

DOI: 10.19666/j.rlfed.202210246

# 十二水硫酸铝铵新型复合相变材料及其性能研究

樊占胜, 鹿院卫, 王元媛, 李正阳, 赵甜, 吴玉庭  
(北京工业大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京 100124)

**[摘要]** 为了解决单一水合盐相变材料过冷度大、热导率小、循环稳定性差等问题, 以十二水硫酸铝铵为相变材料, 采用熔融共混法将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与黄原胶作为添加剂对十二水硫酸铝铵进行改性, 采用多孔吸附法将改性膨胀石墨和改性十二水硫酸铝铵复合, 制备了一种新型复合相变材料, 并研究了其热物性、过冷度、循环稳定性和材料相容性。实验结果表明: 复合相变材料的熔点、潜热和导热系数分别为  $93.23\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $235.40\text{ kJ/kg}$  和  $4.086\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ; 循环 50 次后, 过冷度稳定在  $24.00\text{ }^\circ\text{C}$ , 且循环 300 次后, 潜热仅下降 5.9%, 具有较好稳定性; 316L 不锈钢和复合相变材料具有较好的相容性, 可作为封装容器材料使用。该复合相变材料具有良好的性能, 在建筑物供暖方面具有较大的应用潜力。

**[关键词]** 复合相变材料; 十二水硫酸铝铵; 热物性; 相容性; 稳定性

**[引用本文格式]** 樊占胜, 鹿院卫, 王元媛, 等. 十二水硫酸铝铵新型复合相变材料及其性能研究[J]. 热力发电, 2023, 52(2): 32-38. FAN Zhansheng, LU Yuanwei, WANG Yuanyuan, et al. Study on aluminum ammonium sulfate dodecahydrate composite phase change material and its properties[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(2): 32-38.

## Study on aluminum ammonium sulfate dodecahydrate composite phase change material and its properties

FAN Zhansheng, LU Yuanwei, WANG Yuanyuan, LI Zhengyang, ZHAO Tian, WU Yuting  
(MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of high supercooling degree, low thermal conductivity and poor cycle stability of single hydrated salt phase change material, ammonium aluminum sulfate dodecahydrate was used as phase change material,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and xanthan gum were used as additives to modify ammonium aluminum sulfate dodecahydrate by melt blending, and a new composite phase change material was prepared by using porous adsorption method to composite modified expanded graphite and modified ammonium aluminum sulfate dodecahydrate. The thermophysical properties, supercooling degree, cycle stability and material compatibility were analyzed. The results show that, the melting point, latent heat and thermal conductivity of the composite phase change material were  $93.23\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $235.40\text{ kJ/kg}$  and  $4.086\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , respectively. After 50 cycles, the supercooling degree was stable at  $24\text{ }^\circ\text{C}$ , and after 300 cycles, the latent heat only decreased by 5.9%, with good stability. The 316L stainless steel and composite phase change materials have good compatibility, and can be used as packaging container materials. The composite phase change material has good performance and great application potential in building heating.

**Key words:** composite phase change material; ammonium aluminum sulfate dodecahydrate; thermophysical property; compatibility; stability

大力发展可再生能源发电, 建设新型电力系统是实现“碳达峰, 碳中和”目标的主要路径之一<sup>[1]</sup>。

然而可再生能源发电的不稳定性及间歇性, 增大了电网的运行压力, 同时电力需求昼夜负荷差异较

收稿日期: 2022-10-30 网络首发日期: 2023-01-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52076006, 52106096)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (52076006, 52106096)

第一作者简介: 樊占胜 (1997), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水合盐相变材料应用, m18203587043@163.com。

通信作者简介: 鹿院卫 (1971), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为可再生能源利用及中高温储热传热技术, luyuanwei@bjut.edu.cn。

大,形成了电网的峰谷差<sup>[2]</sup>。在这种情况下,将晚上的低谷电通过电蓄热形式储存在相变材料中,并在电力高峰时段释放热能用来给建筑物供暖,从而将电力使用从高峰时段转移到非高峰时段,有效解决了电力系统中峰谷差的问题,保障了电网安全稳定运行<sup>[3-4]</sup>。

相变储热技术利用相变材料在相变过程中吸收和释放相变潜热的特性来储存和释放热能,具有温度可控性强,储能密度高等优势<sup>[5]</sup>。无机水合盐是一种典型的相变蓄热材料,具有熔点适宜、相变潜热大、价格便宜等优点<sup>[6-7]</sup>。因其内部存在结晶水,使用温度一般在100℃以下。结合建筑物供暖进水温度60℃、回水温度40℃的要求<sup>[8]</sup>,利用无机水合盐储热作为建筑供暖热源,是目前能源有效利用的主要发展方向。

十二水硫酸铝铵是一种具有价格低廉、储热密度大、熔点适宜、相变潜热大、无毒、体积变化率小等优点的无机水合盐<sup>[9]</sup>。此外,其在溶解过程中不存在相分离现象,具有良好的稳定性<sup>[10]</sup>。因此,十二水硫酸铝铵作为相变蓄热材料,具有经济和技术可行性,在住宅供暖方面有良好的应用前景。然而十二水硫酸铝铵凝固过程中存在严重过冷,导致储存的热量不能及时释放;此外,其导热系数较低,导致相变时间过长,蓄放热时间增加<sup>[11]</sup>。总之,十二水硫酸铝铵的实际应用仍然受到很大限制。

研究表明,将单一的相变材料制备成复合相变材料可以解决相变材料本身存在的缺点,提高其利用价值<sup>[12-13]</sup>。赵国富等<sup>[14]</sup>制备了膨胀石墨/八水合氢氧化钡复合相变材料,其过冷度降低至1℃,并且500次热循环后过冷度变化小于5℃,稳定性良好。

将纯三水醋酸钠制成三水醋酸钠/膨胀石墨/黄原胶复合相变材料后,导热系数是纯三水醋酸钠的3倍,同时过冷度也基本消除<sup>[15]</sup>。付露露<sup>[16]</sup>通过真空浸渍吸附法得到CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/膨胀珍珠岩复合相变材料,具有优异的储热能力和保温隔热性能,在建筑节能领域具有广阔的应用前景。

本文基于十二水硫酸铝铵开发了一种新型复合相变材料。首先,通过添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子降低十二水硫酸铝铵的过冷度,并使用黄原胶作为分散剂提高纳米粒子在相变材料中的均匀分散程度,制备改性十二水硫酸铝铵;随后,以经表面活性剂曲拉通改性后的膨胀石墨为支撑材料,将其与改性十二水硫酸铝铵复合,制备得到复合相变材料,并研究了其热物性、过冷度、循环稳定性及材料相容性。本文研究结果可为十二水硫酸铝铵工业化应用提供一种思路。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料与仪器

本实验所使用的材料及仪器见表1和表2。

### 1.2 复合相变材料制备方法

#### 1.2.1 改性十二水硫酸铝铵制备

首先将装有十二水硫酸铝铵的烧杯放置于温度为98℃的磁力搅拌加热器中,加热至熔化状态;然后将质量分数为2%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加入质量分数为5%去离子水中,超声波震荡60min,接着倒入熔化的十二水硫酸铝铵中,用磁力搅拌加热器搅拌60min。在此基础上,将质量分数为0.5%的黄原胶添加至上述混合物中,并继续搅拌60min,将搅拌均匀的相变材料冷却至固态,即得到改性十二水硫酸铝铵。

表1 实验材料  
Tab.1 The experimental materials

材料名称	参数	生产厂家
十二水硫酸铝铵 (NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O)	分析纯 (AR)	天津福晨化学试剂有限公司
黄原胶 (XG)	USP 级	上海麦克林生化科技有限公司
氧化铝纳米粒子 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	纯度 99.9%, α相, 亲水型, 粒径 30 nm	上海麦克林生化科技有限公司
膨胀石墨 ((G))	体积膨胀 300 倍	北京晶龙特碳科技有限公司
曲拉通 (TX-100)	分析纯 (AR)	上海麦克林生化科技有限公司
无水乙醇 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	分析纯 (AR)	天津福晨化学试剂有限公司
稀硝酸 (HNO <sub>3</sub> )	浓度为 1.5 mol/L	北京嘉仕腾贸易有限责任公司
稀盐酸 (HCl)	浓度为 1.5 mol/L	北京嘉仕腾贸易有限责任公司
不锈钢样片 (316L)	尺寸 40 mm×25 mm×2 mm; 密度 2.70 g/cm <sup>3</sup>	北京嘉仕腾贸易有限责任公司
黄铜样片	尺寸 40 mm×25 mm×2 mm; 密度 8.70 g/cm <sup>3</sup>	北京嘉仕腾贸易有限责任公司
铝样片	尺寸 40 mm×25 mm×2 mm; 密度 7.98 g/cm <sup>3</sup>	北京嘉仕腾贸易有限责任公司

表 2 实验仪器  
Tab.2 The experimental instruments

仪器名称	生产厂家	参数
集热式磁力搅拌加热器	上海力辰邦西仪器科技有限公司	转速: 0~2 600 r/min; 温度范围: 25~400 °C
超声波清洗机	深圳市钰洁清洗设备有限公司	频率: 40 kHz
K 型热电偶	杭州美控自动化技术有限公司	温度系数: 0.03 °C
高精度电子天平	奥豪斯仪器(常州)有限公司	最小称量: 0.01 g
导热系数仪 (Hot Disk TPS 2500S)	瑞典 HotDisk 公司	导热系数范围: 0.01~500.00 W/(m·K); 测量相对误差: ≤3%; 温度测量精度: ≤0.001 °C
电热鼓风干燥箱	绍兴市苏佰仪器有限公司	温度范围: 10~300 °C; 鼓风机功率: 25 W
扫描电镜 (Quanta 200)	FEI 公司	放大倍数: 50~50 000; 最大像素: 3 584×3 094
差示扫描量热仪 (DSC3)	梅特勒托利多科技有限公司	温度范围: 25~600 °C; 升温速率: 1~80 °C/min 温度精度: ±0.02 °C; 量热精度: ±0.05%

### 1.2.2 改性膨胀石墨制备

将曲拉通 (TX-100) 倒入无水乙醇溶液中, 超声处理 20 min 后制得 TX-100 分散液; 将 TX-100 分散液倒入装有膨胀石墨的烧杯中, 在超声波条件下搅拌 30 min, 直到 TX-100 分散液完全被膨胀石墨吸附, 随后将膨胀石墨放入 150 °C 的鼓风干燥箱中干燥 24 h, 得到改性膨胀石墨。膨胀石墨中 TX-100 最佳质量分数为 19.0%, 对于 1 g 膨胀石墨, TX-100 分散液的最佳体积为 22.00 mL<sup>[17]</sup>。

### 1.2.3 复合相变材料制备

首先将改性十二水硫酸铝铵加热至熔化状态, 然后将改性膨胀石墨添加至熔融态的相变材料中, 每 20 min 手动搅拌 5 min, 待相变材料完全被改性膨胀石墨吸附后再将混合材料冷却至固态, 制得复合相变材料。其中, 改性十二水硫酸铝铵与改性膨胀石墨的最佳比例为 9:1。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 过冷度测试方法

过冷度即熔点与结晶点的温差为:

$$\Delta T = T_m - T_f \quad (1)$$

式中:  $\Delta T$  为过冷度;  $T_m$  为熔化温度;  $T_f$  为结晶温度。

过冷度测试具体操作为: 将相变材料放入试管中, 将 K 型热电偶埋入材料之中用来测量材料温度变化; 密封好试管后, 将盛有样品的试管放入 98 °C 的恒温水浴中加热至完全融化; 最后将试管取出后冷却, 监测其温度随时间变化的情况, 得到相变材料的步冷曲线。实验装置如图 1 所示。

### 1.3.2 热物性测试方法

复合相变材料的比热、熔点与潜热采用差示扫描量热仪 (DSC3) 进行测量分析; 导热系数通过导

热系数仪 (Hot Disk TPS 2500S) 获得; 为保证实验结果准确可靠, 每个样品测量 3 次取平均值作为最终结果。

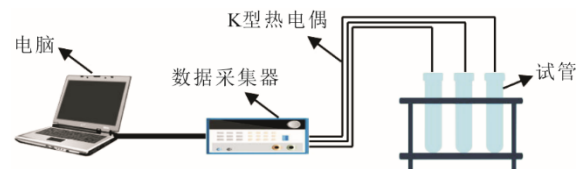


图 1 步冷实验装置  
Fig.1 The step cooling experimental device

### 1.3.3 循环稳定性测试方法

评价相变材料热循环稳定性的一个重要标准是热循环实验后热性能没有明显下降。实验具体操作步骤为: 将相变材料密封到玻璃瓶中, 放在温度设置为 98 °C 的恒温干燥箱中, 待相变材料完全熔化后, 将相变材料取出, 等到相变材料温度降到 30 °C, 此为一个循环。按照此方法重复实验, 待全部循环完成后, 对相变材料热性能进行测试, 获得其循环稳定性。

### 1.3.4 材料相容性测试方法

实验具体操作为: 将 3 种样片表面清洗干净, 记录初始质量, 将处理好的样片放在装有复合相变材料的密封盒中, 然后密封置于 98 °C 鼓风干燥箱中确保相变材料处于熔融状态, 分别进行 120、240、360、480、600 h 的恒温实验; 达到相应的腐蚀时间后, 将 3 种金属样片取出, 清洗烘干, 称量测试后金属样品的质量, 并通过式(2)计算金属试样腐蚀速率。为了使得实验测试结果可靠, 每组实验进行 3 次取平均值作为结果。

金属试样腐蚀速率的计算式为:

$$v_{CR} = \frac{\Delta m \times 87\ 600}{A \cdot \rho \cdot t} \quad (2)$$

式中： $v_{CR}$  为按深度计的腐蚀速率，mm/a； $\Delta m$  为金属片腐蚀前后的质量差，g； $A$  为金属片与腐蚀溶液接触表面积， $cm^2$ ，根据表 1 计算可得  $A$  为  $22.6 cm^2$ ； $\rho$  为金属片密度， $g/cm^3$ ； $t$  为金属的腐蚀时间，h。

### 1.3.5 微观形貌表征方法

使用 FEI 公司生产的扫描电镜 (Quanta 200 型) 对腐蚀后的不锈钢样片、黄铜样片和铝样片的表面形貌进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热物性分析

#### 2.1.1 复合相变材料的熔点与潜热

图 2 为纯十二水硫酸铝铵与复合相变材料的热流密度曲线。由图 2 可知：二者的熔点分别为  $93.86\text{ }^\circ C$  和  $93.23\text{ }^\circ C$ ，相差不大；潜热值分别为  $265.40\text{ kJ/kg}$  和  $235.40\text{ kJ/kg}$ 。

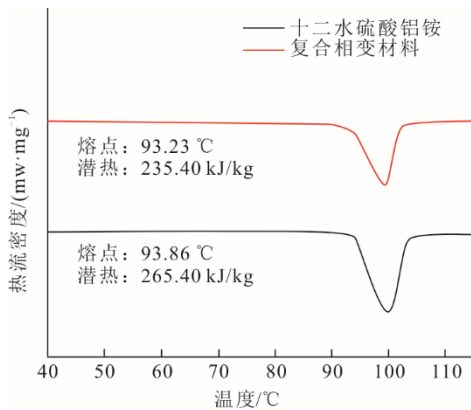


图 2 相变材料的热流密度曲线

Fig.2 Heat flux density curves of the phase change materials

由式(3)可推导复合相变材料的理论潜热值<sup>[18]</sup>。

$$H_{cpcm} = H_{pcm} \times W_{pcm} \% \quad (3)$$

式中： $H_{cpcm}$  为复合相变材料的理论潜热值； $H_{pcm}$  为纯相变材料的潜热值； $W_{pcm}$  为复合相变材料中纯相变材料所占的比例。由此计算得到复合相变材料的理论潜热值为  $238.86\text{ kJ/kg}$ ，与实际潜热值略有偏差，这是由于添加的  $Al_2O_3$  和黄原胶在复合相变材料中也占一定的比例，并且对潜热没有贡献。

#### 2.1.2 复合相变材料的比热容

图 3 为相变材料的固态比热容曲线。由图 3 可见，相变材料的固态比热容随着温度升高而增大，且复合相变材料比热容大于十二水硫酸铝铵的比热容。图 4 为相变材料的液态比热容曲线。由图 4 可见，相变材料的液态比热容随温度升高而降低。同样地，复

合相变材料的液态比热容大于十二水硫酸铝铵的液态比热容。

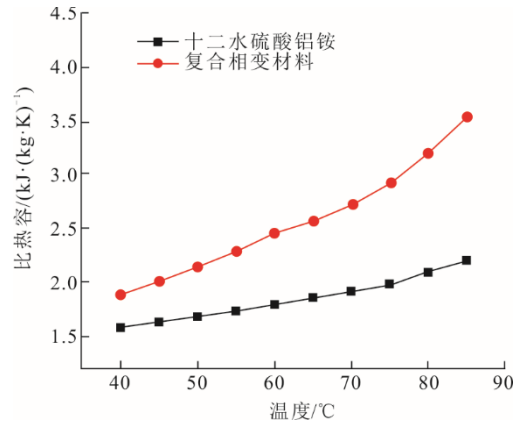


图 3 相变材料的固态比热容曲线

Fig.3 Solid specific heat curves of the phase change materials

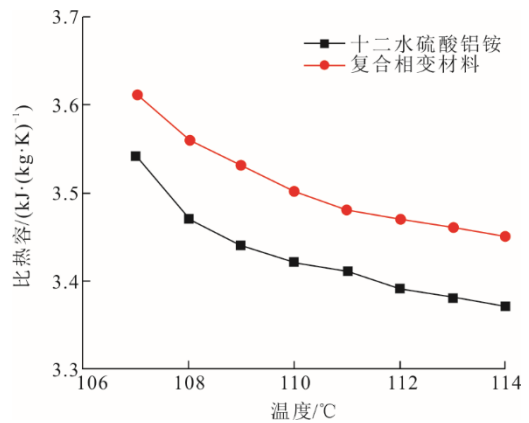


图 4 相变材料的液态比热容曲线

Fig.4 Liquid specific heat curves of the phase change materials

表 3 为相变材料的平均比热容值。由表 3 可见，复合相变材料的固态平均比热容提升了  $39.35\%$ ，而液态平均比热容仅提升  $2.33\%$ 。这是因为添加的  $Al_2O_3$  纳米粒子会附着在熔盐表面形成半固态纳米层，这种结构具有较大的比表面积和比表面能，从而提高了复合材料的比热容<sup>[19]</sup>。

表 3 相变材料的平均比热容值  
Tab.3 Average specific heat value of the phase change materials

材料	固态平均比热容/ ( $kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ )	液态平均比热容/ ( $kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ )
十二水硫酸铝铵	1.845	3.428
复合相变材料	2.571	3.508
提升百分比/%	39.350	2.330

#### 2.1.3 复合相变材料的导热系数

测量得到十二水硫酸铝铵和复合相变材料的

导热系数分别为 0.507、4.086 W/(m·K)。复合相变材料热导率是十二水硫酸铝铵的 8 倍，更有利于相变材料热量的储存和释放。这是由于膨胀石墨本身是一种高导热性材料，其大表面积和高纵横比有利于构建热传导网络，形成更宽的热传导路径<sup>[20]</sup>。

### 2.2 过冷度分析

图 5 对比了十二水硫酸铝铵与复合相变材料的步冷曲线。由图 5 可以发现，在结晶过程中十二水硫酸铝铵的温度由 98.0 °C 冷却到 45.8 °C 时成核，释放潜热，温度逐渐升至 64.0 °C 后温度再次下降。

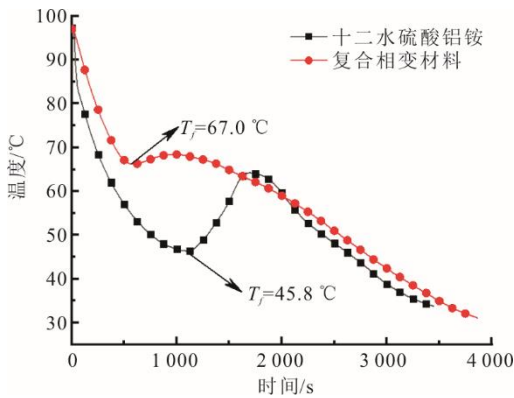


图 5 相变材料的步冷曲线  
Fig.5 Step cooling curves of the phase change materials

根据式(1)，十二水硫酸铝铵的过冷度在 48.0 °C 左右。此外，由于较低的成核率和较小的晶体生长率<sup>[21]</sup>，放热过程中没有出现明显的相变平台。另外，复合相变材料的结晶温度为 67.0 °C，过冷度在 26.0 °C 左右。研究表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子具有较大的比表面积和较高的表面活性，属于取向附生成核剂<sup>[22]</sup>，在十二水硫酸铝铵晶体生长过程中，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的负电荷通过静电效应<sup>[23]</sup>与十二水硫酸铝铵的离子发生强烈的相互作用，提高了亲和能力及离子的扩散和结合率，并且提供优先沉积的位置，降低了成核自由能，成核和结晶概率有效增加，使得十二水硫酸铝铵的过冷度显著减少。成核机理如图 6 所示。

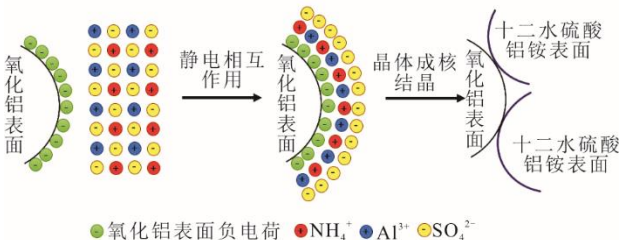


图 6 成核机理  
Fig.6 The nucleation mechanism

### 2.3 循环稳定性分析

图 7 为复合相变材料循环 50 次的步冷曲线。从图 7 可以看出，50 次循环中，复合相变材料的结晶温度稳定在 70 °C 左右，过冷度保持在 24 °C，具有良好的循环稳定性。

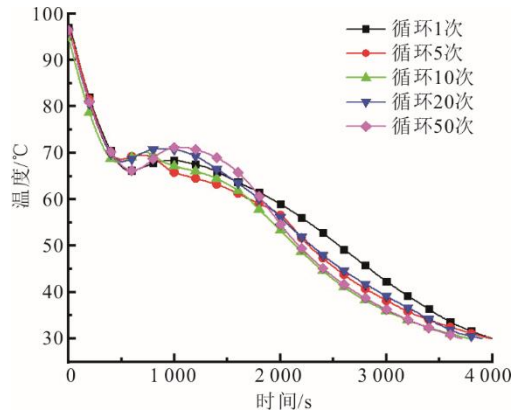


图 7 复合相变材料循环 50 次的步冷曲线  
Fig.7 Step cooling curves of the composite phase change material after 50 cycles

图 8 为十二水硫酸铝铵与复合相变材料循环 300 次前后潜热。由图 8 可见：对于十二水硫酸铝铵，循环 300 次后，相变潜热由 265.4 kJ/kg 降为 190.1 kJ/kg，降低了 28.22%，这是因为十二水硫酸铝铵在多次循环后，材料中水分子不断蒸发散去，最终导致相变潜热降低；对于复合相变材料，循环 300 次后相变潜热由 235.4 kJ/kg 降为 221.3 kJ/kg，仅降低 5.90%，热可靠性显著提高，这是因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为亲水性材料，对水分子有一定的吸附作用，并且黄原胶使得液体黏度增加而阻碍了水分子从水合盐中脱出，同时在十二水硫酸铝铵中添加了一定量的去离子水，使得复合相变材料中的水分子在多次循环之后不会明显减少。综上所述，制备的复合相变材料具有较高的循环稳定性，在长期的热能储存系统中更具有优势。

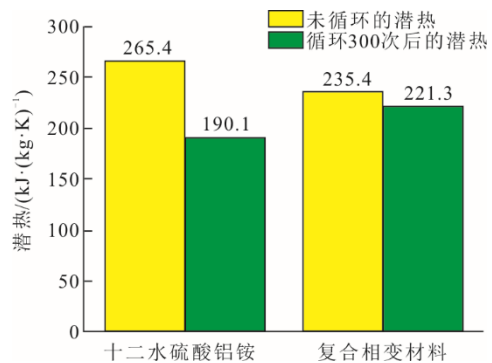


图 8 相变材料循环 300 次前后的潜热  
Fig.8 Latent heat of the PCM before and after 300 cycles

2.4 材料相容性分析

图 9 为 3 种样片在复合相变材料中的腐蚀速率曲线。

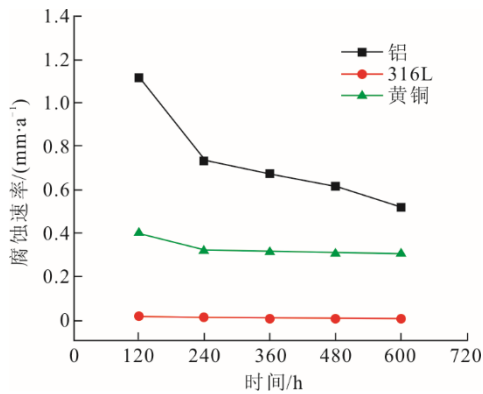


图 9 3 种样片腐蚀速率随时间变化

Fig.9 Changes of corrosion rate of three samples with time

由图 9 可见，随着腐蚀时间增加，3 种样片在复合相变材料中的腐蚀速率逐渐降低。并且 316L 在复合相变材料中具有较好的耐腐蚀性，而铝和黄铜在复合相变材料耐腐蚀性较差。在腐蚀时间为 600 h 时，铝、黄铜和 316L 的腐蚀速率分别为 0.518、0.304、0.007 mm/a。总体比较，3 种金属样片的腐

蚀速率大小为 316L<黄铜<铝。表 4 为腐蚀速率分析的工业参考标准<sup>[24]</sup>。由表 4 可知：316L 的腐蚀速率小于 0.09 mm/a，适合长期使用；而铝和黄铜腐蚀速率在 0.10~1.99 mm/a，使用时间不宜超过一个月，不适合作为复合相变材料的封装容器材料。

表 4 腐蚀速率分析的工业参考标准  
Tab.4 The industrial standard for corrosion rate analysis

腐蚀速率/ ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ )	腐蚀速率/ ( $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ )	推荐使用时间
>1 000.00	2.00	几天内完全摧毁
100.00~999.00	0.10~1.99	建议使用时间不超过 1 个月
50.00~99.00	0.10~0.19	建议使用时间不超过 1 年
10.00~49.00	0.02~0.09	根据具体应用谨慎考虑
0.30~9.90		建议长期使用
<0.20		建议长期使用，没有任何腐蚀迹象

图 10 为 3 种样片在复合相变材料中腐蚀 600 h 后的表面形貌。由图 10 可见，316L 表面并未出现严重的腐蚀形貌，而黄铜和铝表面出现较大的腐蚀坑。通过形貌分析可得，316L 在复合相变材料中腐蚀较小，而黄铜和铝腐蚀较大，这与图 9 中得到的腐蚀速率曲线一致。

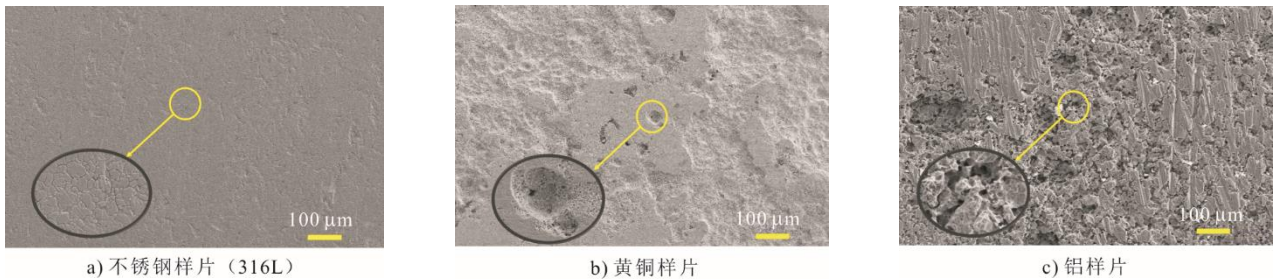


图 10 3 种样片在复合相变材料中腐蚀 600 h 后的表面形貌

Fig.10 Surface morphology of three samples corroded in the composite phase change materials for 600 h

3 结 论

本文基于十二水硫酸铝铵制备了一种新型复合相变材料，并研究了其热物性、过冷度、循环稳定性和材料相容性，得到如下结论。

1) 复合相变材料的熔点、潜热、比热容和导热分别为 93.23 °C、235.40 kJ/kg、2.571 kJ/(kg·K)和 4.086 W/(m·K)。相比与十二水硫酸铝铵，复合相变材料具有更好的热性能。

2) 复合相变材料循环 50 次后，过冷度稳定在 24 °C，且循环 300 次后，复合相变材料的潜热仅下降 5.9%，具有较好稳定性。

3) 腐蚀实验表明，3 种金属的腐蚀速率大小为

316L 不锈钢<黄铜<铝。316L 与复合相变材料具有较好的相容性，可以作为封装容器材料使用。

[参 考 文 献]

[1] 杜冬梅, 曹冬惠, 何青. “双碳”目标下我国电力行业低碳转型的思路探讨[J]. 热力发电, 2022, 51(10): 1-9. DU Dongmei, CAO Donghui, HE Qing. Discussion on low-carbon transformation of China's power industry under the “double-carbon” goal[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(10): 1-9.

[2] MICHAEL W. The characteristics of electricity storage, renewables and markets[J]. Energy Policy, 2017, 104(5): 466-473.

[3] LI Y T, NATASA N, XIAO Q Q, et al. Building heating applications with phase change material: a comprehensive review[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 31(12): 101634.

- [4] SUN Y J, WANG S W, XIAO F, et al. Peak load shifting control using different cold thermal energy storage facilities in commercial buildings: a review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 71: 101-114.
- [5] 王永川, 陈光明, 张海峰, 等. 相变储能材料及其实际应用[J]. *热力发电*, 2004, 33(11): 10-13.  
WANG Yongchuan, CHEN Guangming, ZHANG Haifeng, et al. Phase change energy-storing materials and practical application thereof[J]. *Thermal Power Generation*, 2004, 33(11): 10-13.
- [6] YU K Y, LIU Y S, YANG Y Z. Review on form-stable inorganic hydrated salt phase change materials: preparation, characterization and effect on the thermophysical properties[J]. *Applied Energy*, 2021, 292(7): 116845.1-116845.28.
- [7] 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, 84(4): 330-338.  
WANG Wenxin, QI Hong, DING Yimin. Research progress in hydrated salt composite phase change energy storage materials[J]. *Chemical Bulletin*, 2021, 84(4): 330-338.
- [8] 纪万里. 火电厂建筑物采用热泵供暖的选型与方案研究[J]. *建筑热能通风空调*, 2020, 39(1): 92-94.  
JI Wanli. Research on heat pump type selecting and heating project in indirectly air-cooling type power plant[J]. *Building Thermal Energy Ventilation and Air Conditioning*, 2020, 39(1): 92-94.
- [9] ZHOU X C, ZHANG X L, ZHENG Q Y. Aluminum ammonium sulfate dodecahydrate with multiple additives as composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(6): 7607-7615.
- [10] SUN W C, ZHOU Y, FENG J X, et al. Compounding  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  with  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  or  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  to obtain binary hydrated salts as high-performance phase change materials[J]. *Molecules*, 2019, 24(2): 363.
- [11] ZHOU X C, ZHANG X L, ZHENG Q Y. Composite phase change materials with heat transfer self-enhancement for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 217(46): 110725.
- [12] 宋颖芸, 杨兆晟, 张群力, 等. 新型复合相变材料蓄热电暖器热性能实验研究[J]. *热力发电*, 2020, 49(8): 78-83.  
SONG Yingyun, YANG Zhaosheng, ZHANG Qunli, et al. Experimental research on thermal performance of electric heater using a new composite phase change material for thermal storage[J]. *Thermal Power Generation*, 2020, 49(8): 78-83.
- [13] 方桂花, 刘殿贺, 张伟, 等. 复合类相变蓄热材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(6): 6-10.  
FANG Guihua, LIU Dianhe, ZHANG Wei, et al. Recent advance on composite phase change thermal storage materials[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(6): 6-10.
- [14] 赵国富, 张健, 葛昆. 膨胀石墨/八水合氢氧化钡复合相变材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(12): 179-182.  
ZHAO Guofu, ZHANG Jian, GE Kun. Preparation and properties of expanded graphite/barium hydroxide octahydrate composite phase change material[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(12): 179-182.
- [15] 李文琛, 蔡一凡, 严泰森, 等. 三水合醋酸钠/膨胀石墨复合相变材料的制备及其储热性能[J]. *上海交通大学学报*, 2020, 54(10): 1015-1023.  
LI Wenchen, CAI Yifan, YAN Taisen, et al. Preparation and thermal storage properties of sodium acetate trihydrate/expanded graphite composite phase change material[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2020, 54(10): 1015-1023.
- [16] 付露露.  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ /膨胀珍珠岩复合相变材料的制备及其储热建筑材料研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 1.  
FU Lulu. Preparation of  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ /expanded perlite composite phase change material and research on thermal storage building materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018: 1.
- [17] ZHANG Y, SUN J H, MA G X, et al. Hydrophilic expanded graphite-magnesium nitrate hexahydrate composite phase change materials: understanding the effect of hydrophilic modification on thermophysical properties[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(3): 1121-1132.
- [18] YU Q, LU Y, ZHANG C, et al. Preparation and thermal properties of novel eutectic salt/nano- $SiO_2$ /expanded graphite composite for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 215(6): 110590.
- [19] LU M C, HUANG C S. Specific heat capacity of molten salt-based alumina nanofluid[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 292-299.
- [20] CHENG W L, LI W W, NIAN Y L, et al. Study of thermal conductive enhancement mechanism and selection criteria of carbon-additive for composite phase change materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 116: 507-511.
- [21] SAFARI A, SAIDUR R, SULAIMAN F A, et al. A review on supercooling of phase change materials in thermal energy storage systems[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 70: 905-919.
- [22] LI X, ZHOU Y, NIAN H E, et al. Preparation and thermal energy storage studies of  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ -KCl composites salt system with enhanced phase change performance[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 102: 708-715.
- [23] FAN N, CHEN L, XIE G Y, et al. Preparation and phase change performance of  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  @poly(lactic acid) capsules for thermal energy storage[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(3): 695-700.
- [24] CABEZA L F, ROCA J, NOGUES M, et al. Immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used for latent heat storage in the 48 to 50 °C temperature range[J]. *Materials and Corrosion*, 2002, 53(12): 902-907.

(责任编辑 杜亚勤)