chemical Industry Press, 2021.
- [18] 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.
- [19] SUN J Y, QIN J N, XU L, et al. Improving Supercooling and Properties of Hydrated Salt Phase-Change Materials Using Binary Nucleating Agent [J]. *Energies*, 2026, 19(12).
- [20] TELKES M. Nucleation of Supersaturated Inorganic Salt Solutions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952, 44(6): 1308-10.
- [21] CHEN W, LIANG X, WANG S, et al. Polyurethane macro-encapsulation for $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Melamine sponge to fabricate form-stable composite phase change material [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410.
- [22] 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): 3843-51.
- [23] PILAR R, SVOBODA L, HONCOVA P, et al. Study of magnesium chloride hexahydrate as heat storage material [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 546: 81-6.
- [24] TAMARU M, SUZUKI H, HIDEIMA R, et al. Fabrication of hard-

- shell microcapsules containing inorganic materials [J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 82: 97-105.
- [25] ZHOU S, ZHANG Q, LIU H, et al. A Facile Eutectic Strategy for Scalable, Leakage-Free Thermochromic Phase-Change Composites Enabling Smart Temperature Labels and Secure Data Encryption [J]. Advanced Science, 2026, 13(5): e19934.
- [26] SHARMA J, POLIZOS G, JAFTA C J, et al. A Novel Approach for Microencapsulating Salt Hydrate-Based Phase Change Materials [J/OL] 2025, 17(10):1322[10.3390/polym17101322
- [27] ZHANG H-Y, QIAN Z, LIU J, et al. Inorganic Hydrated Salt Phase-Change Materials: Property Optimization and Applications [J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 20 6.
- [28] NAZIR H, BATOOL M, BOLIVAR OSORIO F J, et al. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 129: 491-523.
- [29] HU P, LU D-J, FAN X-Y, et al. Phase change performance of sodium acetate trihydrate with AlN nanoparticles and CMC [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(9): 2645-9.
- [30] KONG W, DANNEMAND M, JOHANSEN J B, et al. Experimental investigations on heat content of supercooled sodium acetate trihydrate by a simple heat loss method [J]. Solar Energy, 2016, 139: 249-57.
- [31] ZHANG L, SHAO X F, TANG Z Q, et al. Salt hydrates and their eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature thermal energy storage [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2026, 303.
- [32] 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.
- [33] LING Z, LI S, ZHANG Z, et al. A shape-stabilized $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /expanded graphite composite phase change material with high thermal conductivity and stability [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2018, 48(10): 1131-8.
- [34] 李亚溪, 谭振伟, 李传常. 相变储冷凝胶的制备与应用 [J]. 储能科学与技术, 2022, 11(12): 3845-54.
- LI Y X, TAN Z W, LI C C. Preparation and application of phase change thermal storage hydrogel [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11 (12): 3845-3854.
- [35] ZHANG H, QIAN Z, LIU J, et al. Inorganic Hydrated Salt Phase-Change Materials: Property Optimization and Applications [J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(4): 91-103.
- [36] HUANG X, CHEN X, LI A, et al. Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 641-61.
- [37] LING Z, LIU J, WANG Q, et al. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eutectic/ SiO_2 composite phase change material with improved thermal reliability and enhanced thermal conductivity [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 172: 195-201.
- [38] BLACKLEY E, LAI T, ODUKOMAIYA A, et al. Surface-Modified Compressed Expanded Graphite for Increased Salt Hydrate Phase Change Material Thermal Conductivity and Stability [J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(17): 8775-86.
- [39] LI C, ZHANG B, XIE B, et al. Tailored phase change behavior of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /expanded graphite composite for thermal energy storage [J]. Energy Conversion and Management, 2020, 208: 112586.
- [40] STEVER J, MOHAMMADIAN S K, MA H. Thermal Properties of Disodium Hydrogen Phosphate Dodecahydrate - Coated Metal Foam/Sodium Acetate Trihydrate Composite as Phase Change Material [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2024, 147(1).
- [41] WONG-PINTO L-S, MILIAN Y, USHAK S. Progress on use of nanoparticles in salt hydrates as phase change materials [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 122: 109727.
- [42] CHENG P, CHEN X, GAO H, et al. Different dimensional nanoadditives for thermal conductivity enhancement of phase change materials: Fundamentals and applications [J]. Nano Energy, 2021, 85.
- [43] SAID Z, PANDEY A K, TIWARI A K, et al. Nano-enhanced phase change materials: Fundamentals and applications [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2024, 104: 101162.
- [44] KALIDASAN B, PANDEY A K, SAIDUR R, et al. MXene-based eutectic salt hydrate phase change material for efficient thermal features, corrosion resistance & photo-thermal energy conversion [J]. Materials Today Sustainability, 2024, 25: 100634.
- [45] TAO W, KONG X, BAO A, et al. Preparation and Phase Change Performance of Graphene Oxide and Silica Composite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Phase Change Materials (PCMs) as Thermal Energy Storage Materials [J/OL] 2020, 13(22): 5186[10.3390/ma1322 5186
- [46] ZHANG X, LI X, ZHOU Y, et al. Enhanced thermal conductivity in a hydrated salt PCM system with reduced graphene oxide aqueous dispersion [J]. RSC Adv, 2018, 8(2): 1022-9.
- [47] LI M, MU B Y. Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review [J]. Appl Energy, 2019, 242: 695-715.
- [48] LIN Y, JIA Y, ALVA G, et al. Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2730-42.
- [49] 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]. J Energy Storage, 2025, 128.
- [50] RAJAGOPALAN K K, ABEDIN S M A, WEI P R, et al. Hybrid Polymer-Inorganic Salt Hydrate Materials: Applications for Heat Storage and Beyond [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2026, 18 (22): 30627-40.
- [51] 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.
- [52] LI Y, WU X, TANG L, et al. Composite Material with Excellent

- Thermal Management and Self-Healing Performance for Battery Temperature Control and Human Thermal Therapy [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(2): 1460-9.
- [53] ZHANG Q, MAO Y, ZHANG X, et al. Double-crosslinked phase change hydrogel with superior electro-thermal conversion efficiency and piezoresistive properties for smart healthcare applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 537: 176100.
- [54] 宋文淇. 三水醋酸钠相变凝胶复合材料的制备及其纳米力学性能的研究 [D]; 中国科学院大学(中国科学院青海盐湖研究所), 2024.
- SONG W Q. Preparation of sodium acetate trihydrate phase change gel composites and their nanomechanical properties[D]. Beijing: University of the Chinese Academy of Sciences, 2024.
- [55] ZHANG S, ZHANG S, GENG Z, et al. Tunable phase-transition behavior and nanomechanical transformation of sodium acetate trihydrate-based phase-change hydrogel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 531: 174035.
- [56] ZHANG S, ZHANG S, ZENG J, et al. Phase Change Behavior and Mechanical Transformation of Eutectic Hydrated-Salt Phase-Change Gels Tuned by Water [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(3): 1540-8.
- [57] ZHANG S, LI J, CHEN Y, et al. Magnesium-Based Hydrated Salt Phase Change Gels with Excellent Cycle Stability and Mechanical Properties for Efficient Electronic Thermal Management [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2026, 18 (13): 19525-35.
- [58] FANG Y, BAI Z, YANG L, et al. Reversible Phase Change-Induced Hardening and Softening for Conditions-Adaptive and Mechanics-Reconfigurable Applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(18): 2314353.
- [59] SONG M, WANG L, SHAO F, et al. Thermally induced flexible phase change hydrogels for solar thermal storage and human thermal management [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142682.
- [60] YANG H, BAO X, CUI H, et al. Optimization of supercooling, thermal conductivity, photothermal conversion, and phase change temperature of sodium acetate trihydrate for thermal energy storage applications [J]. *Energy*, 2022, 254: 124280.
- [61] SUN M, HUANG H, CHEN P, et al. Experimental study on supercooled phase change material for photothermal conversion and long-term thermal energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, 268: 125956.
- [62] HU T, CHEN Z, ZHANG S, et al. Shape-stable hydrated salt phase change hydrogels for solar energy storage and conversion [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 92.
- [63] FENG R T, HE Y Y, WANG S B, et al. Bionic Boston ivy adhesive foot - photothermal flexible phase change hydrogel [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(33): 27531-45.
- [64] 骆滢滢. 十水硫酸钠相变凝胶的制备及其在人体热管理中的应用 [D]; 广东工业大学, 2023.
- LUO Y Y. Preparation and personal thermal management application of sodium sulfate decahydrate phase change gels[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2023.
- [65] 张新星, 周园, 李翔, 等. 六水氯化钙基无机水合盐相变储能材料的研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(01): 40-7.
- Zhang X, Zhou Y, Li X, et al. Research progress of calcium chloride hexahydrate-based inorganic hydrated salt phase change energy storage materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(1): 40-47.
- [66] 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): 723-34.
- HUANG T T, CHEN S H, ZHANG Z G, et al. Preparation of sodium sulfate decahydrate hydrate salt gel and its surface tension regulation[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2026, 15(3): 723-734.
- [67] WANG S, MA L, HOU W, et al. Research Progress on Hydrated Salt-Based Inorganic Composite Phase Change Materials and Their Applications in Battery Thermal Management [J]. *Power Generation Technology*, 2025, 46(1): 42-57.
- [68] 杨汶圣. 面向电池系统热安全的水合盐复合相变材料的制备与性能研究 [D]; 广东工业大学, 2025.
- YANG W S. Preparation and performance investigation of hydrated salt composite phase change materials for battery system thermal safety[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2025.
- [69] 肖鑫, 张志伟, 姚梦婷, 等. 水合盐过冷特性应用于冬冷地区宽温区电池热管理的研究 [J]. *制冷学报*: 1-9.
- XIAO X, ZHANG Z W, YAO M T, et al. Research on supercooling characteristics of hydrated salts applied to wide-temperature-range battery thermal management in cold winter regions[J]. *Journal of Refrigeration*: 1-9.
- [70] CAO J, LING Z, LIN S, et al. Thermochemical heat storage system for preventing battery thermal runaway propagation using sodium acetate trihydrate/expanded graphite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133536.
- [71] 张静姝, 刘倩, 姚晓乐, 等. 应用于锂离子电池无源热管理与安全防护的水合盐复合相变材料 [J]. *发电技术*, 2025, 46(06): 1164-75.
- ZHANG J S, LIU Q, YAO X L, et al. Hydrated salt composite phase change materials for passive thermal management and safety protection of lithium-ion batteries[J]. *Power Generation Technology*, 2025, 46(6): 1164-1175.
- [72] 王丕壮. 基于太阳能高效利用的三水醋酸钠复合相变储能材料优化与设计 [D]; 深圳大学, 2023.
- WANG P Z. Development and optimization of sodium acetate trihydrate-based phase change material for efficient utilization of solar energy[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2023.
- [73] 邵斐龙. 高光热转换性能的多孔基质/水合盐复合相变材料的制备及其性能研究 [D]; 上海第二工业大学, 2023.
- SHAO F L. Preparation and performance of high photothermal conversion porous materials/hydrated salt composite phase change materials[D]. Shanghai: Shanghai Polytechnic University, 2023.
- [74] 丘文娟. 硫酸铝盐相变储能材料的制备及其性能研究 [D]; 华南理工大学, 2022.

- QIU W J. Preparation and properties of phase change energy storage materials based on hydrated aluminum sulfate salts[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.
- [75] 张志毅. 相变储能材料在节能房屋外墙中的应用研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2025, 54(03): 97-100.
- ZHANG Z Y. Research on the application of phase change energy storage Materials in energy-efficient building exterior walls [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2025, 54(3): 97-100.
- [76] 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.
- [77] 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.