

## Research progress on supercooling degree suppression of inorganic hydrated salt phase change materials

Wen TAO, Yi ZHANG\*, Xiangfa KONG, Wanchun ZHANG, Chuangang FAN

School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

**Abstract:** Inorganic hydrated salt, as a kind of important phase change materials (PCMs), possess the characteristic of high latent heat of phase change, easy availability and high safety, has a great potential in the application of middle-low temperature thermal energy storage in the future. However, the inherent supercooling and phase separation of the inorganic hydrated salt decreased the thermal stability of these materials, and these problems always resolved by adding nucleating agents and thickening agents. The leakage problems of hydrate salt in liquid state always resolved by the absorption and the microencapsulation method, to limit them in a certain area. So far, by means of porous matrix adsorption, such as expanded graphite, bentonite, foam metal, inorganic hydrated salt PCMs can be absorbed in these matrix and well packaged to prevent them from leakage. Through the microencapsulation method, inorganic hydrate salt can be encapsulated in the organic or inorganic polymer shells such as polymethyl methacrylate, melamine-formaldehyde resin or the polyurethane, inorganic SiO<sub>2</sub> shell is another choice for the encapsulation of the materials. Through the absorption or micro-encapsulation method, the dispersibility of the inorganic hydrate salt can be further improved, the supercooling degree of the inorganic hydrate salt can be reduced and the phase separation can be modified, the thermal stability of the materials can be further enhanced, which is an effective way to conquer the leakage problems of the inorganic hydrate salt in the phase change process. In this work, the study on the supercooling and phase separation of inorganic hydrated salt were summarized, for the inhibition of the supercooling and phase separation of inorganic hydrated salt, some methods including absorption of porous materials or microencapsulation method were proposed. Finally, suggestions for future research on energy storage using inorganic hydrated salts were provided.

### Key learning points:

- (1) Advantages of inorganic hydrate salt that used as phase change energy storage materials were summarized.
- (2) Supercooling and phase separation suppression method of inorganic hydrate salt by adding nucleating agents and thickening agents were analyzed.
- (3) Thermal performance improvement of inorganic hydrate salt by adsorption of porous supporting materials and microencapsulation method were summarized.

**Key words:** inorganic hydrate salt; phase change material; nucleating agent; porous materials; microencapsulation; supercooling

收稿: 2019-07-24, 修回: 2019-10-11, 网络发表: 2019-11-11, Received: 2019-07-24, Revised: 2019-10-11, Published online: 2019-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51702001); 安徽省自然科学基金资助项目(编号: 1808085QE119)

作者简介: 陶文(1996-), 女, 安徽省马鞍山市人, 硕士研究生, 材料科学与工程专业, E-mail: tw199605@sina.com; 张毅, 通讯联系人, E-mail: zhy1987@ahut.edu.cn.

**引用格式:** 陶文, 张毅, 孔祥法, 等. 无机水合盐相变材料过冷度抑制方法的研究进展. 过程工程学报, 2020, 20(6): 619-627.

Tao W, Zhang Y, Kong X F, et al. Research progress on supercooling degree suppression of inorganic hydrated salt phase change materials (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(6): 619-627, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219273.

# 无机水合盐相变材料过冷度抑制方法的研究进展

陶文, 张毅\*, 孔祥法, 张晚春, 樊传刚

安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

**摘要:** 无机水合盐相变材料具有较高的相变潜热、原料易得、安全性高等优点, 在未来中低温储能领域有巨大的应用潜力, 但其在相变过程中易出现“过冷”与“相分离”等现象, 严重影响了其热稳定性能, 相关问题可通过添加成核剂、增稠剂进行解决。但无机水合盐在液态下会发生泄漏, 需要将其限制在一定区域内。通过多孔材料吸附、微胶囊化等方法可以对无机水合盐相变材料进行封装, 多孔材料如膨胀石墨、膨润土、泡沫金属等可以吸附无机水合盐, 防止其相变过程发生泄漏。微胶囊包覆则是通过将相变材料微胶囊化封装在壳材内, 常用壳材包括聚甲基丙烯酸甲酯、三聚氰胺-甲醛树脂或聚脲树脂等, 此外, 无机  $\text{SiO}_2$  壁材也是常用的材料。通过吸附封装或者微胶囊化, 可以将无机水合盐相变材料限制在一定区域内, 提高无机水合盐相变材料的分散性能, 降低其过冷度、改善相分离现象, 进一步提高无机水合盐相变循环的热稳定性, 是解决无机水合盐相变材料在相变过程中渗漏问题的有效方法。本工作综述了无机水合盐相变材料过冷、相分离问题的研究现状, 总结了采用多孔材料吸附和微胶囊化抑制或解决无机水合盐过冷度的研究进展, 并对今后无机水合盐储能应用研究提出了建议与展望。

**要 点:**

- (1) 总结了无机水合盐作为相变储能材料的优势。
- (2) 分析了通过添加成核剂和增稠剂抑制无机水合物盐过冷和相分离的方法。
- (3) 综述了通过多孔材料吸附和微胶囊化方法提高无机水合盐热性能的研究进展。

**关键词:** 无机水合盐; 相变材料; 成核剂; 多孔材料; 微胶囊; 过冷

**中图分类号:** TK02      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2020)06-0619-09

## 1 前言

在人口、经济增长和生活质量要求不断提高的驱动下, 全球能源消耗不断增长<sup>[1]</sup>。大量使用化石燃料对全球环境造成不利影响<sup>[2]</sup>, 寻找清洁、可再生、无毒的储能能源方法迫在眉睫<sup>[3]</sup>。相变材料(Phase Change Materials, PCMs)具有优异的潜热储能功能, 可在较窄温度区间内吸收和释放热量, 同时保持自身温度不变<sup>[4,5]</sup>, 这种性能使其在太阳能利用、建筑节能、冷藏物流、电力系统调峰、余热回收、采暖空调及家用电器等领域具有广泛的应用前景<sup>[6-9]</sup>。利用相变材料对能量进行储存和利用, 能克服能源供应与持续性之间的不匹配<sup>[10]</sup>, 使能源利用更加合理, 减少能源浪费。

按化学成分分类, 相变材料可分为有机相变材料、无机相变材料。有机相变材料包括石蜡、脂肪酸和多元醇等<sup>[11]</sup>, 具有较高的相变潜热, 性能稳定, 不易发生过冷和相分离现象<sup>[12,13]</sup>, 但具有易燃、易老化和热导率较低等问题<sup>[14]</sup>, 使其规模化应用受到一定限制。无机相变

材料包括无机水合盐、熔融盐等<sup>[15]</sup>, 具有无毒、导热性能好且相变潜热较高等特性。表1为常见无机水合盐相变材料热物理性能, 作为重要的相变储能材料, 无机水合盐在相变过程中易产生结晶水丢失、过冷和相分离等问题, 使材料的储放热性能降低, 影响其循环使用寿命, 阻碍了无机水合盐相变材料进一步应用<sup>[16-18]</sup>。

根据结晶动力学原理, 过饱和或过冷是结晶过程的推动力, 过冷提供离子在溶液和界面扩散及晶体生长晶面扩大时所需能量, 这是水合盐具有过冷现象的原因; 由热力学第二定律, 等温等压条件下, 吉布斯自由能降低的方向是相变过程自发进行的方向。在温度低于相变温度时, 水合盐溶液凝固是自发进行的方向, 且过冷度越大, 固、液吉布斯自由能差越大, 相变驱动力也越大, 因此水合盐在冷却凝固前大都表现出一定的过冷度。本工作综述了无机水合盐过冷度和相分离问题近年来的研究进展, 总结了采取多孔基体吸附和微胶囊化封装等提高无机水合盐热性能的方法, 并对未来研究方向作了展望。

表 1 部分常用无机水合盐相变储能材料及其热性能

Table 1 Some inorganic hydration salts and their thermal properties that commonly used as phase change materials

Inorganic hydrate salt	Phase change temperature/°C	Latent heat/(J/g)	Density/(kg/m <sup>3</sup> )	Reference
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	29	190.8	1562	[19]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	32.4	254	1485	[20]
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	48.5	197.5	1600	[21]
CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	58	246	1450	[22]
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	78	265.7	1937	[23]
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	89	162.8	1550	[24]
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	91	184	1757	[25]
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	117	168.6	1450	[26]
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	34.5	265	1422	[27]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	105	264	1653	[28]

## 2 添加成核剂

由于存在较大的过冷度和相分离问题,绝大多数无机水合盐在其相变温度下无法结晶成核,而在低于其相变温度下发生相变,使其相变潜热降低,影响其相变储热性能的发挥。目前,加入成核剂和增稠剂是抑制过冷度和改善相分离程度比较有效的方法,温度降至无机水合盐的理论凝固点时,成核剂起晶核的作用,诱导结晶,使无机水合盐在较小的过冷度下生长、结晶。根据不同无机水合盐相变材料的适用性,常用无机水合盐-成核剂体系有 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 与 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 与 SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 与 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 及 CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O 与 KCl 等。常用的增稠剂材料主要包括羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚乙烯醇(PVA)和明胶等。此外,纳米材料如纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,作为一种纳米成核剂,其对无机水合盐过冷度也有明显的改善作用。

### 2.1 无机水合盐成核剂

(1) 磷酸盐类水合物。与其他无机水合盐相比,磷酸盐类过冷度较低,较易成核结晶,适宜作为成核剂使用。杨宜凡等<sup>[29]</sup>在 CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O 中加入 2wt% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 作为成核剂时,其过冷度可由原来的 15℃ 调控至 3℃,当复合加入 1wt% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 和 2wt% 羧甲基纤维素钠(CMC)时,过冷度进一步降低至 2.6℃; Zhang 等<sup>[30]</sup>研究发现,以 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O(TSPP)为成核剂对降低 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 的过冷度具有明显效果,掺入 0.08wt% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O(TSPP)成核剂和 2wt% 聚丙烯酸钠(PAAS)增稠剂时,相变材料过冷度可降至 3.6℃。

(2) SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和硼砂。对具有同类晶型的无机水合盐, SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和硼砂具有较高的溶解度,过冷度较小,易成核结晶,具有良好的成核作用。Shahbaz 等<sup>[31]</sup>研究了与 CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 晶型相同的 SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 为成核剂

时对 CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 过冷度的降低作用,结果表明加入成核剂后 CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 过冷度由 18℃ 降到 1.23℃; Li 等<sup>[32]</sup>将 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 进行混合制备共晶盐类混合物,得到相变温度可调的无机水合盐相变材料。以 SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 SrCO<sub>3</sub> 为成核剂、羟乙基纤维素(HEC)为增稠剂降低过冷度和相分离程度,结果表明加入 3wt% SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1wt% SrCO<sub>3</sub> 和 0.5wt% HEC 后相变潜热为 101.5 J/g, 相变温度约为 25℃, 过冷度由原来的 15℃ 调控至 2.1℃, 且无相分离; Xie 等<sup>[33]</sup>研究了 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O 共晶盐类相变材料,以与两者具有相同晶型的硼砂(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)为成核剂,结果表明当硼砂掺量为 2wt% 时可有效降低相变材料的过冷度至 0.72℃, 且不改变原先相变材料的相变温度和相变潜热。

### 2.2 纳米成核剂

纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较强的成核作用。纳米材料具有较大的比表面积和良好的吸附效应,可作为成核剂应用于无机水合盐中达到改善其过冷度的目的。相对于普通成核剂,纳米材料的掺入可更有效地降低无机水合盐过冷度,且提高其长期使用的循环稳定性能。Liu 等<sup>[34]</sup>以粒径为 70~200 nm 的纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合使用硼砂作成核剂以降低 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 共晶水合盐(EHS)的过冷度,原始纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 4.5wt% 纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性后 EHS 的 SEM 照片如图 1 所示, A 区为紧密堆积的细小 EHS 晶体颗粒, B 区为分散的纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒。可以看出, 纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均匀分布在 EHS 上, 具有较大的表面积, 起小尺寸成核中心(晶种)作用, 能较好地吸附共晶盐并使其成核结晶, 降低其过冷度。当掺入 4.5wt% 纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 1.0wt% 硼砂时, 制备复合相变材料相变温度为 31.2℃, 相变潜热为 280.1 J/g, 较纯共晶盐相变材料, 共晶系统中过冷度由 7.8℃ 降至 1.6℃, 相分离现象得到消除。Li 等<sup>[35]</sup>研究发现以纳米

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为成核剂和羧甲基纤维(CMC)为增稠剂可完全消除  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KCl}$  复合盐体系过冷度,复合盐体系经过 50 个冻融循环试验,纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KCl}$  中均匀分布,相变潜热和相变温度基本保持不变,无相分离,热性能稳定。在相变过程

中,纳米粒子起导热强化剂、增稠剂和成核剂的作用,进而提高无机水合盐热导率、解决相分离及过冷等问题。表 2 为添加成核剂和增稠剂对部分无机水合盐热性能的研究现状。

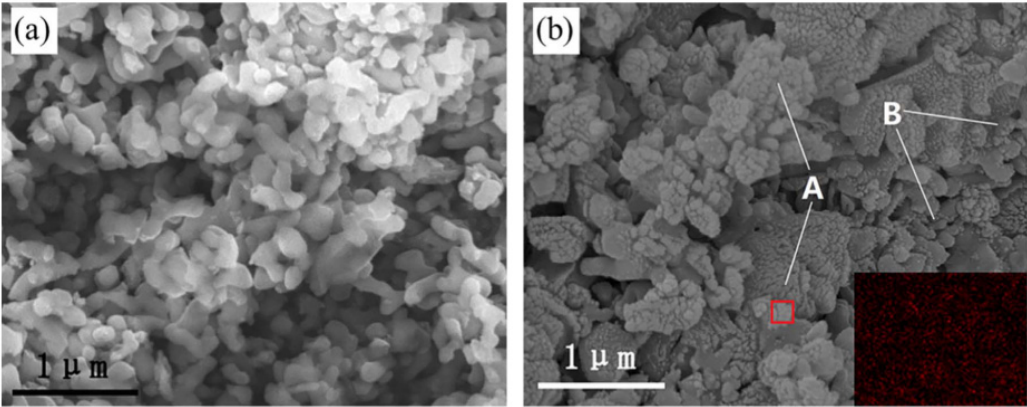


图 1 原始纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  扫描电镜照片(a)和 4.5wt%纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性 EHS 的扫描电镜照片和铝元素面积分布图(b)<sup>[34]</sup>  
Fig.1 SEM image of raw nano  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (a), SEM micrograph and Al element area profile of 4.5wt% nano  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified EHS<sup>[34]</sup>

表 2 近年来添加成核剂、增稠剂对部分无机水合盐热性能的研究概况

Hydrated salt	Nucleating agent/ thickening agent	Phase transition temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Latent heat/(J/g)	Supercooling degree/ $^{\circ}\text{C}$	Reference
$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}/$ carboxymethyl cellulose	57.3	190.5	2.6	[29]
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	42.5	202.1	3.6	[30]
$\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22	135.1	1.23	[31]
$\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SrCO}_3/$ hydroxyethyl cellulose	25	101.5	2.1	[32]
$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Borax	23.98	110.3	0.64	[33]
$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /borax	31.2	280.1	7.8	[34]
$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KCl}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ /carboxymethyl cellulose	35	232.29	3.1	[35]

### 3 多孔基体吸附

通过将相变材料吸附进多孔材料中制备定型相变材料是解决无机水合盐相变材料过冷度和减缓其相变过程中渗漏问题的有效方法,定型相变材料制备方法简单,得到了广泛应用。多孔材料质轻,具有较大的比表面积,作为基体支撑材料可有效吸附无机水合盐相变材料。常用的多孔材料包括多孔碳材料如膨胀石墨(EG);无机多孔材料如膨胀珍珠岩、硅藻土、膨胀蛭石和气相  $\text{SiO}_2$  等;此外还包括采用多孔泡沫金属对无机水合盐进行吸附等。

#### 3.1 膨胀石墨吸附

多孔膨胀石墨具有丰富的孔隙结构和优良的吸附性能,且具有良好的导热性,相对于碳纳米管和石墨烯

等纳米碳材料,制备成本较低。多孔膨胀石墨-无机水合盐相变材料常通过真空吸附法或熔融浸渍法制得。相关研究中,李海丽等<sup>[36]</sup>通过真空吸附法将  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  吸附进入膨胀石墨中,结果表明纯  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  过冷度较高,约为  $16^{\circ}\text{C}$ ,掺入 EG 后,制备  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -EG 复合相变材料过冷度最低可降至  $0.6^{\circ}\text{C}$ ,且能有效防止  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  水合盐相分离,使结晶完全;Xiao 等<sup>[37]</sup>通过压制成型法制备了密度大小为  $50\sim 300\text{ g/L}$  的改性 EG(MEG),通过改性提高其与无机水合盐的相容性,并将其浸入熔融的  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  中制备定型相变材料。图 2(a)和 2(b)为 MEG 吸附  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  复合相变材料的 SEM 照片,图 2(c)和 2(d)分别为 Ba 和 O 元素映射图像,可知定型相变材料中 Ba 和 O 元素分布均匀,表明  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  被均匀吸附在 MEG 中。在复合相变材料



中无机水合盐质量分数最高可达 93%，导热系数明显提高，MEG 密度为 200 g/L 时，相变材料导热系数为 3.58 W/(m·K)，比纯相变材料提高了 1.84 倍。MEG 作为成核剂有效降低  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的过冷度，其具有明显的介孔限域作用，可有效抑制  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  相分离；Zhou

等<sup>[38]</sup>将改性后的膨胀石墨吸附  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，结果表明纯相变材料  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  相变潜热和导热系数分别为 144.2 J/g 和 0.465 W/(m·K)，EG 质量分数为 18.8% 时，定型相变材料相变潜热为 116.7 J/g，导热系数为 3.588 W/(m·K)，过冷度降低至 1.3 °C，相分离现象不明显。

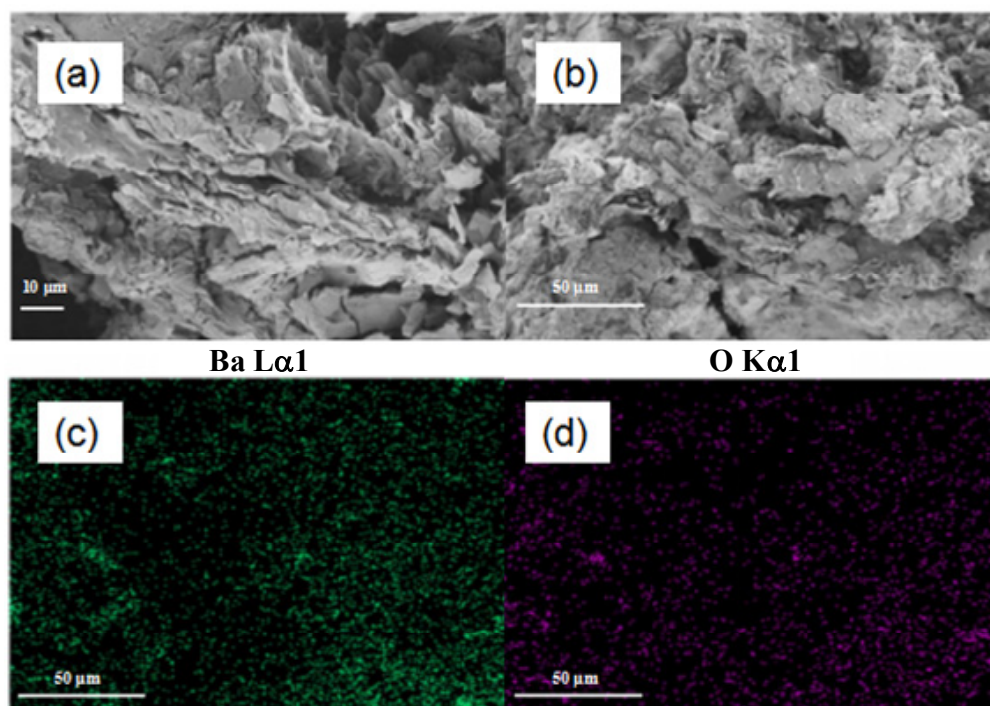


图 2 MEG 吸附  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  复合相变材料扫描电镜图(a)和(b)及 Ba (c)和 O (d)的元素映射图<sup>[37]</sup>

Fig.2 SEM images of MEG adsorbing  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  composite PCM (a), (b), and element mapping images of Ba (c) and O (d)<sup>[37]</sup>

### 3.2 无机多孔材料吸附

利用无机多孔矿物材料对无机水合盐进行吸附，通过复合添加具有高导热性能的纳米颗粒，能降低无机水合盐过冷度并提高其导热性能。Liu 等<sup>[39]</sup>采用膨润土(Bentonite)吸附，通过加入纳米碳化硅(SiC)颗粒的方式提高  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SAT)相变材料的导热性能，降低其过冷度，结果表明单独采用膨润土吸附时，相变材料的过冷度无法完全消除，当复合相变材料中膨润土/SiC/SAT 质量比为 26:10:64 时，复合相变材料过冷度可完全消除；Rao 等<sup>[40]</sup>利用膨胀珍珠岩(EP)吸附  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  共晶盐(EHS)，结果表明采用 70wt% EHS/30wt% EP 制备复合相变材料相变潜热为 198.44 J/g，相变温度为 26.94 °C，基本消除了过冷，也大大降低了相分离程度。

多孔基体在吸附过程中一方面可作为成核剂降低无机水合盐过冷度，另一方面也对相变材料起良好的分散作用，达到有效抑制无机水合盐相分离的目的。因此，

采用多孔基质吸附，通常不需外加成核剂和增稠剂即可达到抑制过冷度和相分离的目的。相对于膨胀石墨等多孔碳材料，无机多孔矿物材料一般具有较高的密度，比表面积较小，导致在定型相变材料中占有比重较大，掺入后往往会较大程度降低相变材料的相变潜热。因此，如何在较低的多孔基体掺量下制备具有较高相变潜热和较低过冷度的复合定型相变材料值得探讨。

无机纳米材料如气相  $\text{SiO}_2$  粒径较小(粒径<100 nm)，比表面积大，可达 400 m<sup>2</sup>/g，表面吸附力强，且气相二氧化硅具有微孔结构。加入亲水性多孔气相二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )为支撑材料时，在表面张力和毛细管力和氢键作用下，无机水合盐可嵌入  $\text{SiO}_2$  多孔结构中，吸附无机水合盐从而降低其过冷度。Zou 等<sup>[41]</sup>以 TBAB(四丁基溴化铵)水合物为相变材料，研究了成核剂  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  对 TBAB 结晶行为的影响，结果表明自发成核下 TBAB 形成的晶体结构疏松，晶粒较大，约为 220 μm。加入成核剂后，在非均匀成核作用下，TBAB

成核量增多,晶粒粒径减小为  $180\text{ }\mu\text{m}$ ,晶核间界面作用得到加强,促使晶核的成核长大,形成了较致密的晶体结构。多孔气相  $\text{SiO}_2$  所占比例为 30wt%时,能达到良好的吸附效果,复合相变材料过冷度得到明显降低,约为  $2\text{ }^\circ\text{C}$ ,但这一较高掺量在一定程度上降低了复合相变材料的相变潜热。Peng 等<sup>[42]</sup>研究了十二水合磷酸氢二钠(DHPD)复合气相二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )形成的复合 DHPD/ $\text{SiO}_2$  相变材料热性能。结果表明加入 2wt%的气相  $\text{SiO}_2$  时,过冷度可由  $14.4\text{ }^\circ\text{C}$  降至  $8.7\text{ }^\circ\text{C}$ ,多孔气相  $\text{SiO}_2$  起到成核剂作用,有效降低了 DHPD 过冷度,此时 DHPD/ $\text{SiO}_2$  复合相变材料相变温度为  $33.99\text{ }^\circ\text{C}$ ,相变潜热为  $211.8\text{ J/g}$ ,具有良好的热稳定性。从以上结果分析,在较低掺入量(2wt%)下,气相  $\text{SiO}_2$  对无机水合盐相变材料的改善效果有限(过冷度为  $8.7\text{ }^\circ\text{C}$ )。因此,可考虑在较低气相  $\text{SiO}_2$  掺量下,掺入其他具有高导热性能的纳米材料,如碳纳米管等,达到不影响相变潜热的前提下

降低无机水合盐过冷度和抑制相分离的目的。

### 3.3 泡沫金属吸附

泡沫金属是孔隙体积占总体积 90%以上的多孔金属材料,这类材料比表面积大,吸附能力强,可以用于吸附无机水合盐材料。泡沫铜作为泡沫金属的一类,制备成本较低,是常见的无机水合盐吸附材料。Zhao 等<sup>[43]</sup>用十二水合磷酸氢二钠(DHPD)和羧基甲基纤维素(CMC)改性  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SAT),并用泡沫铜吸附 SAT,结果表明 DHPD 质量比为 2%时, SAT/泡沫铜复合相变材料的过冷度相对较小,约为  $4.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,相变潜热为  $253.6\text{ J/g}$ ,相变温度为  $58\text{ }^\circ\text{C}$ ,且多次循环后无泄漏和相分离现象,复合相变材料导热性能明显提高,具有良好的热能储存能力,但泡沫铜对于无机水合盐相变材料的过冷度改善效果不够明显。表 3 为近年来多孔材料吸附无机水合盐降低过冷度的研究现状。

表 3 近年来多孔材料吸附无机水合盐热性能的研究概况

Table 3 Recent advances in thermal properties of inorganic hydrated salts absorbed by porous materials

Hydrated salt/solution	Adsorbent	Phase transition temperature/ $^\circ\text{C}$	Latent heat/(J/g)	Supercooling degree/ $^\circ\text{C}$	Reference
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Expanded graphite	39.4	192.5	1	[36]
$\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Modified expanded graphite	77.8	238.4	2.4	[37]
$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Bentonite	60.13	163.59	$\approx 0$	[38], [39]
$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Expanded perlite	26.94	198.44	$\approx 0$	[40]
$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$ solution	$\text{SiO}_2$	8.17	111.6	2.11	[41]
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	33.99	211.8	4.1	[42]
$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Foam copper	58	253.6	4.6	[43]

## 4 微胶囊限域作用

微胶囊相变材料的组成包括壁材和芯材两个部分,通过将无机水合盐材料封装进壁材内发生相变,同时与外界进行能量交换,实现能量的存储与释放<sup>[44]</sup>。通过壁材对芯材的封装,在微胶囊形成过程中将无机水合盐与外界隔离,形成具有核壳结构的微胶囊相变材料,同时微胶囊的限域作用可将无机水合盐限制在一定区域内,使其无法团聚,达到提高无机水合盐分散性能的目的;微胶囊封装无机水合盐相变储能材料可在很大程度上解决其过冷度和相分离问题,通过微胶囊限域作用,无机水合盐热性能发生明显变化,其主要表现为

(1) 微胶囊结构提高了无机水合盐相变材料的分散性能,降低了无机水合盐过冷度。研究表明,微胶囊壁材为芯材提供了相对较大的成核比表面积,加速了芯材的结晶,降低了芯材的过冷度<sup>[45]</sup>。Huang 等<sup>[46]</sup>采用悬浮聚合法,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壁材,以七水

合磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )为芯材制备了微胶囊相变材料。结果表明,形成微胶囊平均粒径为  $6.8\text{ }\mu\text{m}$ ,制备相变微胶囊相变潜热为  $153.9\text{ J/g}$ ,相变温度为  $50.11\text{ }^\circ\text{C}$ ,过冷度几乎为零,相分离程度也大大降低;王婷玉<sup>[47]</sup>制备了以脲醛树脂为壁材,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  为芯材的微胶囊相变材料,相变温度约为  $41\text{ }^\circ\text{C}$ ,制备微胶囊粒径大小约为  $500\text{ nm}$ ,具有清晰的核壳结构,进一步提高了无机水合盐相变材料的分散性能。

(2) 微胶囊壁材的包覆降低制备微胶囊相变材料相变潜热。由于壁材在微胶囊结构中占有部分质量,导致微胶囊相变材料相变潜热明显降低。Fu 等<sup>[48]</sup>以五水合硫酸钠为芯材,聚乙基-2-氰基丙烯酸酯为壁材,在油包水体系中制备了一系列新型微胶囊相变材料,微胶囊中芯材含量最低和最高含量分别为 35.4wt%和 51.1wt%; Li 等<sup>[49]</sup>通过采用溶胶凝胶法制备了无机  $\text{SiO}_2$  壁材封装  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  微胶囊相变材料,研究表明,随反应时间延长,制备微胶囊结构均呈均匀光滑的球形

表面结构，过冷度降至 2℃，相变潜热较纯 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 有所降低，为 201 J/g，相变温度约为 30℃，相变过程中无相分离现象；Salaün 等<sup>[50]</sup>开发了一种聚氨酯-无机水合盐微胶囊的制备方法，将 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 水溶液作为芯材分散在有机相甲苯和乳化剂中，将壁材乙酸丁酸纤维素(CAB)溶解在挥发性溶剂(氯仿)中并加入之前的溶液中，实现了包封工艺，

制备的微胶囊具有优良的分散效果和热稳定性，大大改善了 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 过冷与相分离现象，但结果表明在较高的芯材含量(79.2wt%)下，形成的微胶囊壁材很薄，在相变过程中易发生破裂，导致相变芯材渗漏，相变潜热降低。表 4 为近年来微胶囊包覆对部分无机水合盐热性能的研究现状。

表 4 近年来微胶囊包覆对部分无机水合盐热性能的研究概况  
Table 4 Recent advances on the thermal properties of the microencapsulated inorganic hydrate salts

Core material	Shell material	Phase transition temperature/℃	Latent heat/(J/g)	Supercooling degree/℃	Reference
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Modified polymethyl methacrylate	50.11	153.9	—	[46]
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Urea-formaldehyde resin	41.5	121.2	—	[47]
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Polyethyl-2-cyanoacrylate	46.44	107	—	[48]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	30	201	2	[49]
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Polyurethane	—	—	—	[50]

5 结语与展望

作为相变储能材料的一大类，无机水合盐相变材料有着广泛的应用，而过冷与相分离的缺点严重影响了其使用性能。目前主要的改善手段有添加成核剂和增稠剂降低其过冷度和相分离程度，采用多孔基体吸附和微胶囊化等手段对无机水合盐相变材料进行封装，防止其相变过程中的泄漏并进一步改善其热性能。因此，为了进一步降低无机水合盐的过冷度和相分离程度，提高其热性能，仍需要寻求更合适的解决途径，使无机水合盐作为相变储能材料具有更加广泛的应用空间，今后的研究可包括以下几个方面：

(1) 利用介孔材料吸附无机水合盐研究。多孔材料虽具有丰富的孔隙结构，可达到对无机水合盐相变材料的有效吸附，制备热性能较优的复合相变材料。但由于多孔材料自身在复合相变材料中所占比重较大，大大降低了无机水合盐相变材料的吸附容量，导致复合相变材料的相变潜热明显降低。介孔材料如介孔 SiO<sub>2</sub> 等，具有较高的比表面积和孔隙率，是一种优良的吸附载体，可在较低掺入量下达到对无机水合盐相变材料的高效吸附，有效降低吸附材料对复合相变材料相变潜热的影响，同时，介孔材料由于孔径较小(2~50 nm)可大大提高无机水合盐的分散性，有效降低其过冷和相分离程度，是无机水合盐优良的吸附载体材料。

(2) 无机壁材微胶囊相变材料的开发。目前利用微胶囊化包覆无机水合盐相变材料，利用其结构限域效应是提高无机水合盐分散性，降低其过冷度和相分离的有

效途径。目前微胶囊壁材大多是高分子有机物，有毒易燃，易分解且导热性能较差，限制了其进一步的开发应用。无机 SiO<sub>2</sub> 壁材具有更好的导热性能，优良的耐热阻燃性能，因此，利用无机 SiO<sub>2</sub> 壁材对无机水合盐相变材料进行包覆，解决影响无机水合盐相变材料储热性能的过冷度和相分离问题，开发具有较高导热性能和耐热性能 SiO<sub>2</sub>-无机水合盐微胶囊相变材料，是无机水合盐微胶囊相变材料研究的重要方向。

(3) 纳米碳材料对无机水合盐相变材料的改性。纳米碳材料如碳纳米管、石墨烯等材料，可有效提高相变材料的导热性能同时对相变材料具有优良的吸附效应。在无机水合盐相变材料的开发过程中，纳米碳材料的掺入可进一步提高其导热性能并对其热性能的稳定性起到积极作用。因此，通过添加碳纳米管、石墨烯等新型纳米碳材料，研究其对无机水合盐相变材料热性能的影响是提高无机水合盐相变材料热性能的重要手段。

无机水合盐相变储能材料的开发仍是能源材料领域值得关注的方向之一。尽管无机水合盐相变材料具有许多优点，且具有较高的潜热储存能力，但在未来工作中，仍要继续优化无机水合盐相变材料的相变性能，寻求新型封装材料与添加剂，使无机水合盐相变材料在降低过冷度和相分离的同时进一步提高其热性能。

参考文献

[1] Harish V, Kumar A. A review on modeling and simulation of building energy systems [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 56: 1272–1292.

- [2] Khadiran T, Hussein M Z, Zainal Z, et al. Advanced energy storage materials for building applications and their thermal performance characterization [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 916–928.
- [3] Haillot D, Bauer T, Kröner U, et al. Thermal analysis of phase change materials in the temperature range 120–150 °C [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 513: 49–59.
- [4] Ashley B, Martin K, Thomas S. PCMs for residential building applications: a short review focused on disadvantages and proposals for future development [J]. *Buildings*, 2017, 7: 78.
- [5] Yang L, Yan H, Lam J C. Thermal comfort and building energy consumption implications—a review [J]. *Applied Energy*, 2014, 115: 164–173.
- [6] Kenisarin M, Mahkamov K. Salt hydrates as latent heat storage materials: thermophysical properties and costs [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 255–286.
- [7] Dannemand M, Johansen J B, Furbo S. Solidification behavior and thermal conductivity of bulk sodium acetate trihydrate composites with thickening agents and graphite [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 287–295.
- [8] Ouchi Y, Someya S, Munakata T, et al. Visualization of the phase change behavior of sodium acetate trihydrate for latent heat storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 91: 547–555.
- [9] Dannemand M, Schultz J M, Johansen J B, et al. Long term thermal energy storage with stable supercooled sodium acetate trihydrate [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 91: 671–678.
- [10] Cunha S, Aguiar J B, Tadeu A. Thermal performance and cost analysis of mortars made with PCM and different binders [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 122: 637–648.
- [11] Jin X, Medina M A, Zhang X S, et al. Phase-change characteristic analysis of partially melted sodium acetate trihydrate using DSC [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2014, 35: 45–52.
- [12] Umair M M, Zhang Y, Iqbal K, et al. Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—a review [J]. *Applied Energy*, 2019, 235: 846–873.
- [13] Tyagi V V, Buddhi D. PCM thermal storage in buildings: a state of art [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11: 1146–1166.
- [14] Ramakrishnan S, Wang X, Sanjayan J, et al. Development of thermal energy storage cementitious composites (TESC) containing a novel paraffin/hydrophobic expanded perlite composite phase change material [J]. *Solar Energy*, 2017, 158: 626–635.
- [15] Shin H K, Park M, Kim H Y, et al. Thermal property and latent heat energy storage behavior of sodium acetate trihydrate composites containing expanded graphite and carboxymethyl cellulose for phase change materials [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 75: 978–983.
- [16] Li M, Shi J B. Review on micropore grade inorganic porous medium based form stable composite phase change materials: preparation, performance improvement and effects on the properties of cement mortar [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 194: 287–310.
- [17] Carlsson B. Phase change behaviour of some latent heat storage media based on calcium chloride hexahydrate [J]. *Advanced Energy Materials*, 2009, 83: 485–500.
- [18] Tyagi V V, Buddhi D. Thermal cycle testing of calcium chloride hexahydrate as a possible PCM for latent heat storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92: 891–899.
- [19] Dong O Y, Li D D, Zeng D W. A novel eutectic phase-change material:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$  [J]. *Calphad*, 2018, 63: 92–99.
- [20] Cemil A, Derya K D, Axel G, et al. Polyvinyl alcohol-salt hydrate mixtures as passive thermal energy storage systems [J]. *Energy Procedia*, 2016, 91: 1012–1017.
- [21] Peng S Q, Hu Y X, Huang J, et al. Surface free energy analysis for stable supercooling of sodium thiosulfate pentahydrate with microcosmic-visualized methods [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 208: 110390.
- [22] Fang Y T, Ding Y F, Tang Y F, et al. Thermal properties enhancement and application of a novel sodium acetate trihydrate-formamide/expanded graphite shape-stabilized composite phase change material for electric radiant floor heating [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 150: 1177–1185.
- [23] Ren Y X, Xu C, Ye F, et al. The effect of the cold compressing pressure on the microstructure and thermal properties of binary eutectic nitrate/expanded graphite phase change material composites [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 4598–4603.
- [24] Lin Y X, Alva G, Fang G Y, et al. Review on thermal performances and applications of thermal energy storage systems with inorganic phase change materials [J]. *Energy*, 2018, 165: 685–708.
- [25] Zhang S L, Wu W, Wang S F. Experimental investigations of alum/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage and its compatibility with metals [J]. *Energy*, 2018, 161: 508–516.
- [26] Luca S, Herbert A, Johan V B, et al. Energy density and storage capacity cost comparison of conceptual solid and liquid sorption seasonal heat storage systems for low-temperature space heating [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 76: 1312–1331.
- [27] Wei W, Wu S G. Study of electrooxidation behavior of nitrite on gold nanoparticles/graphitizing carbon felt electrode and its analytical application [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47: 19014–19020.
- [28] Huang X, Zhu C Q, Lin Y X, et al. Thermal properties and applications of microencapsulated PCM for thermal energy storage: a review [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 147: 841–855.
- [29] 杨宜凡, 顾晓滨, 刘鹏. 添加剂对三水醋酸钠的储热性能影响研究 [J]. *广州化工*, 2017, 45(19): 84–86, 92.
- Yang Y F, Gu X B, Liu P. Influence of additives on supercooling of  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  as phase change material [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2017, 45(19): 84–86, 92.
- [30] Zhang Y C, Zhang X L, Xu X F, et al. Preparation and characterization of sodium sulfate pentahydrate/sodium pyrophosphate composite phase change energy storage materials [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 280: 360–366.
- [31] Shahbaz K, Ainashef I M, Lin R G T, et al. A novel calcium chloride hexahydrate-based deep eutectic solvent as a phase change materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 155: 147–154.
- [32] Li G, Zhang B B, Li X, et al. The preparation, characterization and modification of a new phase change material:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eutectic hydrate salt [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 126: 51–55.
- [33] Xie N, Luo J, Li Z P, 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.
- [34] Liu Y S, Yang Y Z. Use of nano- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  to improve binary eutectic hydrated salt as phase change materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, (160): 18–25.
- [35] Li X, Zhou Y, Nian H G, et al. Preparation and thermal energy storage studies of  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -KCl composites salt system with enhanced phase change performance [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 102: 708–715.
- [36] 李海丽, 季旭, 冷从斌, 等. 膨胀石墨/五水硫代硫酸钠相变储能复合材料热性能 [J]. *复合材料学报*, 2016, 33(12): 2941–2950. Li H L, Ji X, Leng C B, et al. Phase change energy storage of expanded graphite/sodium thiosulfate pentahydrate thermal properties of composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(12): 2941–2950.
- [37] Xiao Q H, Yuan W H, Li L, et al. Fabrication and characteristics of composite phase change material based on  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 179: 339–345.
- [38] Zhou S Y, Zhou Y, Ling Z Y, et al. Modification of expanded graphite and its adsorption for hydrated salt to prepare composite PCMs [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 133: 446–451.
- [39] Liu C Z, Hu P B, Xu Z, et al. Experimental investigation on thermal properties of sodium acetate trihydrate based phase change materials for thermal energy storage [J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 674: 28–35.
- [40] Rao Z H, Xu T T, Liu C Z, et al. Experimental study on thermal properties and thermal performance of eutectic hydrated salts/expanded perlite form—stable phase change materials for passive solar energy utilization [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 188: 6–17.
- [41] Zou T, Fu W W, Liang X H, et al. Preparation and performance of form-stable TBAB hydrate/ $\text{SiO}_2$  composite PCM for cold energy storage [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2019, 101: 117–124.
- [42] Peng S Q, Huang J, Wang T Y, et al. Effect of fumed silica additive on supercooling, thermal reliability and thermal stability of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  as inorganic PCM [J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 675: 1–8.
- [43] Zhao L, Xing Y M, Liu X, et al. Thermal performance of sodium acetate trihydrate based composite phase change material for thermal energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 143: 172–181.
- [44] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Farid M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 531–542.
- [45] 黄金, 王婷玉. 无机芯微胶囊相变储能材料制备、表征及其热物性研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(12): 1758–1762. Huang J, Wang T Y. Preparation, characterization and thermophysical properties of inorganic core microencapsulated phase change energy storage materials [J]. *Functional Materials*, 2013, 44(12): 1758–1762.
- [46] Huang J, Wang T Y, Zhu P P, et al. Preparation, characterization and thermal properties of the microencapsulation of a hydrated salt as phase change energy storage materials [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 557: 1–6.
- [47] 王婷玉. 水合盐微胶囊相变储能材料的制备及其热物性研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2013: 14–37. Wang T Y. A dissertation submitted to Guangdong university of technology for the degree of master of engineering [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2013: 14–37.
- [48] Fu W W, Zou T, Liang X H, et al. Characterization and thermal performance of microencapsulated sodium thiosulfate pentahydrate as phase change material for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 193: 149–156.
- [49] Li M, Wang W, Zhang Z G, et al. Monodisperse  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}@ \text{SiO}_2$  microparticles against supercooling and phase separation during phase change for efficient energy storage [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 3297–3308.
- [50] Salaün F, Devaux E, Bourbigot S, et al. Development of a precipitation method intended for the entrapment of hydrated salt [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 73: 231–240.