

## 光热转换材料在相变储能领域的研究进展

李紫琪<sup>1</sup>, 林琳<sup>1\*</sup>, 张健<sup>2</sup>, 王卿平<sup>1</sup>, 徐博<sup>3</sup>, 张强<sup>1</sup>

(1. 北华大学 吉林省木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 吉林 132013; 2. 北华大学 理学院, 吉林 吉林 132013; 3. 燕山大学 先进锻压成形技术与科学教育部重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要:** 相变储能是热储能的一种, 即利用相变材料的储热特性来储存或释放热量, 达到调控温度的效果。但相变材料往往不具备光吸收能力, 不能及时收集太阳光, 导致其光热转换效率较低。将相变材料与光热转换材料复合, 可在增强吸光能力的同时将获得的能量存储在相变材料中, 赋予复合相变材料高光热转换能力。该文对光热转换材料进行了分类, 介绍了其光热转换机理、对紫外光-可见光-近红外光的吸收能力以及在相变领域的应用。此外, 还阐述了光热复合相变材料的复合策略, 包括浸渍法、溶胶-凝胶法、涂层法和改性微胶囊法, 分析表明, 不同复合策略下制备的光热复合相变材料的光吸收能力、导热系数、光热转换效率几乎都得到了提高。因此, 将光热转换材料拓展到相变储能领域, 将进一步优化太阳能资源。

**关键词:** 相变材料; 光热转换材料; 光热复合相变材料; 复合策略; 光热转换效率

**中图分类号:** TB332; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 02-0315-15

## Research progress on photothermal conversion materials for phase change energy storage

LI Ziqi<sup>1</sup>, LIN Lin<sup>1\*</sup>, ZHANG Jian<sup>2</sup>, WANG Qingping<sup>1</sup>, XU Bo<sup>3</sup>, ZHANG Qiang<sup>1</sup>

(1. Jilin Provincial Key Laboratory of Wood Materials Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China; 2. College of Science, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China; 3. Key Laboratory of Advanced Forging & Stamping Technology and Science of Ministry of Education, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

**Abstract:** Phase change energy storage, a type of thermal energy storage, uses the heat storage characteristics of phase change materials to store or release the heat so as to achieve temperature regulation. However, phase change materials often lack the ability to absorb light and cannot collect sunlight in time, resulting in low photothermal conversion efficiency. The combination of phase change material and photothermal conversion material can obtain higher light absorption capacity and store the energy obtained in the phase change materials, leading to high photothermal conversion ability of the composite phase change material. Here, the classification of photothermal conversion materials, as well as their photothermal conversion mechanism, absorption capacity of UV-Vis-NIR light and application in the field of phase transition were introduced. In addition, the composition strategies of photothermal composite phase change materials, including impregnation method, sol-gel method, coating method and modified microcapsule method were described, and it was found that the optical absorption capacity, thermal conductivity and photothermal conversion efficiency of photothermal composite phase change materials prepared under different composite strategies were all improved. Therefore, the expansion of photothermal conversion materials into phase change energy storage will further optimize solar energy resources.

**Key words:** phase change materials; photothermal conversion materials; photothermal composite phase change materials; composite strategies; photothermal conversion efficiency

收稿日期: 2023-05-19; 定用日期: 2023-07-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230402

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32001260、12104015); 吉林省科技发展计划项目 (20210203171SF)

作者简介: 李紫琪 (2001—), 女, 硕士生, E-mail: 1005572081@qq.com。联系人: 林琳 (1989—), 女, 副教授, E-mail: linlin\_beihua@126.com。

当前世界能源以石油、天然气和煤炭三大传统能源为主,但由于石化能源紧张带来的世界能源危机以及全球变暖带来的环境危机日益严重,各国都在大力发展绿色、可持续的新型能源。太阳能、风能、水能、核能、氢能等是新能源的主力军,其中分布广、储量大的太阳能具有良好的应用前景,将太阳能转变为热能是最简单、最直接和最有效的利用途径。然而,太阳能只能在晴天使用,在阴天、雨天和夜间很难工作,这将导致能源供应和需求在时间和空间上的不匹配<sup>[1]</sup>。因此,太阳能的夜间不连续性需要与高效的储能技术集成<sup>[2]</sup>,以便白天的多余热量可以被收集和储存,供夜间使用。

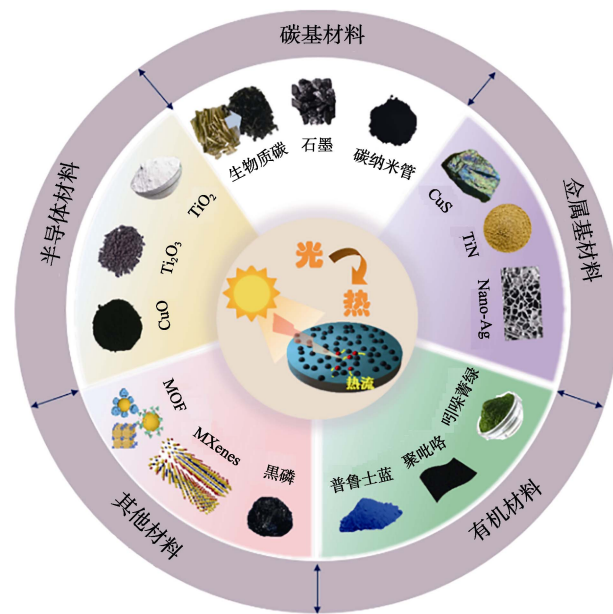
相变材料(PCM)作为能量存储介质,可以在熔化或凝固过程中,在接近恒定的温度下存储或释放大能量,实现能源的高效利用,进而降低 CO<sub>2</sub> 排放。常见的有机 PCM,如石蜡(PW)<sup>[3]</sup>、聚乙二醇(PEG)<sup>[4]</sup>、脂肪酸<sup>[5]</sup>等为白色物质,当阳光照射到 PCM 时,光波会被反射,导致 PCM 捕获阳光的能力较差<sup>[6]</sup>。因此,很多学者将光热转换材料引入相变储能领域。光热转换材料是指在光照条件下,能够通过自身的光热转换机制将光能转换为热能的一类材料<sup>[7]</sup>,光子捕获能力和热能存储材料的设计及热物理特性影响着光热转换性能。将光热转换材料与相变材料复合,可将光热转换材料吸收的太阳光热存储在相变材料中,实现高蓄热能力、优异的光热转换性能和良好的导热性等综合性能。FAN 等<sup>[8]</sup>通过集成炭黑(CB)和金属翅片来同时增强 PCM 的光吸收和传热能力,制备的复合相变材料的光热转换效率为 62.8%。WANG 等<sup>[9]</sup>采用碳纳米管(CNTs)和泡沫镍(NF)组成骨架,以甘露醇(MA)作为相变材料,制备了新型复合相变材料 CNTs/NF-MA,光热转换效率达到 86%。研究光热转换复合相变材料,不仅有助于开发性能优异的储热材料和光热转换材料,而且对丰富光热转换材料在相变储能领域的应用研究,并最终实现更高效利用太阳能的目标具有积极作用。

本文对光热转换材料进行分类总结,对比其不同的光吸收波段,综述光热转换和热能储存一体化复合材料的复合策略,以及不同复合策略对复合材料的光热转换效率、热稳定性、储热等性能的影响,并简单地介绍光热转换复合相变材料在建筑、医疗、纺织和光热除冰领域的应用。

## 1 光热转换材料的分类

根据光热转换机理,可将光热转换材料分为等离子体、半导体、碳基光热转换材料;按材料性质

可分为碳基、金属基、半导体、有机及其他光热材料(如图 1 所示),本节主要基于材料性质分类标准进行介绍。太阳辐射根据波长分为紫外光(280~400 nm)、可见光(400~780 nm)、近红外光(780~2500 nm),光热转换材料具有选择性吸收或全波段吸收太阳光的能力,使光热转换复合相变材料的光吸收能力显著提高。



其中,MOF 代表金属有机框架;MXenes 代表二维过渡金属碳(氮)化物  
图 1 复合 PCM 中光热转换材料的主要类型

Fig. 1 Main types of photothermal conversion materials in composite PCMs

### 1.1 碳基材料

碳基材料由于具有独特的多孔三维结构特性和良好的表面粗糙度,对大部分波长的太阳光都具有吸收能力,经过一系列的修饰后几乎很少反射,是很好的光收集材料。当输入的光能与分子中的电子跃迁能匹配时,电子吸收光并从最高占据分子轨道(HOMO)跃迁到最低未占分子轨道(LUMO)。受激电子通过电子-声子耦合而弛豫,因此,能量从受激电子转移到整个原子晶格中的振动模式,导致材料的宏观温度上升<sup>[10]</sup>。石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、碳纳米管、碳纳米角、生物质碳等碳基材料都表现出优异的光学吸收性和光热转换性能。

ZHOU 等<sup>[11]</sup>采用介孔二氧化硅涂层碳纳米管(CNTs@MS)作为硬脂酸(SA)PCM 的稳形基体,成功制备了复合 PCM,即 SA/CNTs@MS。碳纳米管作为光捕捉器和分子加热器引入到基体中,可使复合相变材料具有更高的导热系数和更强的光吸收能力,在 1 个太阳光(光照强度 100 mW/cm<sup>2</sup>)照射 600 s 后,SA/CNTs@MS 的温度升到 68 °C。YANG 等<sup>[12]</sup>以多壁碳纳米管(MWCNTs)作为三水合醋酸

钠 (SAT) 成核剂, 同时采用碳纤维 (CF)、膨胀石墨 (EG)、石墨烯纳米板 (GNPs) 等碳基材料协同作为导热和光热转换增效剂, 制备光热复合相变材料。GNPs 的加入使复合材料的导热系数与原 SAT 材料相比提高了 54.9%, 在 400~1300 nm 范围内有较强的光吸收能力, 光热转换效率为 89.3%。ZHAO 等<sup>[13]</sup>以水板栗 (WC) 为富碳原料、次磷酸铝 (AP) 为多功能活化剂, 通过高温煅烧制备磷掺杂分层多孔碳 (HPC) 材料, 并利用 HPC 作为正十八烷 (C18) 的高效太阳能热容器, 构建了复合相变材料 Octadecane85@HPC (正十八烷质量分数为 85%)。高石墨化程度的 HPC 支撑碳材料具有良好的光散射和光捕获能力, 使 Octadecane85@HPC 具有 216.2 J/g 的高转变焓, 在 200~2000 nm 太阳光照射下具有良好的光学响应, 光热转换效率达 96.1%。

## 1.2 金属基材料

金属基材料是一类具有局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应的光热材料<sup>[14]</sup>。如果入射光子的频率与纳米粒子的振动频率相匹配, 纳米粒子就会强烈吸收光子能量, 从而产生局部表面等离子体共振。金属基材料主要包括金属纳米材料 (Au、Ag、Fe、Cu、Pd 等) 及其氧化物、硫化物、氮化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、CuS、TiN、CuO、ZnO、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  等)。大多数金属基纳米颗粒还具有优异的导热性。

纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在紫外光 300~600 nm 范围内有较强

的吸收, ZHANG 等<sup>[15]</sup>采用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒共沉淀法, 和熔融 PEG 溶剂交换成层状纤维素骨架, 来制备复合 PCMs (缩写为 C-PEG 和  $x \text{Fe}_3\text{O}_4$ -C-PEG, 其中  $x$  为  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  溶液的浓度, mol/L)。复合 PCMs 具有良好的光吸收能力, 光热转换效率为 70.7%~86.7%。将 0.20  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -C-PEG 覆盖在样板房上, 模拟阳光下的热调节能力, 如图 2a 所示, 并通过与计算机相连的热电偶测试样品的温度变化, 光热转换系统如图 2b 所示。纯 PEG 在模拟太阳光辐照 300 s 后的温度仅为 44.1 °C, 说明纯 PEG 未发生相变, 如图 2c 所示。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入使复合材料呈黑色, 由于黑体反射率低和有效的光收集, 能够增强光吸收。 $x \text{Fe}_3\text{O}_4$ -C-PEG 曲线在 46 °C 附近出现平台 (图 2c, 阶段 I), 说明样品经历了相变过程, 热能被储存。 $x \text{Fe}_3\text{O}_4$ -C-PEG 曲线在 38 °C 左右出现平台, 是从液体到固体的相变过程 (图 2c, 阶段 II)。从图 2d 可以看出, 添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒后, 0.20  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -C-PEG 的光吸收率约为 95%。

CuS 是一种重要的过渡金属化合物, 对近红外光有快速响应, YAN 等<sup>[16]</sup>以 CuS 为光热材料、膨胀石墨 (EG) 为导热填料、1-十八醇 (OC) 为相变材料, 制备了 OC/EG/CuS@ZnO 复合 PCMs。对比模拟太阳光下的光热效果, 添加 CuS 的样品温度比未添加的样品温度高 8 °C, 说明 CuS 对提高光热转换性能具有积极作用。

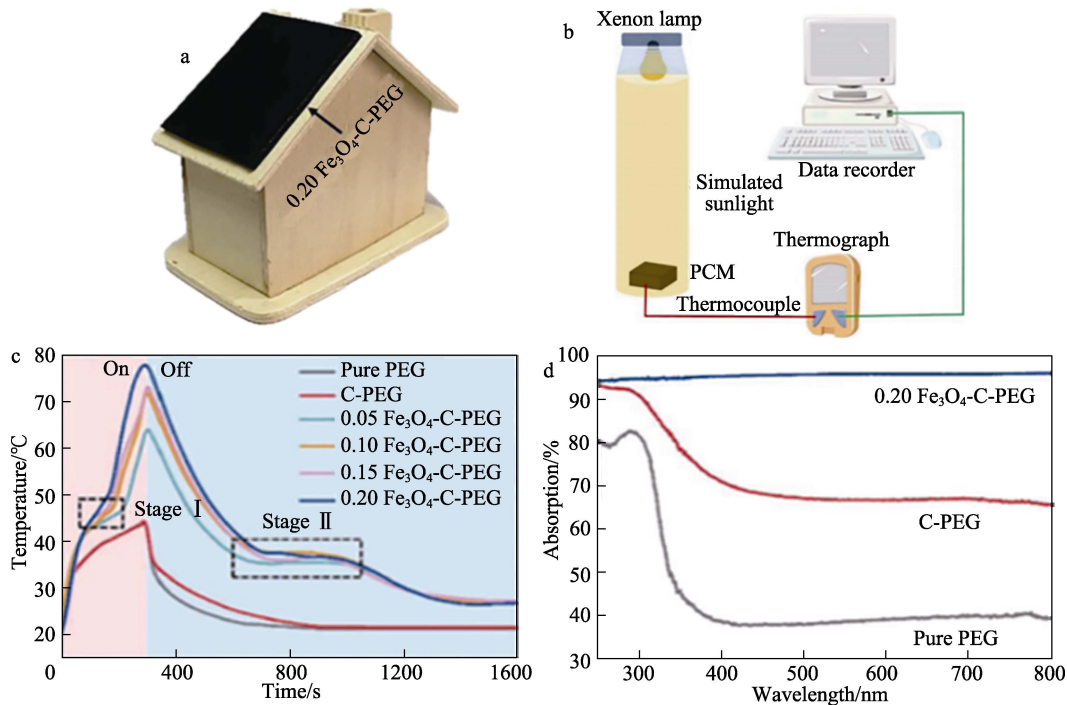


图 2 覆盖了 0.20  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -C-PEG 的样板房照片 (a); 光热转换系统示意图 (b); 纯 PEG 和复合 PCMs 在光照下的温度变化曲线 (c); 纯 PEG 和复合 PCMs 的紫外-可见吸收光谱 (d)<sup>[15]</sup>

Fig. 2 Photograph of a model house covered with 0.20  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -C-PEG (a); Schematic diagram of light-to-thermal conversion system (b); Temperature change curves of pure PEG and composite PCMs under light irradiation (c); UV-Vis absorption spectra of pure PEG and composite PCMs (d)<sup>[15]</sup>

复合相变材料 OC/EG/CuS@ZnO 的热焓值达到 202.97 J/g, 导热系数高达 11.77 W/(m·K)。WU 等<sup>[17]</sup>制备了以纳米 TiN 为光热转换增效剂、镍钴基双金属有机骨架 (Ni-Co-BTC) 为支撑材料、OD 为相变材料的复合 PCMs。纳米 TiN 的加入可以增强涂层对可见光和近红外光的吸收能力 (300~2500 nm)<sup>[18]</sup>。当 TiN 质量分数为 5% 时, 复合 PCMs 的光热转换效率高达 97.75%。钛纳米粒子因具有优异的 LSPR 效应和较低的成本, 被认为是贵金属的替代品。

### 1.3 半导体材料

半导体材料的光热转换机制为电子自旋偏振弛豫特性, 太阳辐射的大部分光子能量高于带隙能量, 半导体的电子由价带跃迁至导带并产生空穴, 被激发的电子最终回到价带, 并通过光子形式的辐射弛豫或非辐射释放能量<sup>[19]</sup>。半导体材料的光热转换效率主要受到带隙的影响, 传统的半导体材料带隙较宽, 需要吸收能量较高的入射光, 如紫外光, 才能将电子激发, 并在回落至基态过程中放出热量。随着半导体材料研究的不断深入, 具有窄带隙的半导体材料不断被发现, 吸收可见光即可以激发电子放热, 大大拓宽了半导体材料在光热转换中的应用。

常见的用于复合相变材料的半导体光热转换材

料有 TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 等。TiO<sub>2</sub> 是对紫外光具有高灵敏度的宽带隙半导体, 很多学者在对材料改性时添加 TiO<sub>2</sub> 来抵抗紫外辐射。ZHOU 等<sup>[20]</sup>以 C18 和硬脂酸正丁酯 (CAS) 为双芯材料, 以添加纳米 TiO<sub>2</sub> 的聚丙烯酸酯为杂化壳材料, 成功制备了具有热储能和紫外吸收功能的新型双功能纳米包封相变材料 NPCMs/TiO<sub>2</sub>, 在太阳光 260~300 nm 内有明显的紫外光吸收作用, 有利于材料耐光老化。添加 NPCMs/TiO<sub>2</sub> 的成品棉织物的吸热焓和放热焓 (6.65 和 6.05 J/g) 高于未添加的成品棉织物 (4.75 和 4.27 J/g)。纳米 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在吸收可见光方面表现出更优异的性能。ZHANG 等<sup>[21]</sup>将质量分数为 9% 的纳米 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入到石蜡中合成了复合 PCMs, 相比于石蜡, 潜热仅降低了 5.3%, 导热系数提高了 37.8%, 光热转换效率提高了 76.96%。YANG 等<sup>[22]</sup>以 CuO 为光热转换剂、泡沫碳 (CF) 为柔性支撑材料、羟基氮化硼纳米片 (HO-BNNS) 为导热填料, 制备了具有高导热和光热转换能力的柔性 CF/(HO-BNNS@CuO)/PEG 复合材料。在图 3a 中, 由于只掺杂了质量分数为 4.0% 的 HO-BNNS@CuO, CF/(HO-BNNS@CuO)4.0 未能实现 CF 骨架的完全覆盖。在图 3b 和 c 中, 质量分数为 7.5% 和 10.0% 的 HO-BNNS@CuO 均匀地分散在 CF 骨架中, 实现了全覆盖。

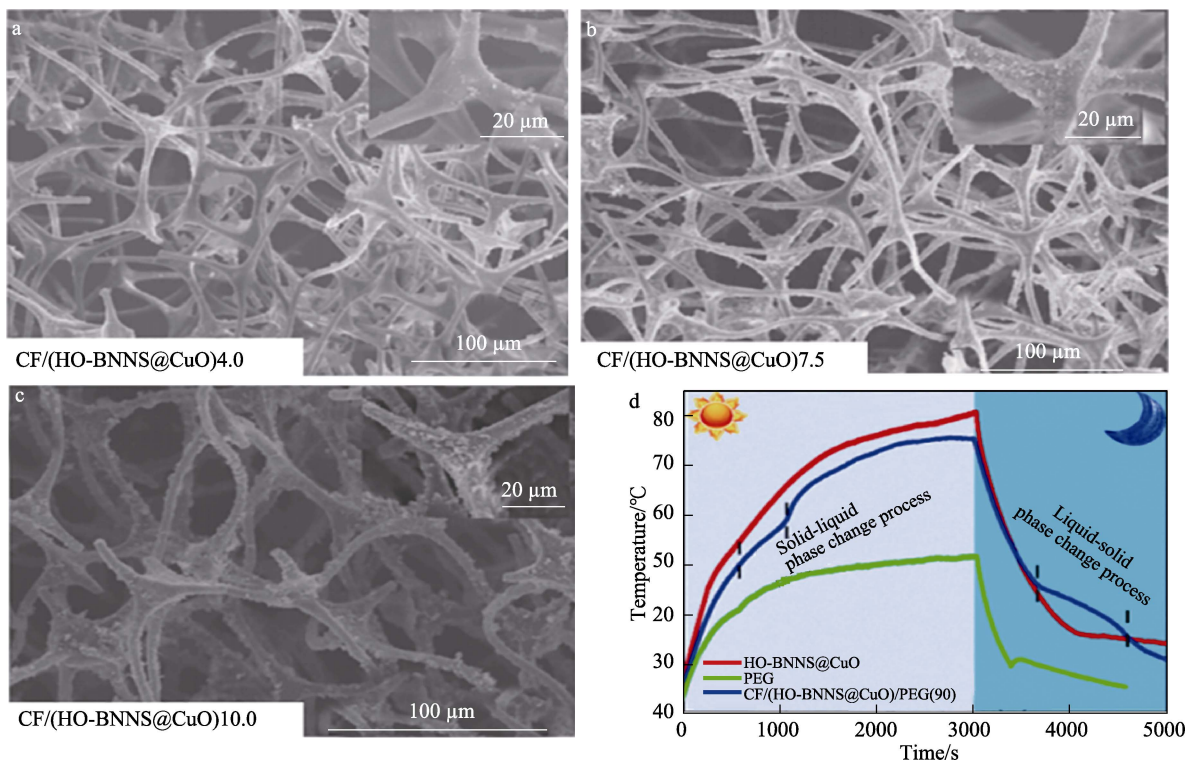


图 3 CF/(HO-BNNS@CuO)4.0 (a)、CF/(HO-BNNS@CuO)7.5 (b) 和 CF/(HO-BNNS@CuO)10.0 (c) 的 SEM 图; PEG、HO-BNNS@CuO 和 CF/(HO-BNNS@CuO)/PEG(90) 的温度-时间曲线 (d)<sup>[22]</sup>

Fig. 3 SEM images of CF/(HO-BNNS@CuO)4.0 (a), CF/(HO-BNNS@CuO)7.5 (b), and CF/(HO-BNNS@CuO)10.0 (c); Temperature-time curves of PEG, HO-BNNS@CuO and CF/(HO-BNNS@CuO)/PEG(90) (d)<sup>[22]</sup>

CuO 是一种窄带隙半导体, 具有良好的可见光吸收性能, 如图 3d 所示, 在模拟阳光下, HO-BNNS@CuO 温度最高可达到 83 °C, 光热转换能力明显高于纯 PEG。HO-BNNS@CuO 赋予复合材料 CF/(HO-BNNS@CuO)/PEG(90) (PEG 质量分数为 90%) 优异的光热转换效率 (91.8%) 和良好的导热系数 [1.12 W/(m·K)]。

#### 1.4 有机材料

有机光热转换材料包括小分子染料类 (如吡啶菁绿、普鲁士蓝)、超分子复合物类 (如卟啉环) 和共轭聚合物类 (如聚苯胺、聚噻吩和聚吡咯), 因其高吸光性和光学稳定性, 在太阳光热领域引起了广泛的关注。有机光热转换材料通过化学键易与 PCM 或支撑材料连接, 可以提高传热性能, 避免了相分离。

聚吡咯 (PPy) 特殊的共轭结构使其在紫外-可见-近红外区域均具有强的光吸收效应, 一般由单体加入引发剂或改变 pH 等引发聚合而成。胡乐程<sup>[23]</sup>使用原位聚合法, 在密胺树脂包覆石蜡的相变微胶囊表面修饰了一层 PPy, PPy 改性后的相变微胶囊在 300~1500 nm 太阳光波长范围内的吸收强度明显增强。XIE 等<sup>[24]</sup>在萝卜 (Radish) 表面引发多巴胺的自聚合, 产生一层聚多巴胺 (PDA), 再真空浸渍 PEG, 形成 Radish@PDA/PEG 复合材料。其 UV-Vis-NIR 结果如图 4a 所示, Radish@PDA-12h/PEG (反应搅拌时间为 12 h) 在整个测试波长范围内比 Radish/PEG 具有更强的吸收, 证明了 PDA 改性在光吸收方面的优势。复合材料的实时温度曲线如图 4b 所示, Radish@PDA-12h/PEG 的升温速度比 Radish/PEG 要快得多, 在 60 °C 左右 (200~600 s) 出现相变平台, 即 Radish@PDA-12h/PEG 复合材料中的 PEG 发生固液相变, 然后温度进一步提高并稳定在 71.9 °C。这是由于 PDA 具有许多极性基团和芳香环, 与萝卜底物和 PEG 分子有很强的相互作用, 表现出增强的光热转换能力。而 Radish/PEG 光吸收能力较差, 故没有达到相变温度。CHEN 等<sup>[25]</sup>将吡啶菁绿 (ICG, 一种近红外染料) 和阿霉素 (DOX, 一种抗癌药物) 装入脂封 PCM 纳米颗粒中, 并引入到智能药物释放系统, 在近红外光照射下, ICG 引起的光热加热可以融化 PCM, 从而触发 DOX 的释放。激光照射 5 min 后, 负载 DOX 和 ICG 的 PCM 纳米颗粒的温度从 21.1 °C 上升到 43.9 °C。WANG 等<sup>[26]</sup>通过将蓝色蒽醌染料 (Bdye) 接枝到羧化氧化石墨烯 (GO) 上, 构成纳米共轭体系 (GO-co-Bdye), 并浸渍相变材料 PEG, 成功制备了新型光驱动复合 PCMs。Bdye 可以选择性地吸收 510~770 nm 的光辐

射, 主要通过非辐射跳跃将光能转化为热能。该复合材料光热转换效率达到 86.6%, 与原始 PEG 相比, 导热系数提高了 98.0%。

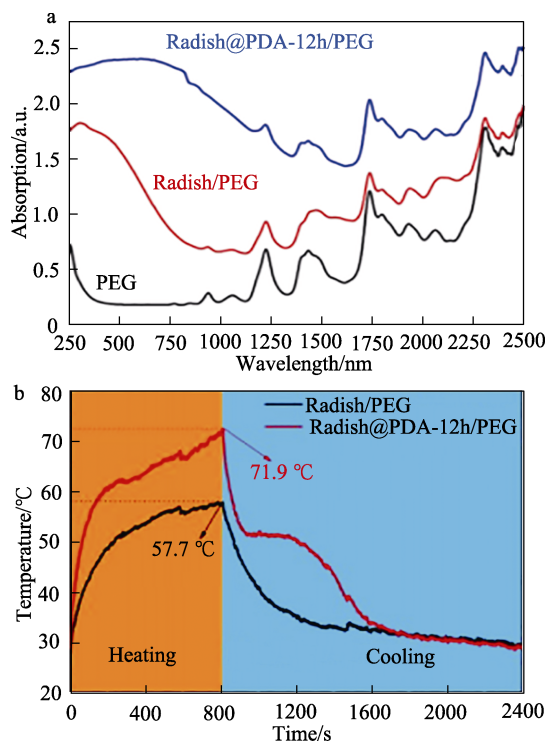


图 4 PEG、Radish/PEG 和 Radish@PDA-12h/PEG 的紫外-可见-近红外吸收光谱 (a); Radish/PEG 和 Radish@PDA-12h/PEG 的温度变化曲线 (b)<sup>[24]</sup>

Fig. 4 UV-Vis-NIR absorption spectra of PEG, Radish/PEG and Radish@PDA-12h/PEG (a); Temperature change curves of Radish/PEG and Radish@PDA-12h/PEG (b)<sup>[24]</sup>

#### 1.5 其他材料

MXene 是一类新型二维材料, 由于 LSPR 效应而表现出优异的光热性能, 在可见光和近红外区域具有优异的光吸收能力<sup>[27]</sup>。MXene 的层状结构使其与 PCM 紧密填充结合, 为 PCM 吸/放热过程提供了足够的空间, 大幅降低了 PCM 泄漏的可能<sup>[28]</sup>。目前, 研究和应用最多的 MXenes 材料是  $Ti_3C_2T_x$ 。YE 等<sup>[29]</sup>以 MXene/海藻酸钠/碳纳米管气凝胶为支撑材料, 以 1-十四胺 (TDA) 为 PCM, 开发了一系列  $Ti_3C_2$  复合 PCMs。MXene 提高了复合材料的光吸收性能, 光热转换效率可达 84.95%, 潜热可达 217.8 J/g。CHEN 等<sup>[30]</sup>采用空间约束强制网络组合法, 制备了稳定的 3D- $Ti_3C_2T_x$  框架并浸渍 PEG, 得到框架结构复合相变材料 (FCPCMs), 其制备工艺如图 5 所示。与纯 PEG 相比, 加载质量分数为 40% 的 3D- $Ti_3C_2T_x$  复合材料的导热系数从 0.166 W/(m·K) 提高到 1.733 W/(m·K), 光热转换效率高达 95%。

黑磷 (BP) 纳米片也是一种新型二维纳米材料,

其光热转换效率和导热系数高，对紫外到近红外波段太阳光具有较强的吸收能力。BP 纳米片通常由 BP 晶体通过剥离制备，该材料的带隙随厚度的变化在 0.3~2.0 eV 之间波动。DU 等<sup>[31]</sup>将正二十八烷浸渍在纤维素纳米纤维 (CNF) /BP 气凝胶中，制备了新型可成型的复合 PCMs (CBPCM)。三维多孔气凝胶可以充分支撑正二十八烷，防止其在相变过程中泄漏。模拟太阳光照射 1000 s 后，CBPCM-24(用 BP 纳米片质量分数为 24%制备的 PCM 复合材料) 的温度为 88.4 °C。BP 纳米片的加入显著提高了复合材料的光热转换效率 (高达 85%) 和阻燃性能。

金属有机骨架 (MOF) 是一种通过配位键构成金属节点和有机配体的晶体材料，其比表面积大、孔隙率高、化学稳定性好<sup>[32]</sup>。MOF 能够将高光活性材料整合到其晶体结构中，并有效地耗散通过电子

运动传递的能量，导致温度升高，对 PCM 的利用做出了巨大贡献。XU 等<sup>[33]</sup>开发了一种钴修饰的高石墨化碳基光磁响应复合相变材料 (CPCM)，其中 MOF 衍生的磁性高石墨化碳作为快速充电的光磁响应支撑骨架，OC 作为潜热储存单元。石墨结构中存在大量的  $sp^2$  碳原子和  $p$  电子，在太阳照射下，高石墨化碳的  $p-p^*$  跃迁和电子-声子耦合引起的晶格振动迅速释放热量。CPCM 的光热转换效率达 88.1%，储热容量达 131.14 J/g。

表 1 为不同光热转换材料吸光波段及复合材料性能对比。对比上述几种光热转换材料并结合表 1，碳基材料具有优异的光吸收能力和高效的光热转换效率，以及低成本、高强度、高导热性、摩尔比热低、德拜温度高和比表面积大等特点，具有良好的发展前景和应用空间。

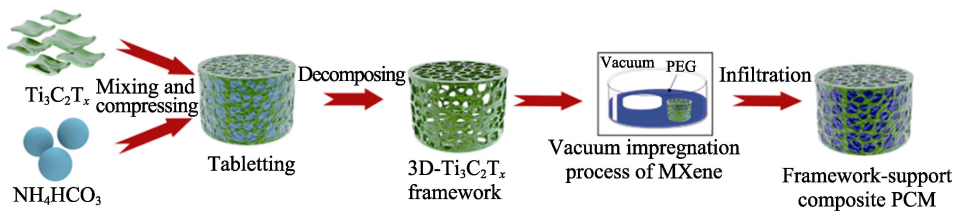


图 5 FCPCMs 的合成方案<sup>[30]</sup>

Fig. 5 Synthetic scheme for FCPCMs<sup>[30]</sup>

表 1 光热转换材料吸光波段及复合材料性能对比

Table 1 Comparison of optical absorption bands and properties of composites for photothermal conversion materials

光热材料	相变材料	吸光波段	光热转换效率/%	潜热/(J/g)	参考文献
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	正二十二烷	200~800 nm	60.49	140.0	[34]
纳米级聚对苯二胺	月桂基肉豆蔻酸酯	200~800 nm	82.40	180.0	[35]
Au/TiO <sub>2</sub>	正二十烷	400~680 nm	74.53	206.9	[36]
多壁碳纳米管	1-十八硫醇 (ODT) 和蜂蜡 (BW)	全光谱	75.00	124.2	[37]
GO	PEG	全光谱	77.43	191.4	[38]
PDA	正二十二烷	近红外光	96.95	139.2	[39]
CuS	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	近红外光	81.83	138.1	[40]
ZrC	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 和 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	高效吸收可见光, 反射红外光	89.50	214.8	[41]
聚苯胺	硬脂酸辛酯	290~400 nm	89.12	103.0	[42]
TiN 纳米颗粒	1-十八醇	可见光和近红外光 (300~2500 nm)	97.75	145.8	[43]
膨胀石墨	D-甘露醇	全光谱	81.90	215.7	[44]
碳纳米管	盐水合物	全光谱	94.20	195.8	[45]
rGO 和 MXene	硬脂酸辛酯	全光谱	90.19	168.25	[46]
CuS/SiO <sub>2</sub>	正十八烷	近红外光	52.70	65.0	[47]
黑磷	正二十二烷	近红外光	95.08	120.0	[48]
氧化锌纳米颗粒	正十八烷	可见光透光性和紫外光吸收	75.20	123.9	[49]
聚吡咯	1-十六胺	全光谱	93.50	205.0	[50]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	PEG	全光谱	94.50	173.7	[51]
CuS 纳米颗粒	十二烷酸十四烷酯	近红外光	85.60	180.3	[52]

## 2 光热复合相变材料的复合策略

相变材料可在较宽的温度范围内稳定地捕获和存储太阳能, 但光热转换效率不高。因此, 制备高光热转换能力和良好形状稳定性的复合相变材料, 是提高太阳能供应稳定性和光热转换效率的有效方法之一。本节主要对浸渍法、溶胶-凝胶法、涂层法和改性微胶囊法这几种复合策略进行介绍。

### 2.1 浸渍法

浸渍法是指选择多孔材料作为骨架, 利用表面张力、毛细管力、氢键等作用力将相变材料固定多孔材料的孔洞中<sup>[53]</sup>, 能有效减少相变材料的泄漏。向具备光吸收能力的多孔支撑材料中浸渍相变材料, 是制备光热复合 PCM 的一类常用方法。

炭化木材 (CW) 具有通道和多孔结构, 比表面积高至  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[54]</sup>, 可作为光热转化介质和支撑介质。PAN 等<sup>[55]</sup>向巴尔莎木炭化处理后的 CW 中真空浸渍石蜡 (OP44E), 制备了新型光热转换复合 PCM 的。制备的 CW-3/OP44E (3 代表炭化时间 3 h) 的相变温度和潜热分别为  $41 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $206.3 \text{ J/g}$ , 光热转换效率为 90%。LI 等<sup>[56]</sup>通过将 PEG 浸渍在负载碳量子点 (CDs) 的 CW 中, 制备了复合相变材料 CW-CDs-PEG, 其制备原理及光热转换和储存过程如图 6a 所示。纯 PEG 存在 1 个吸热峰和 1 个放热峰(图 6b), 分别对应熔化相变和结晶相变。CW-PEG 和 CW-CDs-PEG 具有与纯 PEG 几乎相同的弯曲形状, 其原因主要是物理吸附和氢键对 PEG 负载起作

用。50 次加热-冷却循环前后, CW-CDs-PEG 表现出几乎相同的变化行为(图 6c), 证明了其具有良好的热稳定性。含 CDs 的 PCM 表现出较高的导热系数 [ $0.449 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ] 以及较高的光热转换效率 (84.4%) 和潜热 ( $112.4 \text{ J/g}$ )。

王心怡等<sup>[57]</sup>应用真空浸渍法使 Cu 纳米颗粒/液态石蜡 (PW) 与三聚氰胺泡沫 (MF) 相结合, 获得了新型柔性 MF/Cu/PW 复合相变材料。在  $60\sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 含有质量分数为 1% Cu 纳米颗粒的 MF/Cu/PW PCM 的光热转换效率达 35.42%, Cu 纳米颗粒增强了 PCM 的导热性和吸光性。YANG 等<sup>[58]</sup>将 1-十四醇 (TD) 和纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  浸渍到巴沙木中, 制备磁性木质基相变复合材料。纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入使复合材料在波长为  $230\sim 380 \text{ nm}$  的紫外光范围内具有较强的吸收峰。8%  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TD}/\text{DW}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒质量占熔化 TD 质量的 8%) 的相变焓高达  $179 \text{ J/g}$ , 正十四醇的负载率为 82.53%, DSC 曲线在 100 次加热-冷却循环前后基本重合, 即复合材料具有良好的热稳定性。ZHU 等<sup>[59]</sup>采用激光直接书写的方法, 在聚苯并 噁树脂 [Poly(PH-ddm)] 上制备了三维多孔激光诱导石墨烯 (LIG) 支撑基体, 并利用植物叶片模拟网络 (PLMN) 真空辅助浸渍 PEG, 得到植物叶片复合材料 (PLMC)。PLMN 由 LIG 组成, 有利于光子捕获, 在  $300\sim 2000 \text{ nm}$  范围内 PLMC 的吸光度明显高于 PEG。复合材料具有  $162.3 \text{ J/g}$  的潜热和  $1.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  的高导热系数(比纯 PEG 增加 391.67%), 光热转换效率提高到 84.1%。

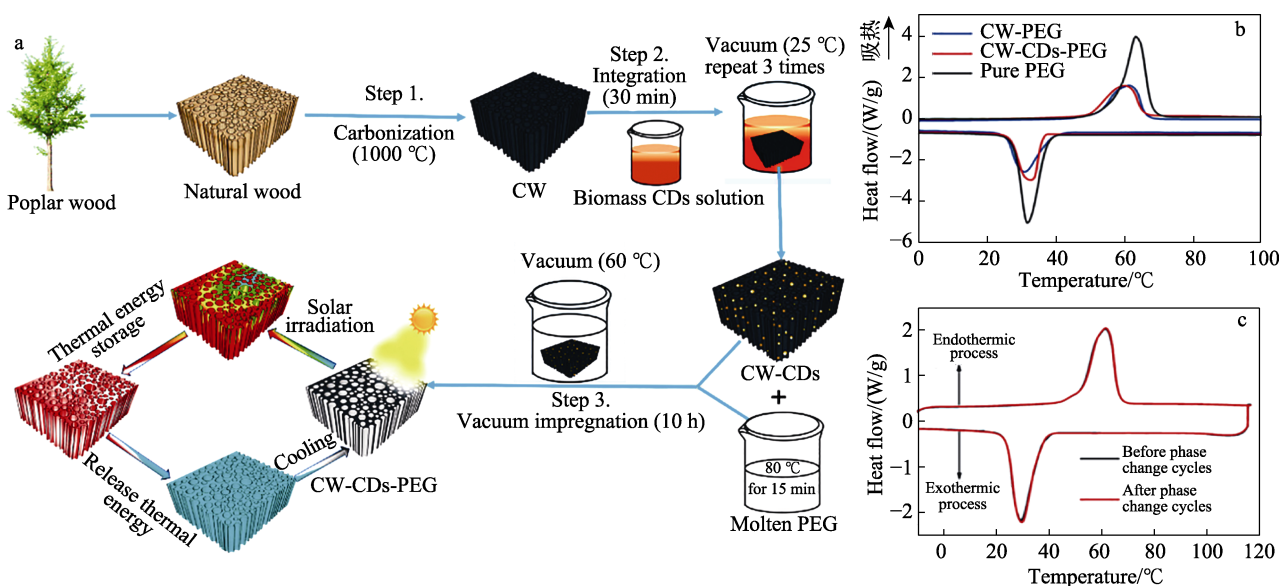


图 6 CW-CDs-PEG 的制备原理及光热转换和储存过程示意图 (a); 纯 PEG、CW-PEG 和 CW-CDs-PEG 的 DSC 曲线 (b); CW-CDs-PEG 熔融 50 次后的 DSC 曲线 (c)<sup>[56]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of preparation of CW-CDs-PEG and process of light-to-heat conversion and storage (a); DSC curves of pure PEG, CW-PEG and CW-CDs-PEG (b); DSC curves of CW-CDs-PEG after 50 times of melting (c)<sup>[56]</sup>

## 2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种简单易行的湿化学工艺,用于在相对较低的温度下制备具有高均匀性、高纯度和优异化学反应性的先进材料<sup>[60]</sup>。

具有独特三维互连网络结构的碳气凝胶可以对相变材料进行封装,并防止液体 PCM 泄漏。WANG 等<sup>[61]</sup>利用 1-十六胺 (HDA) 作为新型有机 PCM,以生物质碳气凝胶 (BCAs) 为多孔支撑材料,制备了 PCM/BCAs 复合材料 (图 7a、b),其光热转换效率为 75.6%,相变焓为 207.9~271.0 J/g。此外,PCM/BCAs 复合材料还具有良好的热稳定性和可回收性,经过 50 次熔融/冻结循环后相变焓基本不变。WEI 等<sup>[62]</sup>使用多肉基碳气凝胶 (SCA) 作为包封支架,将熔化的石蜡液体注入 SCA,得到 SCA/石蜡复合材料。SCA 紧密排列的栅栏组织和密集的表皮细胞可作为 2 层保护层,防止液体泄漏,PCM 的负载效率高 (PCM 的质量分数达 95%),相变时的质量损失率低至 1.3%。多肉植物的碳网络使复合材料的光热转换效率达到 82%,导热系数达到 0.427 W/(m·K),熔融焓和冻结焓分别为 133.1 和 147.7 J/g。

WEI 等<sup>[63]</sup>利用生物海藻酸钠 (SA) 和聚多巴胺 (PDA) 改性的磷酸锆 (ZrP) 纳米片,制备了具

有灵敏光照吸光度的气凝胶框架材料 (SA@ZrP),并真空浸渍 PEG。PDA 具有优异的吸光能力,引入 SA 可提高气凝胶的机械强度、保持形状稳定以及解决吸附过程中的坍塌问题。CPCM5 (SA 与 PDA @ZrP 质量比为 50:50) 的熔融焓 (159.8 J/g) 和冻结焓 (159.3 J/g) 与未添加 PDA@ZrP 的 CPCM0 相比,分别提高了 16.8% 和 15.4%。经过 100 次热循环后,熔融焓和冻结焓的损失率分别仅为 0.49% 和 1.22%。SHEN 等<sup>[64]</sup>制备了由木质素改性的氮化硼 (LBN)/聚酰亚胺 (PI) 混合气凝胶和 PEG 组成的阻燃相变复合材料 (PEG-LBN@PI),LBN 为复合材料提供了光热转换场所,在 200~1625 nm 波长范围内,PEG-LBN@PI 的吸光能力增强。PEG-LBN@PI [根据聚酰胺酸 (PAA) 溶液与 LBN 悬浮液的体积比分别为 1:9、3:7 和 5:5,得到的 PEG-LBN@PI 分别为 PEG-LBN@PI-1、PEG-LBN@PI-2 和 PEG-LBN@PI-3] 的 DSC 曲线与 PEG 高度吻合 (图 7c),LBN 的引入对热相变行为几乎没有不利影响,复合材料的潜热焓由 115.11 J/g 增加到 157.02 J/g。纯 PEG、PEG-PI 与 PEG-LBN@PI-1~3 和 PEG-PI 的 5% 热失重温度 ( $T_{5\%}$ ) 如图 7d 所示,分别为 377.1、371.8、371.9、375.6、371.1 °C,证明 LBN@PI 赋予复合材料优异的热稳定性。

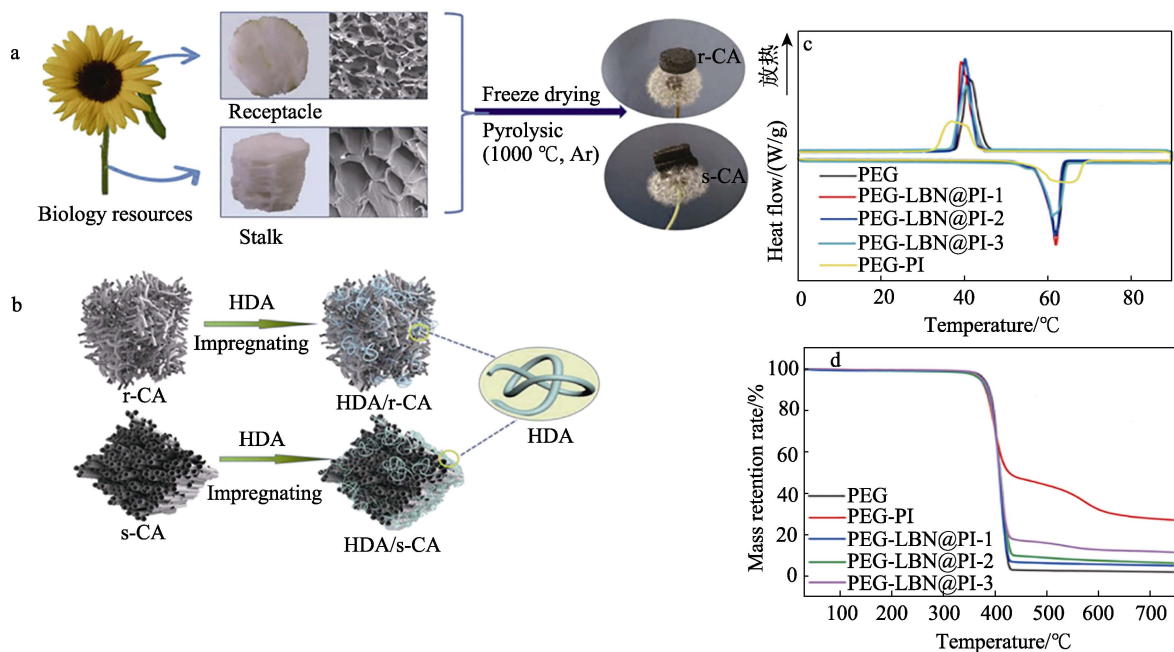


图 7 太阳花托海绵状碳气凝胶 (r-CA) 和向日葵茎碳气凝胶 (s-CA) 的制备路线 (a); HDA/r-CA 和 HDA/s-CA 复合 PCMs 制备示意图 (b)<sup>[61]</sup>; PEG、PEG-LBN@PI-1、PEG-LBN@PI-2、PEG-LBN@PI-3 和 PEG-PI 的 DSC 曲线 (c) 和 TGA 曲线 (d)<sup>[64]</sup>

Fig. 7 Preparation route of sun-flower receptacle spongy carbon aerogel (r-CA) and sunflower stem carbon aerogel (s-CA) (a); Schematic illustration of HDA/r-CA and HDA/s-CA composite PCMs (b)<sup>[61]</sup>; DSC curves (c) of TGA (d) curves of PEG, PEG-LBN@PI-1, PEG-LBN@PI-2, PEG-LBN@PI-3, and PEG-PI<sup>[64]</sup>

### 2.3 涂层法

由于光热涂层覆盖在材料表面, 更容易受到太阳光照射, 快速将热传递至相变材料并存储, 使复合材料的光热转化效率得到提高, 可用于超疏水涂层、光热除冰涂层、光疗涂层(用于肿瘤治疗)等的制备。

MA 等<sup>[65]</sup>在共轭微孔聚合物空心球(CMPs-HS)表面涂覆石墨烯, 并与相变材料正十八醇(ODA)复合, 得到 GCMPs@ODA, 用于高效太阳能光热转换。通过涂覆石墨烯, 可以增强其对太阳光的吸收(光吸收保持在可见光范围内约 90%), 并在融化/冻结循环中作为阻挡层阻止 ODA 的泄漏。在 1 次太阳照射下, GCMPs@ODA 的光热转换效率为 87.15%, 潜热约为 224.6 J/g。KE 等<sup>[66]</sup>采用聚酯(PET)纱或聚酯/聚乙烯醇缩丁醛(PVB)/碳化锆(ZrC)/氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )为芯纱、石蜡为中间层、PVB 或 PVB/ZrC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为表面涂层, 制成具有夹层结构的复合纱。表面涂层将石蜡黏结在复合纱内, 保持形态稳定的外观。涂层上沉积了良好的吸光剂 ZrC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 使复合纱的光热转换效率达到 80%, 与未涂层样品相比, 导热系数提高了 70%。WU 等<sup>[67]</sup>制备了基于石蜡(PW)和聚多巴胺(PDA)涂层三聚氰胺泡沫(MF@PDA)的柔性复合 PCMs, 其中 PW 作为潜热存储材料、MF 作为柔性支撑支架、PDA 涂层作为光吸收介质, PCM 表现出优异的光致形状记忆效应(形状恢复比 100%, 形状恢复时间 100 s)和太阳能-热能存储效率(80.8%)。由于 MF@PDA 泡沫的孔隙率高、质量轻, PW 可以高负载在 MF@PDA 泡沫中(质量分数约为 95%), 因此, 复合 PCMs 具有较大的潜热(约 140 J/g)和良好的封装能力(100 °C 时尺寸保持率为 90%)。HE 等<sup>[68]</sup>将石蜡浸渍在以丝瓜海绵(LS)为原料的生物多孔碳支架中, 再涂覆一层由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒组成的聚氨酯(PU), 制备了新型相变复合材料(LPCCs), 其潜热高达 155.2 J/g。与 LPCC-0 相比, LPCC-2、LPCC-4 和 LPCC-8(涂覆含质量分数分别为 0、2%、4%和 8% $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 PU 水溶液)复合材料的升温速率明显加快(图 8a), 计算得出复合材料的光热转换效率(图 8b)分别为 61.2%、64.3%、68.9% 和 75.7%,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒作为光子捕获剂, 使 LPCCs 吸收太阳光并将其转化为热量, 通过相变储存起来, 且随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用量的增加, 光热转换效率不断提高。

### 2.4 改性微胶囊法

传统相变材料导热系数不高, 融化后存在液体材料泄漏的问题, 为了克服这些问题, 微囊化相变材料被开发出来。借助光热转换材料对相变微胶囊

进行改性, 可使微胶囊具备光热转换能力, 有效吸收太阳光并直接储存, 减少传热过程中的损耗。常用的改性方法是在微胶囊壳材中加入光热转换材料。

LI 等<sup>[69]</sup>将由 GO 和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米颗粒组成的纳米材料集成在结晶  $\text{TiO}_2$  外壳包裹的微囊化石蜡(Paraffin)上, 制备了改性微胶囊。图 9a 为  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{TiO}_2@paraffin$  微胶囊的制备过程, 第 1 步是制备  $\text{TiO}_2@paraffin$  微胶囊和  $\text{GO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米复合材料; 第 2 步是  $\text{GO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  与微胶囊的界面聚合反应, 将  $\text{GO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米复合材料附着在  $\text{TiO}_2@paraffin$  微胶囊的外壳上, 使微胶囊具有全光谱太阳光吸收能力, 光热转换效率提高了 88.9%, 导热系数提高了 57.7%。在 50 次循环前后, 光催化活性仍能保持在 94.2% 以上。300 次循环后, 3%  $\text{GO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2@paraffin$  ( $\text{GO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  的质量分数为 3%) 微胶囊的潜热损失率仅为 1.26%。

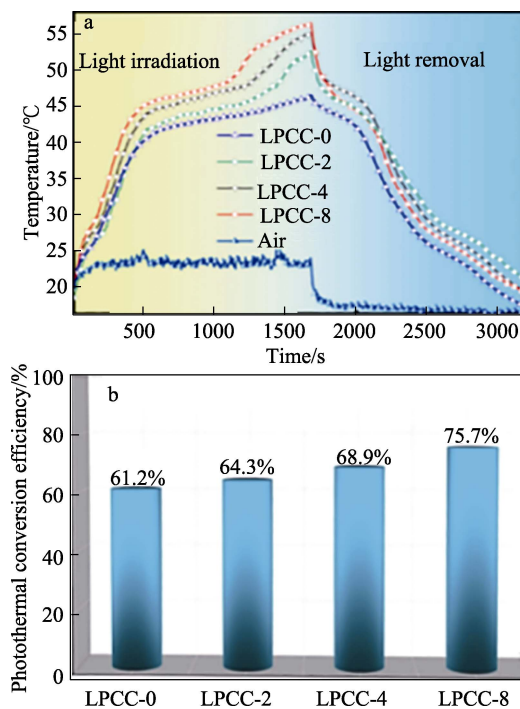


图 8 模拟太阳辐射作用下低碳混凝土的温度-时间曲线(a); 模拟太阳辐射下 LPCCs 的光热转换效率(b)<sup>[68]</sup>

Fig. 8 Temperature-time curves of LPCCs under simulated sunlight radiation (a); Calculated photothermal conversion efficiency for LPCCs under simulated sunlight radiation (b)<sup>[68]</sup>

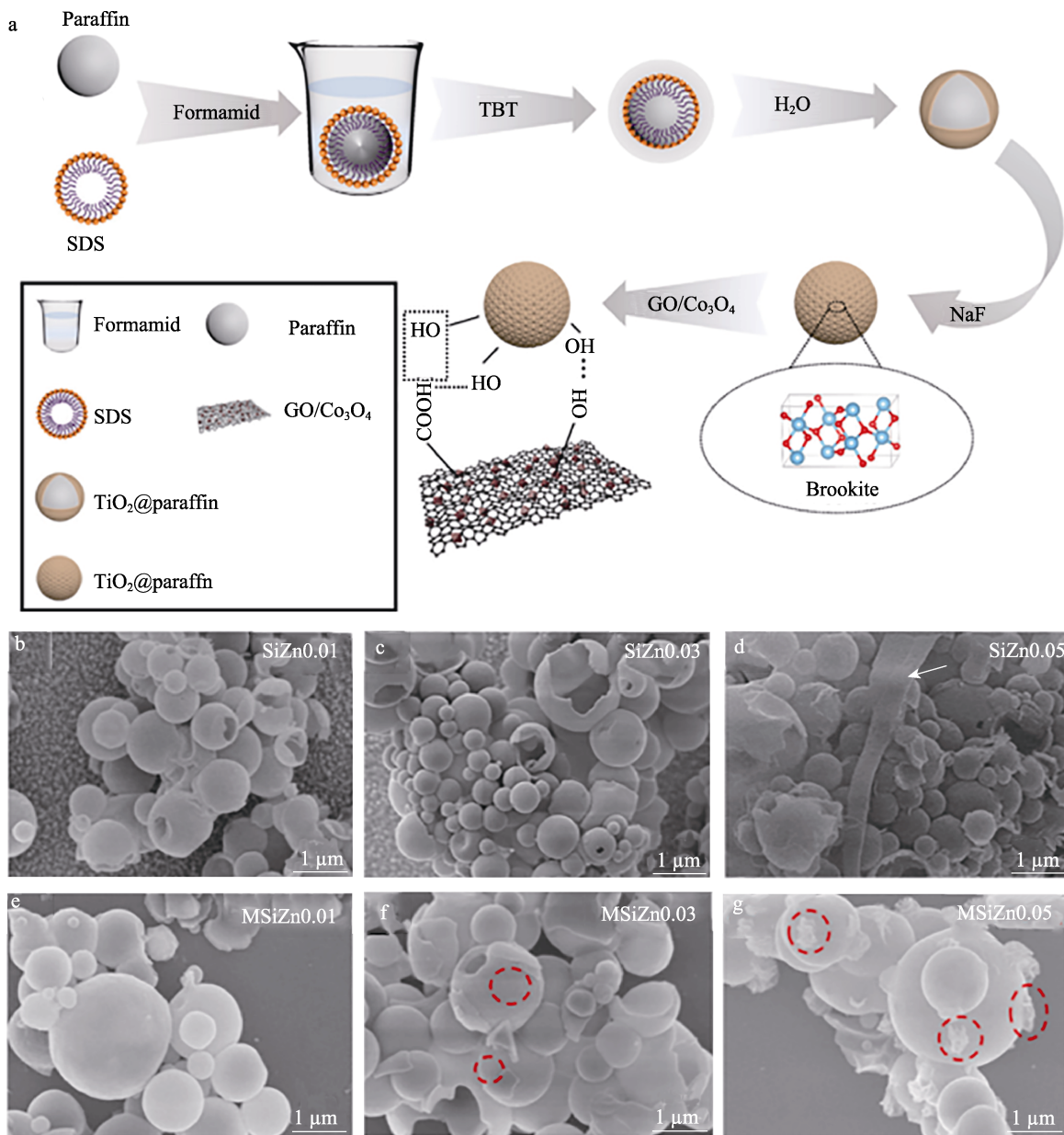
SUN 等<sup>[70]</sup>制备了以正十八烷为芯材和  $\text{SiO}_2$  为壳材的相变微胶囊(MicroPCMs), 以木塑复合材料(WPC)为基体的新型储热复合材料体系, 氮化硼(BN)作为微胶囊壳体材料的高导热填料(BN-WPC), 固定在  $\text{SiO}_2$  外壳表面。BN-WPC 在照射 10 min 后的最高温度为 52.35 °C, 表现出良好

的光吸收能力，光热转换效率最高达到 69.54%。

LIU 等<sup>[71]</sup>通过乳液聚合和水热法，成功合成了由 ZnO/SiO<sub>2</sub> 外壳和正十八烷核组成的 PCM 纳米胶囊，并在 SiO<sub>2</sub> 外壳中加入巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTS) 偶联剂，以增强与 Zn<sup>2+</sup> 的结合活性。正十八烷纳米胶囊的包封率约为 45.2%，室温 28.3 °C 时的溶解焓为 95.0 J/g。由于 ZnO 吸收了紫外光区的能量，光热转换效率达到 25%。图 9b~d 和图 9e~g 分别为 MPTS 改性前和改性后样品的微观形貌。当 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 溶液浓度较低时，SiO<sub>2</sub> 外壳表面没有明显变化，如图 9b 和 c 所示。图 9d 中胶囊伴随着

红色箭头所示的一些层状结构从 SiO<sub>2</sub> 外壳中分离出来，可能是锌化合物。经过 MPTS 改性后，样本 MSiZn0.01 [ 0.01 代表 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 溶液浓度为 0.01 mol/L，下同 ] (图 9e) 没有明显变化，样本 MSiZn0.03 (图 9f) 和 MSiZn0.05 (图 9g) 的壳表面变得粗糙，并且可观察到许多颗粒，用红色框圈出。

LIU 等<sup>[72]</sup>通过在磁性 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合壳层中包覆四环己烷和正二十烷作为石蜡型 PCM 芯，沉积导电聚吡咯 (PPy) 层，然后对 MXene 纳米片进行修饰，合成了基于可膨胀聚乙烯 (EPE) 和 MXene 修饰的磁相变微胶囊 MXene-MePCM。



其中：TBT代表丁氧化钛

图 9 GO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>@paraffin 微胶囊的制备工艺示意图及合成原理 (a)<sup>[69]</sup>；未改性纳米胶囊 (b~d) 和改性纳米胶囊 (e~g) 样品的 SEM 图<sup>[71]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of preparation process and synthetic principle of GO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>@paraffin microcapsules (a)<sup>[69]</sup>; SEM images of samples prepared from unmodified nanocapsules (b~d) and samples prepared from modified nanocapsules (e~g)<sup>[71]</sup>

与  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MePCM 相比, MXene-MePCM 和 PPy-MePCM 在 220~2500 nm 太阳光全光谱波段的光吸收都有显著的增加。这种增加归因于 PPy 的共轭双能带结构, 它可以通过电子吸收光能, 向上移动到更高的能级, 导致 PPy-MePCM 的平均吸收效率高达 93.3%。与 MXene 纳米片黏附后, 由于 MXene 纳米片固有的光吸收以及 MXene 纳米片与其表面 PPy 壳的协同作用, MXene-MePCM 的平均吸收效率提高到 95.4%。

综上所述, 浸渍法和涂层法制备光热复合相变材料涉及的化学反应较少、操作相对简单, 宏观上可观察到效果, 光热转换材料的光吸收作用明显, 但复合材料耐久性较差, 相变材料存在泄漏风险。溶胶-凝胶法和改性微胶囊法制备光热复合相变材料则需要经过取代反应、聚合反应等, 反应过程相对复杂且反应条件不易控制, 还需要借助 SEM 对气凝胶或微胶囊的微观结构和形态进行观察分析, 尤其是微胶囊可能出现破裂的问题, 但合成的复合材料的力学性能和稳定性较好, 便于增加复合材料的其他功能性。

### 3 应用领域

随着研究的不断深入, 光热转换复合材料已经在节能建筑、医疗、调温纺织品、光热除冰、海水淡化等领域得到了广泛应用。

#### 3.1 建筑领域

为了以最小的系统能源需求保证居住者的热舒适度, 高效建筑必须具有节能的围护结构。因此, 可将复合 PCMs 安装在墙板、地板、天花板等设施中, 以减少内部温度波动, 降低能耗。LI 等<sup>[73]</sup>采用喷雾干燥法, 将天然黏土矿物凹凸棒土与膨胀珍珠岩和石墨解离成纳米纤维, 然后用酸活化构建三元复合矿物微球包封 PCM。将复合 PCMs 与建筑材料混合, 得到具有光热转换和热能储存功能的建筑材料, 表现出优异的力学性能和储热性能, 抗压强度为 14.8 MPa, 光热转换效率为 92%。WANG 等<sup>[74]</sup>制备了含有六水合硝酸镁(建筑热应用首选 PCM)、羧甲基纤维素和石墨烯的新型太阳能驱动复合相变材料, 光热转换效率高达 69.73%, 在工程应用中可成为太阳能储热材料。MA 等<sup>[75]</sup>讨论了 Zn-ZnO/石蜡二元纳米流体作为双层玻璃填料的适用性。通过模拟双层玻璃单元的光热性能, 证明了纳米颗粒体积分数为 0.001%、 $V(\text{Zn}) : V(\text{ZnO}) = 8 : 2$  的 Zn-ZnO/石蜡二元纳米流体作为双层玻璃单元的填料时, 可使室内环境更加舒适, 减少了电器的使用, 达到建筑节能的目的。

制备太阳能驱动复合相变材料, 不仅能吸收太阳能并将其转化为热能, 而且大部分热能以潜热的形式储存在相变材料中, 可以减少建筑围护结构的能源消耗, 有利于建筑采暖应用。

#### 3.2 医疗领域

光热治疗 (PTT) 作为一种新的肿瘤切除技术, 为肿瘤治疗提供了新的可能。当暴露在近红外光下时, 光热剂 (如吡啶菁绿、碳纳米管、金纳米颗粒等) 可以产生热量并杀死肿瘤细胞<sup>[76]</sup>。ZHANG 等<sup>[77]</sup>通过将熔点约为 38 °C 的 1-十四醇和亲水化疗盐酸阿霉素 (DOX) 的混合物加载到  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  中空内部, 形成了 (PCM+DOX) @ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米复合材料 (PD@BS), 用于肿瘤的光声成像和化学光热治疗, 如图 10a 所示。当暴露在 808 nm 的近红外光激光照射时, 该纳米复合材料可以通过吸收 NIR 光子并将其转换为热能, 使温度达到 PCM 的熔点, 诱导 DOX 从空心内部触发释放。MA 等<sup>[78]</sup>报道了一种近红外光响应氯喹 (CQ, 一种自噬抑制剂) 递送系统, 该系统由相变材料 1-十四醇和空心介孔普鲁士蓝纳米颗粒组成, 将 CQ 输送到肿瘤区域以增强 PTT 的疗效。HU 等<sup>[79]</sup>将阿霉素 (DOX) 和葡萄糖氧化酶 (Gox) 封装到中空介孔聚多巴胺 (HMPDA) 与超小  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  组装的 HMPDA@ $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  级联催化纳米平台中, 并通过光热诱导相变材料 TD 实现药物的受控释放。在 1064 nm 激光下, 产生的热量会使 TD 熔化, 导致大量 DOX 和 Gox 的释放。释放的 Gox 可以进一步催化葡萄糖生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  和葡萄糖酸, 从而促进 PTT/化学动力学治疗 (CDT) 发挥作用和释放药物, 具有显著的肿瘤细胞抑制作用。

结合光热材料在近红外区的光吸收, 具有生物相容性的相变材料可以更好地控制药物释放, 避免药物过早泄漏, 使光热复合相变材料在光热治疗和光声成像方面具有更大的潜力。

#### 3.3 纺织领域

纺织品是人体防护和绝缘的重要屏障, 有 2 种方法可以利用相变材料生成智能温控纺织品<sup>[80]</sup>。第一种是将相变材料制成涂层后将其添加到纺织品的表面, 另一种是将相变材料添加到纺丝溶液中, 然后将其整合到纤维内部。ZHANG 等<sup>[81]</sup>以酸化单壁碳纳米管为载体材料, 制备了含有正十八烷的复合相变材料 (CPCM)。CPCM 通过涂层和丝网印刷方法覆在棉织物表面, 涂有 CPCM 的调温织物具有良好的光热转换性能。LU 等<sup>[82]</sup>采用同轴静电纺丝技术, 制备了以石蜡为芯层、聚丙烯腈为鞘层的热调节相变材料封装芯鞘结构智能纺织品, 并在纺织品中加入了具有优异近红外光吸收能力的六方铈钨青铜来

提高太阳能热利用效率。ZHANG 等<sup>[83]</sup>利用膨胀石墨包覆石蜡制备 CPCM, 并涂覆在棉织物表面, 可改善织物的热调节性能, CPCM 的光热转化率比原织物提高了 86.32%。

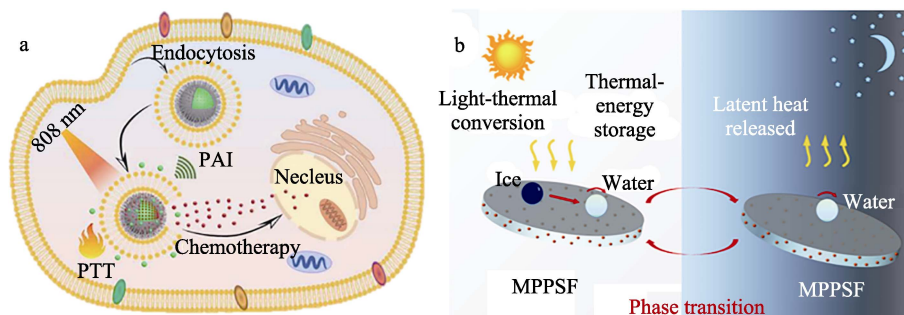
智能纺织品可以通过潜热储存将光能转化为热能, 调节织物温度和人体散热, 这种作用机制应用于纺织品, 正在成为实现人体热舒适和减少建筑能耗的有效节能方式。

### 3.4 光热除冰领域

光热除冰作为利用可再生、清洁、绿色太阳能的技术, 受到了广泛的关注。SONG 等<sup>[84]</sup>采用易喷涂的方法, 制备了由相变微胶囊和碳纳米管组成的多功能光热相变超疏水膜 (MPPSF), 如图 10b 所示。相变潜热释放和超疏水性的协同作用, 使 MPPSF

在  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下有效地阻止冰的形成。LIU 等<sup>[85]</sup>以多孔  $\text{SiO}_2$  气凝胶注入硅油作为润滑基, 将碳纳米管与硅橡胶混合后加入到蜂蜡中, 最后将混合物喷涂到基材上, 形成低黏附超疏水光热响应自修复防冰涂层, 结冰延迟时间可达 596 s。SHENG 等<sup>[86]</sup>研究了由膨胀石墨/石蜡/聚二甲基硅氧烷组成的太阳能相变材料 (SPCM)。在阳光照射下, SPCM 有效地收集光能并将其转化为热能, 具有较高的除冰速率 [ $2.21\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ] 和优异的耐久性。

利用自然太阳能加热设备进行表面除冰, 是一种更绿色环保、简单易行的策略。光热转换能力使复合材料可以利用热量延迟冰的形成, 甚至融化冰, 转换的热能可以通过相变存储在 PCM 中, 当需要保持表面温度不结冰时, 就可释放能量。



其中: PAI 代表光声成像

图 10 热敏海胆样  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  空心微球作为 DOX 载体用于肿瘤光声成像和光热化疗的示意图 (a)<sup>[77]</sup>; MPPSF 的光热转换、存储和释放原理示意图 (b)<sup>[84]</sup>

Fig. 10 Schematic illustration of thermosensitive urchin-like  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  hollow microspheres as carrier of DOX for photoacoustic imaging and photothermal-chemo therapy of tumors (a)<sup>[77]</sup>; Schematic illustration of light-thermal conversion, storage, and release of MPPSF (b)<sup>[84]</sup>

## 4 结束语与展望

近年来, 关于光热复合相变材料的研究取得了一些进展, 解决了纯相变材料光热转换效率低的问题, 已经在节能建筑、医疗、调温纺织品、光热除冰、海水淡化等领域得到了应用。根据对吸光波段和相变温度的需求不同, 可选择不同的材料和复合策略, 对复合材料进行改性可提高复合材料的导热性、稳定性等。该文对碳基、金属基、半导体、有机及其他光热转换材料进行了介绍, 并分析了浸渍法、溶胶-凝胶法、涂层法和改性微胶囊法对光热复合相变材料光热转换效率、热稳定性、储热等性能的影响, 最后简单阐述了光热复合相变材料的应用现状。

由该文得出以下结论: (1) 碳基光热转换材料在相变领域应用最多, 可提高复合材料光热转换能力, 并为相变材料提供多孔支撑, 减少相变材料的泄漏; (2) 纳米级光热转换材料可实现更高的太阳能热转换; (3) 金属及金属氧化物颗粒的掺杂可

显著提高复合材料的光响应能力及导热性; (4) 尽管光热转换材料赋予了复合 PCMs 优异的光吸收能力, 但可能会导致潜热降低; (5) 微胶囊法制备光热复合相变材料虽具有微观尺度较小、黏度低、比表面积大等优点, 但生产成本较高、生产工艺较为复杂, 无法进行大规模生产。因此, 未来需简化光热复合相变材料制备工艺, 并研究新技术和新方法, 使之更适用于工业化规模生产。还要寻求更多具有光热能力的多孔基材负载相变材料, 如金属泡沫作为支撑材料对提高 PCM 的热性能非常有效, 生物质基碳支撑材料也有利于绿色高效储能和光热转换。另外, 应尽量减少对复合材料潜热的削弱, 在保证储热能力的前提下, 赋予光热复合相变材料更多功能性, 如防霉抗菌、自清洁、光致变色等性能, 这将会使光热复合相变材料延伸至更多领域, 进一步优化太阳能资源。

### 参考文献:

[1] CHEN X, KONG X Y, WANG S Y, *et al.* Microencapsulated phase

- change materials: Facile preparation and application in building energy conservation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 48: 104025.
- [2] YAN J, QI G Q, BAO R Y, *et al.* Hybridizing graphene aerogel into three-dimensional graphene foam for high-performance composite phase change materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 13: 88-95.
- [3] GU M Q, ZHANG W, HAO S, *et al.* Ultraviolet light-initiated preparation of phase change material microcapsules and its infrared imaging effect on fabric[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2020, 50(2): 129-135.
- [4] CHEN G, SHI T T, ZHANG X G, *et al.* Polyacrylonitrile/polyethylene glycol phase-change material fibres prepared with hybrid polymer blends and nano-SiC fillers *via* centrifugal spinning [J]. *Polymer*, 2019, 186:122012.
- [5] JEBASINGH B, ARASU A. Characterisation and stability analysis of eutectic fatty acid as a low cost cold energy storage phase change material[J]. *The Journal of Energy Storage*, 2020, 31: 101708.
- [6] YANG H Z, BAI Y F, GE C H, *et al.* Polyethylene glycol-based phase change materials with high photothermal conversion efficiency and shape stability in an aqueous environment for solar water heater[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 154: 106778.
- [7] SHI H F (石海峰), ZHANG X X (张兴祥), WANG X C (王学晨), *et al.* Study on heat storage performance of photothermal conversion fiber[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2002(10): 19-22.
- [8] FAN R J, WAN M H, ZHENG N B, *et al.* Simultaneously enhanced light absorption and heat transfer capability of melamine foam stabilized phase change composites by carbon black and metal fins for photothermal conversion and storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 54: 105278.
- [9] WANG M, WU Z H, LIU A, *et al.* Carbon nanotube/nickel foam-mannitol phase change composite material for medium-temperature solar energy storage and conversion[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105407.
- [10] LI Y M, SHI Y Y, WANG H W, *et al.* Recent advances in carbon-based materials for solar-driven interfacial photothermal conversion water evaporation: Assemblies, structures, applications, and prospective[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(11): e331.
- [11] ZHOU B, ZHEN L P, YANG Y J, *et al.* Novel composite phase change material of high heat storage and photothermal conversion ability[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 49: 104101.
- [12] YANG H B, BAO X H, CUI H Z, *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.
- [13] ZHAO P P, DENG C, ZHAO Z Y, *et al.* Hypophosphite tailored graphitized hierarchical porous biochar toward highly efficient solar thermal energy harvesting and stable storage/release[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129942.
- [14] CHEN M J, HE Y, YE Q, *et al.* Solar thermal conversion and thermal energy storage of CuO/paraffin phase change composites[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 130: 1133-1140.
- [15] ZHANG J K, XU Y L, LI X, *et al.* Leak-free, high latent heat and self-cleaning phase change materials supported by layered cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> skeleton for light-to-thermal energy conversion[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 256: 115357.
- [16] YAN T, LI Z H, PAN W G. 3D network structural shape-stabilized composite PCMs for integrated enhancement of thermal conductivity and photothermal properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 240: 111645.
- [17] WU Z H, YE Z C, SHI S S, *et al.* TiN doped Ni-Co bimetal organic framework based-composite phase change material with enhanced photothermal conversion performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 248: 112019.
- [18] WANG B, YU P, YANG Q, *et al.* Upcycling of biomass waste into photothermal superhydrophobic coating for efficient anti-icing and deicing[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 24: 100683.
- [19] GAO M M, ZHU L L, PEH C K, *et al.* Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 2(6): 21.
- [20] ZHOU J H, ZHAO J J, CUI Y J, *et al.* Synthesis of bifunctional nanoencapsulated phase change materials with nano-TiO<sub>2</sub> modified polyacrylate shell for thermal energy storage and ultraviolet absorption[J]. *Polymer International*, 2020, 69(2): 140-148.
- [21] ZHANG Y Y, FENG D L, LIU Q Y, *et al.* Paraffin wax with an addition of nano Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Improve thermal and photothermal performances with little decreased latent heat[J]. *Solar Energy*, 2022, 246: 273-280.
- [22] YANG H Z, HE L L, LIU R, *et al.* Ultralight and flexible carbon-based phase change composites with high porosity for enhanced shape memory and photothermal conversion performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 244: 111816.
- [23] HU L C (胡乐程). Preparation of polypyrrole modified phase change microcapsules and its application on flexible fabrics[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2021.
- [24] XIE Y H, LI W J, HUANG H W, *et al.* Bio-based radish@PDA/PEG sandwich composite with high efficiency solar thermal energy storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(22): 8448-8457.
- [25] CHEN Q S, ZHU C L, HUO D, *et al.* Continuous processing of phase-change materials into uniform nanoparticles for near-infrared-triggered drug release[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(47): 22312-22318.
- [26] WANG C, DONG W J, LI A, *et al.* The reinforced photothermal effect of conjugated dye/graphene oxide-based phase change materials: Fluorescence resonance energy transfer and applications in solar-thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 130605.
- [27] LI R Y, ZHANG L B, SHI L, *et al.* MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: An effective 2D light-to-heat conversion material[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3752-3759.
- [28] MENG L C (孟良晨), YAN T (闫霆), WANG K (王凯), *et al.* Preparation and properties of two-dimensional accordion-like MXene/palmitic acid composite phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1264-1271, 1318.
- [29] YE X Y, MA Y J, TIAN Z Y, *et al.* Shape-stable MXene/sodium alginate/carbon nanotubes hybrid phase change material composites for efficient solar energy conversion and storage[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 230: 109794.
- [30] CHEN J L, MO Z J, CHEN Y Z, *et al.* Highly stable MXene-based phase change composites with enhanced thermal conductivity and photothermal storage capability[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(9): 11669-11683.
- [31] DU X S, QIU J H, DENG S, *et al.* Flame-retardant and form-stable phase change composites based on black phosphorus nanosheets/cellulose nanofiber aerogels with extremely high energy storage density and superior solar-thermal conversion efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(28): 14126-14134.
- [32] NOH H, KUNG C W, ISLAMOGLU T, *et al.* Room temperature synthesis of an 8-connected Zr-based metal-organic framework for top-down nanoparticle encapsulation[J]. *Chem Mater*, 2018, 30: 2193-2197.
- [33] XU J, JIANG Y, CHEN X, *et al.* Photo- and magneto-responsive highly graphitized carbon based phase change composites for energy conversion and storage[J]. *Materials Today Nano*, 2022, 19: 100234 .

- [34] LIU H, TIAN X X, OUYANG M Z, *et al.* Microencapsulating *n*-docosane phase change material into CaCO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites for high-efficient utilization of solar photothermal energy[J]. *Renewable Energy*, 2021, 179: 47-64.
- [35] XU S X, DU M Y, YU X F, *et al.* Preparation of photothermal conversion and energy storage microcapsules based on Pickering emulsions with poly(*p*-phenylenediamine) as stabilizer and photothermal materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 59: 106564.
- [36] PENG S Q, ZHONG W L, ZHAO H L, *et al.* Solar-driven multifunctional Au/TiO<sub>2</sub>@PCM towards bio-glycerol photothermal reforming hydrogen production and thermal storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(98): 41573-41586.
- [37] LIU Z Y, WANG X L, ZHU X Y, *et al.* Phase change energy storage material with photocuring, photothermal conversion, and self-cleaning performance via a two-layer structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(51): 57299-57310.
- [38] CHEN W J, ZHANG B B, WANG S, *et al.* Effect of GO on the structure and properties of PEG/biochar phase change composites[J]. *Polymers*, 2023, 15(4): 963.
- [39] PORNEA A M, KIM H. Core-satellite assembly of phase-changing material microcapsules enabled with broadband light absorption and localized surface plasmonic resonance for effective photothermal energy harvesting[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 250: 112075.
- [40] CHEN W C, LIU Y X, LIANG X H, *et al.* High-performance macro-encapsulated composite for photothermal conversion and latent heat storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105405.
- [41] XI S B, WANG L L, SHAO F L, *et al.* Ecofriendly chitosan-derived carbon aerogels based eutectic hydrated salts for good solar thermal energy storage and corrosion mitigation effect[J]. *Energy and Buildings*, 2022, 271: 112336.
- [42] XU S X, DU M Y, ZHOU L, *et al.* Sunlight-triggered phase change energy storage composite materials for human body thermal management[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(11): 8324-8334.
- [43] WU Z H, YE Z C, SHI S S, *et al.* TiN doped Ni-Co bimetal organic framework based-composite phase change material with enhanced photothermal conversion performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 248: 112019.
- [44] BAI Y, QIU W J, WANG S F. D-mannitol-based eutectic composite phase change materials with high thermal conductivity and solar-thermal conversion[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(11): 15722-15732.
- [45] CUI H Z, WANG P Z, YANG H B, *et al.* Enhancing the heat transfer and photothermal conversion of salt hydrate phase change material for efficient solar energy utilization[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 49: 104130.
- [46] WANG X Z, YU W, WANG L L, *et al.* Vertical orientation graphene/MXene hybrid phase change materials with anisotropic properties, high enthalpy, and photothermal conversion[J]. *Science China Technological Sciences*, 2022, 65(4): 882-892.
- [47] LIU L, LIANG S Y, CHENG X, *et al.* Preparation and characterization of novel CuS/SiO<sub>2</sub>@*n*-octadecane phase-change nanocapsules enhanced photothermal conversion for solar energy utilization[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(6): 7411-7423.
- [48] LIU H, QIAN Z Q, LIAO G Q, *et al.* Integration of magnetic phase-change microcapsules with black phosphorus nanosheets for efficient harvest of solar photothermal energy[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(11): 13248-13262.
- [49] HUANG C W, LI Q T, YANG Y B, *et al.* A novel bifunctional microencapsulated phase change material loaded with ZnO for thermal energy storage and light-thermal energy conversion[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(10): 5203-5214.
- [50] YE X Y, YANG L J, TIAN Z Y, *et al.* Polypyrrole-coated conjugated microporous polymers/expanded graphene carbon aerogels based phase change materials composites for efficient energy conversion and storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 245: 111873.
- [51] FAN X Q, LIU L, JIN X, *et al.* MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> for phase change composite with superior photothermal storage capability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14319-14327.
- [52] DU M Y, YU X F, ZANG Z X, *et al.* CuS nanoparticle-based microcapsules for solar-induced phase-change energy storage[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(9): 13009-13017.
- [53] HUANG Y M (黄玥铭), WU Z H (吴子华), WANG J W (王嘉伟), *et al.* Research progress on photothermal conversion and heat storage properties of organic composite phase change materials[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2022, 36(S2): 440-448.
- [54] ZHAO Y J, SUN B, DU P P, *et al.* Hierarchically channel-guided porous wood-derived shape-stabilized thermal regulated materials with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(11): 115515.
- [55] PAN X Y, ZHANG N, YUAN Y P, *et al.* Balsa-based porous carbon composite phase change material with photo-thermal conversion performance for thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2021, 230: 269-277.
- [56] LI X H, ZHU Z Q, YANG P, *et al.* Carbonized wood loaded with carbon dots for preparation long-term shape-stabilized composite phase change materials with superior thermal energy conversion capacity[J]. *Renewable Energy*, 2021, 174: 19-30.
- [57] WANG X Y (王心怡), YANG L Y (杨露怡), ZHOU L H (周麟辉), *et al.* Research and application of melamine foam-supported copper nanoparticles/paraffin wax composite phase change materials with photothermal conversion properties[J]. *China Southern Agricultural Machinery (南方农机)*, 2022, 53(5): 5-8, 12.
- [58] YANG H Y, CHAO W X, DI X, *et al.* Multifunctional wood based composite phase change materials for magnetic-thermal and solar-thermal energy conversion and storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 200: 112029.
- [59] ZHU X B, LIU J K, ZHAO W W, *et al.* Design of phase change composite with hierarchical energy-transfer pathway via laser-induced graphene for efficient energy storage, conversion, and utilization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141882.
- [60] LI F L, ZHANG H J. Synthesis of hollow sphere and 1D structural materials by sol-gel process[J]. *Materials*, 2017, 10(9): 995.
- [61] WANG C J, LIANG W D, YANG Y Y, *et al.* Biomass carbon aerogels based shape-stable phase change composites with high light-to-thermal efficiency for energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2020, 153: 182-192.
- [62] WEI Y H, LI J J, SUN F R, *et al.* Leakage-proof phase change composites supported by biomass carbon aerogels from succulents [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(8): 1858-1865.
- [63] WEI D, WENG M M, MAHMOUD M H H, *et al.* Development of novel biomass hybrid aerogel supported composite phase change materials with improved light-thermal conversion and thermal energy storage capacity[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(3): 1910-1921.
- [64] SHEN R B, LIU L, CAO Y, *et al.* Biomass modified boron nitride/polyimide hybrid aerogel supported phase change composites with superior energy storage capacity and improved flame retardancy for solar-thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2022, 242: 287-297.
- [65] MA Y J, HU Z T, LU N, *et al.* Highly efficient solar photothermal conversion of graphene-coated conjugated microporous polymers hollow spheres[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 856-869.
- [66] KE G Z, CHEN S H, JIN X Y, *et al.* Composite polyester yarn with photothermal conversion and phase change properties[J]. *Journal of*

- Polymer Research, 2022, 29(4): 1123.
- [67] WU H Y, CHEN R T, SHAO Y W, *et al.* Novel flexible phase change materials with mussel-inspired modification of melamine foam for simultaneous light-actuated shape memory and light-to-thermal energy storage capability[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(15): 13532-13542.
- [68] HE H F, WANG Y B, ZHAO Z L, *et al.* Dual-encapsulated multifunctional phase change composites based on biological porous carbon for efficient energy storage and conversion, thermal management, and electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 55: 105358.
- [69] LI S, JI W, ZOU L, *et al.* Crystalline TiO<sub>2</sub> shell microcapsules modified by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO nanocomposites for thermal energy storage and photocatalysis[J]. Materials Today Sustainability, 2022, 19: 100197.
- [70] SUN J M, ZHAO J Q, WANG B B, *et al.* Biodegradable wood plastic composites with phase change microcapsules of honeycomb-BN-layer for photothermal energy conversion and storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 448: 137218.
- [71] LIU L, MIAO X W, CHENG X, *et al.* Preparation and characterization of ZnO/SiO<sub>2</sub>@*n*-octadecane nanocapsule for ultraviolet absorbing and photothermal conversion energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 54: 105363.
- [72] LIU H, TIAN D L, ZHENG Z H, *et al.* MXene-decorated magnetic phase-change microcapsules for solar-driven continuous seawater desalination with easy salt accumulation elimination[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 458: 141395.
- [73] LI D K, TANG Y L, ZUO X C, *et al.* Functionally constructed mineral microspheres for efficient photothermal conversion and thermal energy storage[J]. Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2022, 196: 365-377.
- [74] WANG H, ZHANG Y, CI E, *et al.* An experimental study in full spectra of solar-driven magnesium nitrate hexahydrate/graphene composite phase change materials for solar thermal storage applications[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 38: 102536.
- [75] MA M Y, XIE M, AI Q. Study on photothermal properties of Zn-ZnO/paraffin binary nanofluids as a filler for double glazing unit[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 183: 122173.
- [76] CAO D S, HE H, LI W, *et al.* Near-infrared light-controlled, oxygen-independent radical generating nano-system toward cancer therapy[J]. Biomaterials Science, 2021, 9(11): 4054-4065.
- [77] ZHANG C Y, LI D D, PEI P, *et al.* Rod-based urchin-like hollow microspheres of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Facile synthesis, photo-controlled drug release for photoacoustic imaging and chemo-photothermal therapy of tumor ablation[J]. Biomaterials, 2020, 237: 119835.
- [78] MA Y, CHEN H J, HAO B M, *et al.* A chloroquine-loaded Prussian blue platform with controllable autophagy inhibition for enhanced photothermal therapy[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(37): 5854-5859.
- [79] HU P, ZHAO S, SHI J H, *et al.* Precisely NIR-II -activated and pH-responsive cascade catalytic nanoreactor for controlled drug release and self-enhanced synergetic therapy[J]. Nanoscale, 2022, 14(34): 12219-12231.
- [80] BENMOUSSA D, MOLNAR K, HANNACHE H, *et al.* Novel thermo-regulating comfort textile based on poly(allylethylene diamine)/*n*-hexadecane microcapsules grafted onto cotton fabric[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(2): 419-428.
- [81] ZHANG W, WENG J L, HAO S, *et al.* Fabrication of temperature-regulating functional fabric based on *n*-octadecane/SWCNTs composite phase change material[J]. Pigment & Resin Technology, 2022, 51(6): 564-573.
- [82] LU Y X, XIAO X D, FU J, *et al.* Novel smart textile with phase change materials encapsulated core-sheath structure fabricated by coaxial electrospinning[J]. Chem Eng J, 2019, 355: 532-539.
- [83] ZHANG W, XING E Z, HAO S, *et al.* Thermally regulated cotton fabric coated with expanded graphite stabilized paraffin mixture as composite phase change material[J]. Pigment & Resin Technology, 2021, 50(4): 293-301.
- [84] SONG L H, YANG C, ZHANG S Y, *et al.* Multifunctional photothermal phase-change superhydrophobic film with excellent light-thermal conversion and thermal-energy storage capability for anti-icing/de-icing applications[J]. Langmuir, 2022, 38(49): 15245-15252.
- [85] LIU Z Y, HU J H, JIANG G. Superhydrophobic and photothermal deicing composite coating with self-healing and anti-corrosion for anti-icing applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 444: 128668.
- [86] SHENG S Y, ZHU Z C, WANG Z H, *et al.* Bioinspired solar anti-icing/de-icing surfaces based on phase-change materials[J]. Science China-Materials, 2022, 65(5): 1369-1376.

(上接第 268 页)

- [57] XU J, JIANG Q, SHANG J K, *et al.* A Schiff-base-type vanadyl complex grafted on mesoporous carbon nitride: A new efficient catalyst for hydroxylation of benzene to phenol[J]. RSC Advances, 2015, 5(112): 92526-92533.
- [58] HU L Y, WANG C, YE L, *et al.* Direct hydroxylation of benzene to phenol using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant over vanadium-containing mesoporous carbon catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 504: 440-447.
- [59] DING G D, WANG W T, JIANG T, *et al.* Highly selective synthesis of phenol from benzene over a vanadium-doped graphitic carbon nitride catalyst[J]. Chemcatchem, 2013, 5(1): 192-200.
- [60] NOMIYA K, YANAGIBAYASHI H, NOZAKI C, *et al.* Hydroxylation of benzene catalyzed by selectively site-substituted vanadium(V) heteropolytungstates in the presence of hydrogen peroxide[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996, 114(1/2/3): 181-190.
- [61] REZVANI H, REZVANI M A. Synthesis of a new hybrid nanocomposite based on vanadium(V) substituted Keggin-type polyoxometalate and polyvinyl alcohol [(TBA)<sub>4</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>@PVA] as a nanocatalyst for germination of barley seeds[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2022, 74(17/18/19/20): 3048-3062.
- [62] DIAZ J, PIZZIO L R, PECCHI G, *et al.* Tetrabutyl ammonium salts of Keggin-type vanadium-substituted phosphomolybdates and phosphotungstates for selective aerobic catalytic oxidation of benzyl alcohol[J]. Catalysts, 2022, 12(5): 507.
- [63] NOMIYA K, MATSUOKA S, HASEGAWA T, *et al.* Benzene hydroxylation with hydrogen peroxide catalyzed by vanadium(V)-substituted polyoxomolybdates[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 156(1/2): 143-152.
- [64] ALEKAR N A, INDIRA V, HALLIGUDI S B, *et al.* Kinetics and mechanism of selective hydroxylation of benzene catalysed by vanadium substituted heteropolymolybdates[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 164(1/2): 181-189.
- [65] LONG Z Y, ZHOU Y, CHEN G J, *et al.* C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>: A dual-catalysis system for reductant-free aerobic oxidation of benzene to phenol[J]. Nature Publishing Group, 2015, 4: 1-5.
- [66] LONG Z Y, CHEN G J, LIU S, *et al.* Synergistic combination of graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and polyoxometalate-based phase-transfer catalyst for highly efficient reductant-free aerobic hydroxylation of benzene[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 334: 873-881.