



复合定形相变材料的封装及应用研究新进展

李兴会 陈敏智 周晓燕

Research progress in encapsulation and application of shape-stabilized composite phase-change materials

LI Xing-hui, CHEN Min-zhi, ZHOU Xiao-yan

引用本文:

李兴会, 陈敏智, 周晓燕. 复合定形相变材料的封装及应用研究新进展[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(11): 1422–1432. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.26.002

LI Xing-hui, CHEN Min-zhi, ZHOU Xiao-yan. Research progress in encapsulation and application of shape-stabilized composite phase-change materials[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(11): 1422–1432. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.26.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.26.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多孔基定形复合相变材料传热性能提升研究进展

Thermal conductivity enhancement of porous shape-stabilized composite phase change materials for thermal energy storage applications: a review

工程科学学报. 2020, 42(1): 26 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.19.001>

生物质多孔碳基复合相变材料制备及性能

Preparation and properties of biomass porous carbon composite phase change materials

工程科学学报. 2020, 42(1): 113 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.08.06.002>

羟基磷灰石气凝胶复合相变材料的制备及其性能

Preparation and properties of hydroxyapatite aerogel composite phase change materials

工程科学学报. 2020, 42(1): 120 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.29.002>

茄子衍生多孔碳负载聚乙二醇相变复合材料

Eggplant-derived porous carbon encapsulating polyethylene glycol as phase change materials

工程科学学报. 2020, 42(1): 106 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.08.06.001>

金属有机骨架与相变芯材相互作用的分子动力学

Molecular dynamics study on the interaction between metal-organic frameworks and phase change core materials

工程科学学报. 2020, 42(1): 99 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.26.001>

粉末冶金在高熵材料中的应用

Applications of powder metallurgy technology in high-entropy materials

工程科学学报. 2019, 41(12): 1501 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.04.035>

复合定形相变材料的封装及应用研究新进展

李兴会^{1,2)}, 陈敏智^{1,2)}, 周晓燕^{1,2)}✉

1) 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037 2) 江苏省速生木材及农作物秸秆材料工程技术研究中心, 南京 210037

✉通信作者, E-mail: zhouxiaoyan@njfu.edu.cn

摘要 有机相变材料具有热存储密度高、自身温度和体积变化小、腐蚀性小和化学性质稳定等优点, 能有效提升不可再生能源的利用率, 是一种绿色节能环保材料, 在新能源开发和热能储存领域起着至关重要的作用。然而, 有机相变储能材料普遍存在相变过程中熔融泄漏和热导率低的问题, 严重制约了相变材料的实际应用。因此, 相变材料的封装定形和导热强化成为近年来的研究热点。本文针对有机相变材料普遍存在的泄漏和热导率低问题, 综述了有机相变材料的封装技术和导热强化技术的基本方法及最新研究成果, 并总结了复合相变储能材料的能量转换机理, 浅谈了复合定形相变储能材料在建筑节能、太阳能和电子设备等领域的应用情况。最后, 对未来复合定形相变储能材料发展的研究重点和方向进行了展望。

关键词 热能储存; 相变材料; 封装; 热导率; 应用

分类号 TB 34

Research progress in encapsulation and application of shape-stabilized composite phase-change materials

LI Xing-hui^{1,2)}, CHEN Min-zhi^{1,2)}, ZHOU Xiao-yan^{1,2)}✉

1) College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

2) Fast-growing Tree & Agro-fibre Materials Engineering Center of Jiangsu Province, Nanjing 210037, China

✉ Corresponding author, E-mail: zhouxiaoyan@njfu.edu.cn

ABSTRACT Currently, energy demand and consumption problems have become a focus issue due to rapid economic growth, environmental pollution, and energy shortages. Hence, new technologies must be explored and developed for the recovery of wasted energy or to harness solar energy. Thermal energy storage will not only improve energy utilization efficiency and store wasted heat; it will also ease the problem of energy supply and demand. Thermal energy storage is considered to be one of the most efficient approaches for the sustainable control and utilization of energy. Organic phase-change energy storage as a strategy for thermal energy storage has attracted widespread attention in recent years by virtues of its high latent storage capacity, suitable phase-change temperature, chemical and thermal stability, non-toxicity, and nearly absent supercooling properties. However, the leakage problem and low conductivity of organic phase-change materials during the phase-change process hinder their practical application. Leakage can cause serious environmental damage and reduce thermal energy storage. Low thermal conductivity can result in a large temperature gradient and insensitivity to temperature changes, thereby reducing the heat transfer efficiency of phase-change materials. To solve the above issues, various encapsulation techniques have been developed and substances with high thermal conductivity have become a research hotspot. In this work, we summarized three main approaches—porous absorption, microencapsulation, and electrospinning—to prepare shape-stabilized phase-change materials. For porous absorption, we identified some widely available, low-cost renewable materials that can be used as support material for fabricating composite phase-change materials, such as biomass-derived wood, winter melon, potatoes, and

收稿日期: 2020-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31870549)

cotton. In addition, the energy conversion mechanism of composite phase-change materials was discussed. The applications of phase-change materials in solar absorption refrigeration systems, solar energy systems, energy storage systems for buildings, passive thermal management of batteries, cold storage, and photovoltaic electricity generation were summarized. Lastly, future research directions on composite phase-change energy storage materials were also proposed.

KEY WORDS thermal energy storage; phase-change materials; encapsulation; thermal conductivity; applications

随着全球的人口剧增和工业发展, 能源短缺和环境污染已成为社会日益突出的问题^[1]. 因此, 大幅度减少不可再生矿物燃料的使用, 探索绿色、可持续和再生能源的高效存储转换技术越来越受到人们的关注. 但目前存在的生物能、风能、太阳能、地热能和潮汐能等可再生能源能量密度较低, 易受气候、地理位置及时间的影响, 导致能量存在间歇性和有效利用率低的问题. 而热能储存技术能有效解决能源在时间和空间上的供需问题, 最大限度的提高能源利用率^[2]. 热能储存技术中的潜热储能具有蓄热密度大、温度波动小和热效率高等优点, 是目前最重要和应用最多的热储存方式. 潜热储能通过相变材料的相变热效应, 将外界环境中损失的热量以潜热的形式存储起来, 在合适的条件下释放存储的热量, 可调控周围环境温度, 实现能量的有效利用. 此类材料种类较多, 划分标准不同, 按其相变过程可分为固-固相变、固-液相变、固-气相变和液-气相变材料四种; 按其化学组成可分为无机相变材料、有机相变材料和复合相变材料^[3-4]. 其中, 有机相变材料具有热存储密度高、成本低、不易出现过冷和相分离、相变温度适宜和化学性质稳定等优点, 被广泛应用于太阳能、建筑节能、电子设备和纺织业等领域^[5]. 然而, 有机相变材料普遍存在熔融泄漏和热导率低的问题. 因此, 为有效解决泄漏问题, 采用封装技术将相变材料与基体材料复合, 制备得到的复合定形相变储能材料具有良好的形状稳定性和较高的潜热值, 能有效增强固液相变材料的实用性和安全性. 对于相变材料热导率低导致其本身在应用中传热性能差, 蓄热利用率低的问题, 采用导热强化技术强化相变材料的传热过程, 从而制备得到具有高导热和高储能的复合定形相变材料, 这对相变储能材料的应用具有重要意义. 笔者综述了近年来相变材料主要采用的封装技术和导热强化技术、解释了能量转换机制、总结了功能化的应用情况. 最后, 对复合定形相变储能材料的研究重点和发展方向进行了总结和展望.

1 复合定形相变储能材料的封装技术

1.1 多孔基复合定形法

多孔材料普遍具有比表面积大、孔隙结构发达、吸附能力强和热稳定性好的特点. 且多孔材料具有一维、二维和三维结构, 可满足不同蓄热领域的需求. 因此, 以多孔介质为支撑材料制备复合定形相变储能材料是一个优选方法. 多孔基复合定形法以多孔介质为支撑材料, 利用其自身具有的毛细管力、表面张力和氢键作用力等将相变材料稳固在多孔介质的孔道中, 进而提高相变材料的稳定性, 有效避免了相变材料熔融泄漏的问题. 目前, 应用最多的多孔材料有碳基材料, 还有一些生物质、矿物和聚合物材料等通过改性技术获得多孔特性, 均可作为优良的支撑材料应用于复合定形相变储能材料的制备^[6]. 其中, 多孔材料与相变材料复合定形的方法主要有熔融共混法、真空浸渍法和混合烧结法等. 熔融共混法和真空浸渍法操作工艺相对简单, 通过无压或减压的方式实现相变材料与多孔介质的复合, 多适用于孔径为微米级别的多孔材料. 而混合烧结法对相变材料要求较高, 要有较高的潜热和较高的熔点, 且操作条件苛刻. 因此, 多孔介质与相变材料的复合定形多选用真空浸渍法和熔融共混法.

近年来, 生物质多孔材料因其来源广、成本低、可再生和绿色环保而备受关注. 且生物质材料(如木材、秸秆、竹材、果类、肉质类植物等)碳化后具有丰富的孔道结构, 热导率可得到改善, 生物质多孔碳材料用于复合定形相变储能材料的制备已成为发展趋势^[7]. 木材属可再生资源, 具有结构层次分明、构造有序的天然孔道结构, 且孔径尺寸由毫米到纳米, 可作为相变材料的良好支撑材料. 以木基制备复合定形相变储能材料可通过脱除木质素、炭化和制成木粉得到多孔支撑材料, 脱除木质素和碳化过程不仅能保持木材原有的三维多孔结构, 还能提高木材的吸附能力. Yang 等^[8-11] 开发制备了一系列木基复合相变储能材料, 主要是以脱木素木基为支撑材料, 选用不同的相变材料与其它材料(热敏物质、光敏物质、磁性材料和疏水材

料)复合,最终制备得到不同功能化的木基定形复合相变储能材料.如以脱木素的木基为支撑材料,将十四醇(TD)与热敏物质通过真空浸渍的方法制备得到有温度感应的相变储能木材,可通过直观的温度变化判断周围环境温度,既有效提高了木材的功能化应用,还增加了材料的美观性;为获得具有自发光特性的相变储能木材,将TD与光感应物质混合,得到黑暗环境下自发光的相变储能木材;在TD和脱木素的复合材料表面先喷涂环氧树脂/丙酮溶液,预涂覆后放入改性二氧化硅溶液中进行12h固化,制备得到具有超疏水功能的复合定形相变储能材料.为提高木基定形复合相变储能材料的热导率,将炭化后的木材与TD复合,结果显示炭化木对TD的吸附量达到73.4%,热导率($0.669\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)相对于纯的聚乙二醇($0.241\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)提高了114%,这为木基相变储能提高热导率研究奠定了基础.此外, Ma等^[12]和 Yang等^[13]同样以脱除木素的木基为支撑材料,添加不同的相变材料制备得到形状稳定、热性能良好的复合定形相变储能材料. Montanari等^[14]将聚乙二醇和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以质量分数30%和70%的比例混合,在真空条件下与脱木素的白桦木复合,制备得到1.5 mm厚的透明木基相变储能材料,其不仅具有良好的储热性能,还有较好的透光性能,形态特征如图1所示.综合性能优于玻璃,这对透明木基定形相变材料在建筑节能领域是一个重大突破.

炭气凝胶独特的三维网状结构使其具有密度低、比表面积大、孔隙率高的特点,利用其具有的

高导热和吸附性能,将其应用到复合定形相变材料的制备,可以有效解决相变材料低导热、易泄露的问题. Li和 Samad^[15]以各种瓜(冬瓜、西瓜和南瓜)为碳源,通过水热处理、冷冻干燥及高温碳化等过程得到生物质基炭气凝胶,通过真空浸渍实现石蜡与炭气凝胶的复合,制备得到的定形相变储能材料可吸收96%的光能,电热转换效率达71.4%. Wei等^[16]将多肉植物高温裂解成炭气凝胶,保留了多肉的细胞结构,这些细胞结构使多肉炭气凝胶对石蜡的吸附量高达95%,有效防止了相变材料的泄露.同时,复合材料的光热转换效率(73%)高于纯的石蜡(65%),能实现更高的能量转换.纤维素是一种天然高分子化合物,具有无污染、易于改性和生物相容性的特点,是一种环境友好型材料.因此,以纤维素为原料制备的气凝胶也具有优异的稳定性. Yang等^[17]将具有稳定三维网络结构的纤维素气凝胶与聚乙二醇复合,发现聚乙二醇的-OH与纤维素之间能形成较强的氢键作用,可以有效封装聚乙二醇并防止其泄露.另外,随着石墨烯的发展,衍生的石墨烯基气凝胶具有比表面积大、孔隙发达、热导率和电导率高的特点.将石墨烯基气凝胶用于相变储能领域,可利用其毛细管力将相变材料稳固于三维网络中,不仅可以防止相变材料的泄露,还可提高复合材料的光热转换效率.

除上述多孔材料外,还有多种碳基材料如膨胀石墨、碳纳米管、氧化石墨烯和碳纤维等可用于复合定形相变储能材料的制备,得到的复合材料不仅具有良好的形状稳定性,还有较高的热导

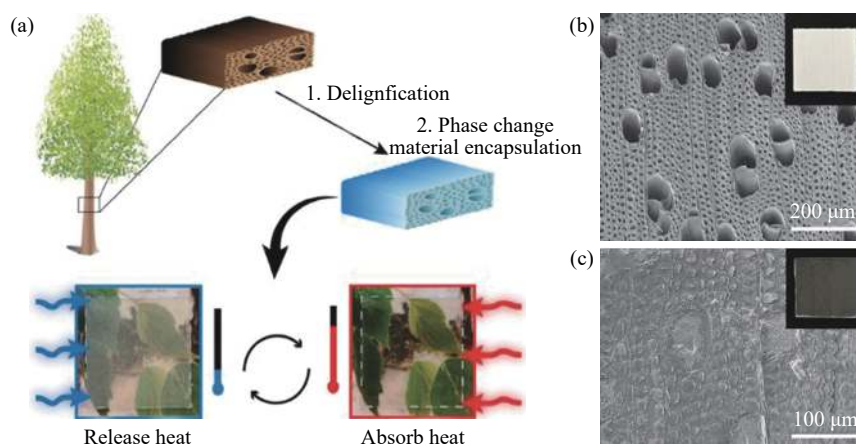


图1 木基复合相变材料的制备及性能表征^[14]. (a)木基复合相变材料的制备热储存示意图; (b)相变材料浸渍前木材的微观结构; (c)相变材料浸渍后木材的微观结构

Fig.1 Preparation and performance of wood-based composite phase-change materials^[14]: (a) schematic representation of the preparation of transparent wood for thermal energy storage; (b) SEM images of microstructure of wood before impregnation with phase-change material; (c) SEM images of microstructure of wood after impregnation with phase-change material

率。除此之外,还有一些新兴的多孔材料如金属有机框架材料、碳量子点、泡沫金属和活性炭等也具有较高的孔隙度,对相变材料有较大的吸附量,进而使得复合定形相变储能材料应用于储能技术的各个领域。

1.2 微胶囊法

微胶囊法起源于20世纪50年代,为解决相变材料的泄漏问题而不断得到发展。微胶囊法利用成膜物质将相变材料包覆其中,形成微小的核-壳结构,粒径一般在5~1000 μm范围内。微胶囊的主要组成部分为芯材和壳材,芯材进行热量交换,壳材可使相变材料与外界隔绝,有效避免有机相变材料发生熔融泄漏^[18]。微胶囊的壳材选择尤为重要,既要考虑相变材料的物理性质及应用要求,又要考虑芯材和壳材的相容性问题。同时,壳材还应有很高的熔点、无毒无污染、良好的化学稳定性和力学强度。微胶囊的储能性能和结构稳定性取决于壳材的选择,根据壳材的化学性质,壳材可分为有机壳、无机壳和有机-无机杂化壳。其制备方法有物理法(喷雾干燥法、包合法、挤压法),化学法(原位聚合法、界面聚合法、悬浮聚合法)和物理化学法(溶胶-凝胶法、相分离法、干燥浴法)。目前常用的方法有原位聚合法、界面聚合法和溶胶-凝胶法^[19]。

微胶囊常见的有机壳材有脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂和聚氨酯等,属于全合成高分子材料,普遍成膜性好、化学性质稳定、能满足微胶囊重复使用的要求,但热稳定性较差^[20-22]。其中,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)因其易于合成、机械

性能强和有良好的透光性而被广泛应用于微胶囊的壳材。Zhang等^[23]采用乳化聚合的方法将十八烷与PMMA制成粒径范围在119~140 nm的微胶囊,且微胶囊的封装率达89.5%,潜热值在197.1~198.5 kJ·kg⁻¹,可应用于储能领域。Wang等^[24]同样以十八烷为芯材,PMMA为壳材,改变芯材与壳材的浓度得到厚度约50 nm的微胶囊,粒径范围为300~500 nm,但封装率(52.9%)明显低于上述的封装率(89.5%)。Wang等^[25]先将热致变色组装在十八烷界面上,之后与PMMA形成包覆,得到的微胶囊具有热致变色和储能双功能。此微胶囊既可用于太阳能技术的热能管理,起到节能的作用,还在热传感器、食品和药物包装、智能纺织物等领域具有潜在应用价值,具有较好的应用前景。无机壳材主要有二氧化硅、二氧化钛和碳酸钙等,与有机壳层相比具有更好的导热性、耐久性、热稳定性和机械强度。其中,二氧化硅具有较高的熔点和较低的热膨胀系数,被广泛用做微胶囊的无机壳层。Zhu等^[26]通过降低水和乙醇的比例,增加溴化十六烷基三甲铵或氨水的含量,微胶囊的壳层可从薄壳的纳米颗粒转为厚壳的纳米矩阵颗粒,十八烷可填充于纳米矩阵颗粒孔隙中。这种纳米矩阵壳为相变材料提供了更多的成核位点,有效减小复合材料的过冷度。Fan等^[27]开发了一种具有新型中空结构的二氧化硅壳层(SA/SiO₂),将改性的聚苯乙烯(PS)包覆在二氧化硅(SiO₂)壳层里,形成的聚苯乙烯和二氧化硅复合材料(PS@SiO₂)经煅烧处理,最后与硬脂酸(SA)复合,其过程如图2所示。然而,这类无机壳材比有机壳材更脆,

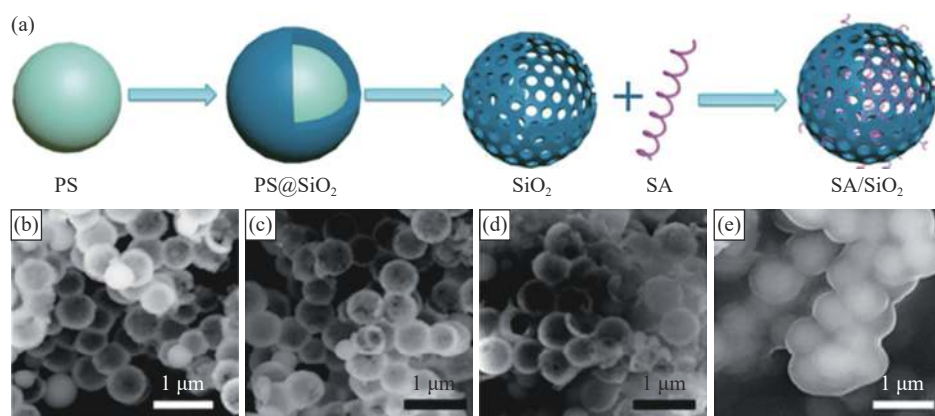


图2 二氧化硅微胶囊的制备及微观形貌^[27]。(a)二氧化硅微胶囊的制备流程示意图;(b)50%质量分数SA的微胶囊形貌;(c)60%质量分数SA的微胶囊形貌;(d)70%质量分数SA的微胶囊形貌;(e)80%质量分数SA的微胶囊形貌

Fig.2 Preparation process and micromorphology of silica microcapsule^[27]. (a) schematic of the synthesis of shape stabilized phase change materials based on stearic acid and mesoporous hollow SiO₂ microspheres; (b) SEM images of SA/SiO₂ with 50% mass fractions of SA; (c) SEM images of SA/SiO₂ with 60% mass fractions of SA; (d) SEM images of SA/SiO₂ with 70% mass fractions of SA; (e) SEM images of SA/SiO₂ with 80% mass fractions of SA

多次重复相变过程中耐久性较差. 因此, 一些研究将有机和无机材料混合, 以获得导热性能好、化学性质稳定的微胶囊. Yin 等^[28]将有机的三聚氰胺树脂和无机的二氧化硅杂化, 以十六醇为芯材制备微胶囊. 获得的微胶囊平均直径为 37.77 μm , 封装率达 74.6%, 相变潜热为 163.67 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. 且二氧化硅的引入增强了聚合物的机械性能, 热稳定性和热导率, 这为发展更多具有优异性能的微胶囊奠定了基础.

1.3 复合纺丝法

复合纺丝法是将相变材料交联或溶于纺丝基体中, 然后通过纺丝技术制成储能纤维. 纳米纤维将相变材料限制于纤维结构中, 保证较高封装效率的同时能有效防止相变材料发生泄漏. 根据纺丝技术的不同, 复合纺丝法可进一步分为静电纺丝、湿法纺丝、干法纺丝和熔融纺丝等方法. 湿法纺丝和干法纺丝都是先将相变材料与纤维基体高聚物溶于纺丝原液中, 随后经纺丝机高压得到初生纤维. 两种方法的区别在于干纺所用原液浓度和黏度较高, 溶剂的脱除方式是靠周围空气进行换热. 这两种方法的设备较为复杂, 成本较高. 而静电纺丝技术可制备表面积较大、尺寸和形态可控的纳米纤维, 近年来已成功利用静电纺丝技术制备出纳米储能纤维. 静电纺丝技术又可分为单轴静电纺、同轴静电纺和多轴静电纺. 其主要原理是相变聚合物原液能在强静电场的作用下从毛细管针头处以液滴的形式被拉长变为圆锥, 圆锥克服表面张力后喷出产生射流现象, 再经溶剂蒸发获得初生纤维. 静电纺丝纺的纳米储能纤维结构紧密, 交联性好. 此特性对相变材料有较好的封装效果, 有效解决了相变材料的泄漏问题. 静电纺丝技术制备的纳米储能纤维可直接投入使

用, 不需额外的包装, 成本效益好, 可广泛应用于生物医学、航空工程和电池等领域.

单轴静电纺丝法将相变材料和成纤聚合物混合纺丝, 从而制备纳米储能纤维. 而同轴静电纺丝是以相变材料为芯材, 聚合物为壳层, 制备得到一种芯-鞘型纳米储能纤维. 用于静电纺丝制备纳米储能纤维的聚合物有二氧化硅、聚氨酯和醋酸纤维素等. Chen 等^[29]将聚乙二醇和醋酸纤维素共混, 采用同轴静电纺丝成功制备出具有芯-鞘型结构的纳米纤维. 纳米纤维呈圆柱状, 表面光滑, 直径随聚乙二醇含量的增加而增大. 经热循环测试后纤维形态未发生变化, 具有较好的热稳定性. Babapoor 等^[30]用尼龙 6(PA6) 和聚乙二醇(PEG)混合得到具有较高焓值($121.86 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)的纳米纤维, 其芯-鞘型结构实现对聚乙二醇的有效封装, 具体制备流程及形貌如图 3 所示. 由于聚乙二醇的存在可调控周围环境温度, 调控效果可通过改变相变材料含量来实现. 为了开发多功能的纳米纤维, Xi 等^[31]将相变材料、发光材料和有机溶剂混合, 利用静电纺丝制备了具有相变和发光性能的新型超细双功能纤维. 此纤维具有更小的纤维直径, 也表现出良好的蓄热性能和发光性能.

2 复合定形相变储能材料的导热强化技术

2.1 提高材料热导率

导热系数的大小决定着相变材料的热传导能力, 而纯的有机相变材料导热系数较小. 为提高相变材料的导热系数, 加快定形相变储能材料的蓄热和散热速率, 如何强化复合材料传热性能成为研究重点. 提高材料热导率一般是将导热系数大的材料加入到纯的相变材料中, 或者将多种不同导热系数的物质混合, 利用相变材料的封装方法

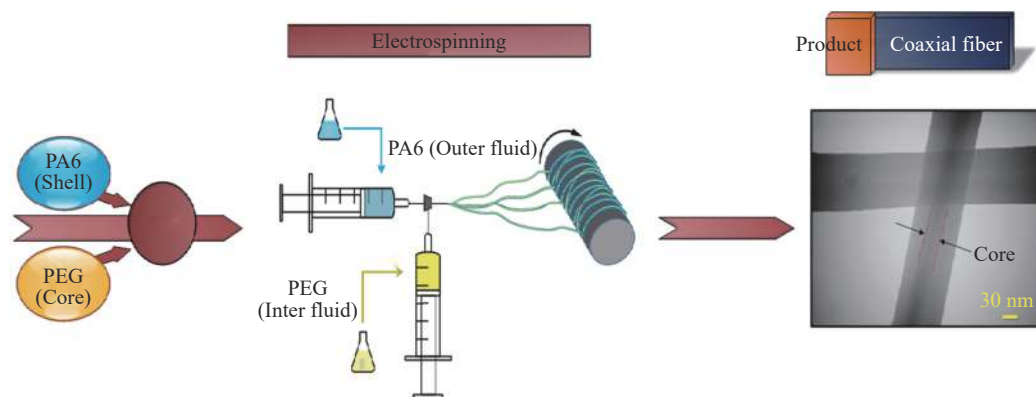


图 3 纳米储能纤维的制备过程^[30]

Fig.3 Schematic illustration of the preparation of nanoscale-fiber energy storage^[30]

可制备得到形状稳定和热导率高的储能材料。目前, 提高材料热导率的材料主要有: 金属材料、碳材料(膨胀石墨、泡沫石墨、碳纳米材料和石墨烯等)和其它高导热无机材料(氮化硼和二氧化硅)。

金属材料自身具有较大的孔隙度和导热系数, 通过金属纳米粒子的引入或以金属材料作为定形支撑材料不仅可以起到封装定形的作用, 还可以极大提高复合材料的热导率。Chen 等^[32]将废弃的枣核碳化后与硝酸铜再经高温还原, 获得具有金属铜负载的生物炭基, 最后用真空浸渍的方法将聚乙二醇和负载铜的生物碳复合, 制备得到的复合材料导热系数($0.630 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)比纯的聚乙二醇($0.280 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)高。Xiao 等^[33]将石蜡分别浸入泡沫铜和泡沫镍中, 泡沫铜和石蜡复合的导热系数($4.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)较纯石蜡($0.305 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)提高了 15 倍, 泡沫镍和石蜡复合的导热系数($1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)较纯石蜡提高了 4 倍。Qian 等^[34]利用真空浸渍的方法, 分别加入质量分数为 8% 的单壁纳米管和 4% 的石墨烯微片与聚乙二醇形成定形相变储能材料。两种复合材料均具有较好的形状稳定性和耐久性, 光热转换效率较高。其中, 碳纳米管和聚乙二醇的复合材料导热系数较纯的聚乙二醇提高了 950%, 较石墨烯提高了 1096%。膨胀石墨导热系数较大, 且拥有丰富的孔隙结构, Ling 等^[35]以石蜡为相变材料, 质量分数为 25% 和 35% 的膨胀石墨为支撑材料, 制备得到的复合相变材料导热系数相对于纯石蜡提高了 60 倍, 且结果也显示出随着膨胀石墨的添加量和密度越大, 复合材料的导热系数也越大。而在质量分数相同的情况下, 即使膨胀石墨的密度最低, 制备的复合材料导热系数也是纯石蜡的 20~60 倍。除此之外, 还有一些具有高导热的新兴材料, 如金属有机框架材料和氮掺杂的多孔碳也可用于提高材料热导率。

2.2 微胶囊封装

微胶囊的壳层可由聚合物或无机材料组成, 而无机材料(二氧化硅、二氧化钛和碳酸钙等)本身具有较高的导热系数, 因此制备得到的微胶囊也具有较高的导热系数。Yu 等^[36]采用自组装的方法制备了以十八烷为核, 碳酸钙(CaCO_3)为壳的相变微胶囊。改变 CaCO_3 的质量可获得不同导热系数的微胶囊, 但纯的十八烷导热系数($0.153 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)远低于碳酸钙复合量最小的微胶囊导热系数($1.264 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。聚合物也普遍用做相变微胶囊的壳层, 但聚合物导热系数较低, 一般通过聚合物改性来增强导热系数。Jiang 等^[37]采用乳液聚合

法制备了石蜡为核、聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸酯壳的相变微胶囊, 并将纳米氧化铝包埋在壳内进行改性。相变微胶囊的导热系数随纳米氧化铝含量的增加而增大, 但过多的纳米氧化铝显著降低复合材料的潜热值。因此, 当纳米氧化铝质量分数为 16% 时微胶囊性能最佳, 导热系数为 $0.3104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 是不含纳米氧化铝的微胶囊的 1.271 倍。

3 复合定形相变储能材料的能量转换机理

相变材料通过相变过程储存和释放大量的潜热, 基于这一特性, 相变材料可用于热管理系统和热储存领域, 具有广阔的应用前景。因此, 国内外学者致力于将其他能量转换介质引入相变材料中, 获得具有太阳能转换与热能存储方面的相变复合材料。近年来, 已开发出具有电热转换、电磁热转换和光热转换的复合相变材料, 但对能量转换机理还未有一个全面的总结, 本文主要总结了光热和电热转换机理。

3.1 光热转换机理

太阳能是一种绿色、可持续和丰富的可再生资源, 而复合定形相变材料可以吸收太阳能, 不断提高太阳能的光热转换效率。其光热转换基本机理是光照射到复合定形相变材料时, 分子会从低轨道(S_0)状态到高轨道(S_1)状态, 使电子从基态跃迁到激发态。之后, 被激发的电子通过非辐射弛豫、能量转移或猝灭等过程把能量释放回基态(图 4(a))。整个过程通过电子跃迁实现热量的吸收和释放, 继而提高太阳能的光热转换效率。其中, 以碳基材料和金属材料为支撑材料制备的复合定形相变储能材料普遍具有吸光性能强、物理性能稳定和热导率高的特点。

碳基材料主要通过电子声子的耦合机制释放热量, Zhou 等^[38]以聚乙二醇为相变材料, 还原氧化石墨烯(RGO)为导热增强相, 聚氨酯为交联剂制备得到具有三维网络交联结构的定形相变储能材料。其结构使复合材料不仅具有良好的形状稳定性, 还具有优异的光热转换效率。由于 RGO 具有较好的吸光性能, 在太阳辐射下, 复合材料的温度迅速升高。此外, 复合材料的光热转换性能与 RGO 的含量成正比, 当 RGO 质量分数为 9.1% 时光热转换率达 78.7%, 具有较高的光热转换效率。Li 等^[39]先利用氯化氢原位固化氧化石墨, 之后依次进行化学还原、超临界干燥和碳化处理, 最终制备得到具有各向异性的石墨烯基气凝胶。石墨烯

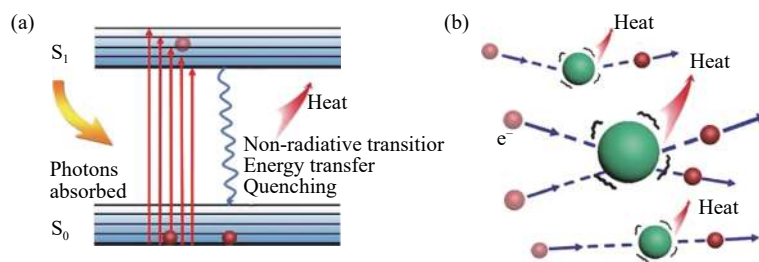


图 4 能量转换机理。(a)光热转换机理示意图;(b)电热转换示意图

Fig.4 Schematic of energy conversion mechanism: (a) photo-thermal conversion phase change materials (PCMs); (b) electric-thermal PCMs

基气凝胶与石蜡经真空浸渍后获得复合相变材料。当用不同强度的模拟太阳光照射复合相变材料时,光照射强度越大,复合材料的温度升高的越快。最终,复合相变材料的最大光热转换效率约为 77%。近期,Zhang 等^[40]制备了一种新型增强光热转换效率的相变复合材料,主要是将银纳米颗粒修饰的石墨烯纳米片与聚乙二醇复合。由于银纳米颗粒的引入,复合相变材料的光热转换效率从 70.9% 增加到 92%,光热转换效率得到显著提高。

3.2 电热转换机理

近年来,基于对相变材料更多功能化的研究,研究者们将具有绝缘性的相变材料与具有导电性的支撑材料结合,实现了电驱动的同时保持相变材料的形状稳定性,使复合相变材料在电子器件等领域均有应用。复合相变材料的电热转换机理是当电流通过导电的相变复合材料时,运动的电子与其它分子或基团发生碰撞,从而产生焦耳热并将其释放,电阻产生的热量被相变材料以潜热的形式储存起来(图 4(b))。用于电阻加热的传统材料有金属或金属合金,现在也可用碳材料(碳纳米管、石墨烯和石墨)替代。

碳纳米管海绵具有三维多孔网络结构,压缩性能和热稳定好,有较强的吸附能力。Aftab 等^[41]制备了一种具有各向异性结构的柔性碳纳米管(CNT)复合相变材料。先用化学气相沉积法合成具有大孔结构的碳纳米管海绵,之后将聚乙二醇浸入 CNT 海绵中。合成的复合相变材料具有良好的形状稳定性、柔性和高导电性。在 2 V 电压下,复合相变材料的电热转换率达 94%,施加 30% 应变后的形状恢复良好,表明复合相变材料具有较好的柔性。Guo 等^[42]将聚乙二醇浸入碳纳米管和氧化石墨烯复合的三维互连网络中,得到的复合相变材料在 6.6 V 下电热转换效率约为 70%,而在较高电压(7.0 V)下,由于对空气的对流热损失,其电热转换效率降低到 63%。工作电压和效率是电-热转换相变材料的两个关键因素。因此,在保持较高的

电热转换效率的同时,降低工作电压以提高其应用安全性是未来研究的重点。

4 复合定形相变储能材料的新兴应用

相变材料在一定温度范围内以潜热的形式吸收和释放热量,可以达到调控周围环境温度的作用。根据相变材料相变温度不同,可以满足特定应用的要求。其中,相变温度在 5~190 °C 范围内常用于热管理系统,相变温度在 18~65 °C 范围内广泛应用于有纺织服装、建筑节能、太阳能光伏、电子设备和电池的热管理系统等领域。此外,高温相变材料用于工业余热回收,低温相变材料用于冰箱和空调的制冷系统等。总之,相变材料应用范围较广,能为人们带来巨大的经济收益。

4.1 建筑节能领域

相变材料可与建筑结构材料(墙壁、地板、屋顶、石膏板和混凝土等)复合制备成相应的复合建筑材料,可以达到自动调控室内温度的效果。使室内温度不受季节的影响,夏季高温时可储存热量,降低室内温度。冬季时利用太阳能释放热量,提升室内温度,从而减少室内温度波动幅度。同时,能够减少制冷和采暖设备的用电量,实现电力的移峰填谷,这对温差较大的地区非常适用。相变材料墙板在建筑中应用广泛,一般放置在建筑围护结构的内侧,用于冷却或加热^[43]。Wang 等^[44]以聚合物为壳材、石蜡为核制备成相变微胶囊型,并将相变微胶囊放入铝蜂窝板中研究 24 h 内相变材料的热能储存情况。结果微胶囊化的墙板在室内环境不管受到强对流还是自然对流时均能有效地储存和释放热量,且在 24 h 强制对流和 24 h 自然对流的室内条件下,有效的热储存时间分别为 4 h 和 4.7 h,有效放热时间分别为 2.8 h 和 3.8 h。也可将相变材料与地板和屋顶复合,起调控温度的作用。Barzin 等^[45]研究了相变材料在地板和墙体节能中的应用,以熔化温度为 28 °C 的石蜡作为相变材料。在实验测试的 5 d 时间里,总节能率和总电费

节约率分别为 18.8% 和 28.7%, 最高节能率为 35%, 对应的电费成本节约率为 44.4%。Silva 等^[46] 夏季时对百叶窗中加入相变材料和不加入相变材料的室内温度进行了对比, 发现有相变材料的环境中最高温度下降了 4 °C, 最低温度上升了 3 °C。谢静超等^[47] 用相变材料填充木塑板制备得到相变木塑复合构件, 之后以相变木塑复合构件为基础制成缩尺实验箱, 对箱内温度进行监测后发现相变木素墙体比普通木塑墙体具有更理想的室温调节能力, 可有效调节夜间室内温度, 是建筑节能领域的理想材料。

4.2 太阳能储存领域

太阳能是一种清洁环保能源, 如果在实际应用中能提高太阳能的利用率, 可以有效缓解能源危机和环境污染的问题。因此, 一些太阳能系统如太阳能热水器、太阳能空气加热器和太阳能炊具得到应用和发展。其中, 太阳能热水器是一种环保节能型设备, 但是传统的太阳能热水器容易受气候的影响, 且夜间热量损失严重, 导致太阳能的利用率较低。添加相变材料可以延长太阳能的使用寿命, 同时可以在一定程度上解决传统太阳能热水器存在的问题。Papadimitratos 等^[48] 将石蜡和赤藓醇混合加入太阳能真空管中, 再将热管浸入混合相变材料中。由于疏散空间良好的隔热性能, 在长时间内可以有效地蓄热储热。太阳能空气加热器能在白天将热量储存起来, 到晚上降温时释放热量。Kabeel 等^[49] 对嵌入石蜡和不嵌石蜡的平板太阳能和 V 型波纹板太阳能空气加热器做了比较, 当空气质流量为 $0.062 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, 有石蜡嵌入到太阳能空气加热器时, 在日落 3.5 h 内, V 型波纹板太阳能空气加热器的出口温度比环境温度高了 1.5 ~ 7.2 °C, 且在 2.5 h 内平板太阳能空气加热器的出口温度比环境温度高了 1 ~ 5.5 °C。嵌入相变材料的太阳能空气加热器日效率总比未加相变材料的太阳能空气加热器要高。刁彦华等^[50] 选用工业石蜡作为蓄热材料, 将其加入蓄热装置中。实验分析了平板微热管阵列在蓄/放热过程的均温性能、蓄热装置内部石蜡温度变化以及蓄热装置的蓄/放热效率, 结果发现平板微热管阵列在蓄/放热过程中性能稳定, 且平均蓄热功率、放热功率较大, 这有利于太阳能的储存和利用。除此之外, 相变储能材料在太阳能系统中还可用于养护植物和温控领域。

4.3 电子设备领域

为了提高大功率电子元件的使用寿命, 延长工作时间, 将定形相变储能材料与电子设备结合

成为普遍趋势。Lopez 等^[51] 用相变微胶囊和聚乙烯复合制成了定形相变储能材料, 用于开发一种移动设备的热管理系统。采用三聚氰胺树脂包封石蜡, 使其在相变过程中不存在渗漏。结果发现随着石蜡含量的增加, 加热器的温度会下降。相变材料能减少内部空气的自然对流和传热的产生, 较厚的相变材料片对手机的热量管理设计更有效。Muratore 等^[52] 开发了一种基于微尺度相变材料的热管理系统, 用于减轻瞬态温度偏差和热负荷。此系统由一种有纹理的硅基体构成, 且在基体中添加熔融温度为 60 °C 的石蜡, 结果这种微型嵌入相变材料的存储系统可以稳定控制电子设备的表面温度, 最终使电子设备的使用寿命延长了 300%。Tomizawa 等^[53] 研究了定形相变材料在手机中的应用。将熔融温度为 32 °C 的石蜡微胶囊相变材料和高导热系数的铜混合, 同时与其他冷却方法相比, 在铜板上粘贴较厚的相变材料对延缓升温速度更有效。也可将定形相变储能材料用于电脑微处理器, 大功率输出电子元件的吸热池和界面传热材料等方面, 可以降低工作温度而延长使用寿命。

4.4 其他领域

除此之外, 定形相变储能材料还可用于纺织领域、军事领域、工业余热回收领域等方面。如在纺织领域, 定形相变储能材料可用于宇航服、床上用品、毛毯和医疗用品等。Wu 等^[54] 用碳化海绵和聚乙二醇复合, 制备得到可电驱动的复合定形相变储能材料。进行了两个对比试验发现复合材料能作为耐磨层起到热缓冲的作用, 有良好的防寒效果。Shen 等^[55] 先制备具有疏水性能的纤维素海绵, 再将其加入水和盐与石蜡的混合溶液中, 经真空浸渍法使混合溶液被海绵充分吸收。纤维素海绵具有很强的吸附性能, 使复合定形相变材料获得较高的潜热值 ($227.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), 还具有良好的循环稳定性。为进一步探究材料的应用范围, 将复合定形相变材料放入外套中, 测试衣服的温度变化。结果显示复合定形相变材料具有持久的热调节性能, 可以使外套温度在 36 °C 以上维持 25 min 以上。在农业领域, 复合定形相变储能材料能实现蔬菜大棚的温度调节, 使蔬菜长期处于适宜生长的温度条件下。在工业领域, 定形相变储能材料能对冶金、水泥的余热进行高效的回收利用, 提高能源的利用率。

5 结论与展望

基于人类面临的不可再生能源减少和可再生

能源利用率低的问题, 相变材料可凭借较高的潜热性能起到控温和储能的作用, 在热能管理的各个方面具有广阔的应用前景. 笔者综述了复合定形相变材料封装定形和强化导热的多种方法, 并解释了能量转换机理及复合定形相变材料在各领域的应用概况. 然而, 相变材料在发展进程中仍存在热导率低, 热稳定性差的问题. 且目前制备的复合定形相变储能材料大多处于研究阶段, 实现复合相变储能材料的实际应用是未来的发展方向. 因此, 今后的研究重点在于:

(1) 进一步优化复合定形材料的封装技术和导热强化技术. 相变材料通过碳基材料、金属材料 and 聚合物可实现定形封装和增强导热的作用, 但其制备周期长且工艺复杂, 成本较高. 因此, 应注重开发成本低、工艺简便、储能密度高、相变温度适宜和绿色可持续的复合相变材料. 在制备过程中, 应考虑材料的整体性能以适用于实际应用.

(2) 开发研究新型复合定形相变储能材料, 实现更多功能化, 拓宽相变材料的应用范围. 现已存在能进行光热、电热、磁热和多种混合模式转换的复合定形相变材料, 此类复合材料不仅可以实现良好的形状稳定性, 还能提高能量转换效率. 但目前对这些多功能化能量转换的相变材料研究较少, 相信不久的将来这些多功能化复合相变材料会成为研究趋势.

参 考 文 献

- [1] Ma L M, Shi D, Pei Q B. Low-carbon transformation of China's energy in 2015—2050: renewable energy development and feasible path. *China Popul Resour Environ*, 2018, 28(2): 8
(马丽梅, 史丹, 裴庆冰. 中国能源低碳转型(2015—2050): 可再生能源发展与可行路径. *中国人口·资源与环境*, 2018, 28(2): 8)
- [2] Kasaeian A, Bahrami L, Pourfayaz F, et al. Experimental studies on the applications of PCMs and nano-PCMs in buildings: a critical review. *Energy Build*, 2017, 154: 96
- [3] Wang X, Fang J H, Wu J, et al. Development of packaging technology for phase change material. *New Chem Mater*, 2019, 47(9): 58
(王鑫, 方建华, 吴江, 等. 相变材料的封装定型技术研究进展. *化工新型材料*, 2019, 47(9): 58)
- [4] Liu H, Wang X D, Wu D Z, et al. Morphology-controlled synthesis of microencapsulated phase change materials with TiO₂ shell for thermal energy harvesting and temperature regulation. *Energy*, 2019, 172: 599
- [5] Li C E, Yu H, Song Y, et al. Novel hybrid microencapsulated phase change materials incorporated wallboard for year-long year energy storage in buildings. *Energy Convers Manage*, 2019, 183: 791
- [6] Zhang T C, Yu H Y, Mao A Q, et al. Research advances in organic phase change materials for technology of thermal enhancement. *Chin J Process Eng*, 2017, 17(1): 201
(张天驰, 俞海云, 冒爱琴, 等. 有机相变储能材料导热增强方法研究进展. *过程工程学报*, 2017, 17(1): 201)
- [7] Wei Y H. *Study on the Structure and Properties of Multifunctional Carbon Aerogels*[Dissertation]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2018
(魏燕红. 多功能碳气凝胶的结构与性能研究[学位论文]. 成都: 四川师范大学, 2018)
- [8] Yang H Y, Wang Y Z, Yu Q Q, et al. Composite phase change materials with good reversible thermochromic ability in delignified wood substrate for thermal energy storage. *Appl Energy*, 2018, 212: 455
- [9] 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. *Energy Convers Manage*, 2019, 200: 112029
- [10] Yang H Y, Wang S Y, Wang X, et al. Wood-based composite phase change materials with self-cleaning superhydrophobic surface for thermal energy storage. *Appl Energy*, 2020, 261: 114481
- [11] Yang H Y, Wang Y Z, Yu Q Q, et al. Low-cost, three-dimension, high thermal conductivity, carbonized wood-based composite phase change materials for thermal energy storage. *Energy*, 2018, 159: 929
- [12] Ma L Y, Wang Q W, Li L P. Delignified wood/capric acid-palmitic acid mixture stable-form phase change material for thermal storage. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2019, 194: 215
- [13] Yang Z W, Deng Y, Li J H. Preparation of porous carbonized woods impregnated with lauric acid as shape-stable composite phase change materials. *Appl Therm Eng*, 2019, 150: 967
- [14] Montanari C, Li Y Y, Chen H, et al. Transparent wood for thermal energy storage and reversible optical transmittance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(22): 20465
- [15] Li Y Q, Samad Y A, Polychronopoulou K, et al. From biomass to high performance solar-thermal and electric-thermal energy conversion and storage materials. *J Mater Chem A*, 2014, 2(21): 7759
- [16] Wei Y H, Li J J, Sun F R, et al. Leakage-proof phase change composites supported by biomass carbon aerogels from succulents. *Green Chem*, 2018, 20(8): 1858
- [17] Yang J, Zhang E W, Li X F, et al. Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage. *Carbon*, 2016, 98: 50
- [18] Shen T W, Lu S F, Xin C, et al. Progress in the research of microcapsule phase-change materials. *China Textile Leader*, 2017(1): 69
(申天伟, 陆少锋, 辛成, 等. 微胶囊相变材料的研究进展. *纺织*

- 导报, 2017(1): 69
- [19] Aftab W, Huang X Y, Wu W H, et al. Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(6): 1392
- [20] Wang J X, Wang J, Huang C X, et al. Preparation and characterization of MWCNTs/stearic acid-octadecyl alcohol@urea formaldehyde resin phase change microencapsules. *Acta Mater Compos Sin*, 2019, 36(3): 730
(王俊霞, 王军, 黄崇杏, 等. 多壁碳纳米管/硬脂酸-十八醇@脲醛树脂微胶囊的制备及表征. *复合材料学报*, 2019, 36(3): 730)
- [21] Lian Q S, Li K, Sayyed A A S, et al. Study on a reliable epoxy-based phase change material: facile preparation, tunable properties, and phase/microphase separation behavior. *J Mater Chem A*, 2017, 5(28): 14562
- [22] Lian Q S, Li Y, Sayyed A A S, et al. Facile strategy in designing epoxy/paraffin multiple phase change materials for thermal energy storage applications. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(3): 3375
- [23] Zhang G H, Bon S A F, Zhao C Y. Synthesis, characterization and thermal properties of novel nanoencapsulated phase change materials for thermal energy storage. *Sol Energy*, 2012, 86(5): 1149
- [24] Wang Y, Wang J P, Nan G H, et al. A novel method for the preparation of narrow-disperse nanoencapsulated phase change materials by phase inversion emulsification and suspension polymerization. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(38): 9307
- [25] Wang H, Luo J, Yang Y Y, et al. Fabrication and characterization of microcapsulated phase change materials with an additional function of thermochromic performance. *Sol Energy*, 2016, 139: 591
- [26] Zhu Y L, Liang S E, Wang H, et al. Morphological control and thermal properties of nanoencapsulated n-octadecane phase change material with organosilica shell materials. *Energy Convers Manage*, 2016, 119: 151
- [27] Fan S, Gao H Y, Dong W J, et al. Shape-stabilized phase change materials based on stearic acid and mesoporous hollow SiO₂ microspheres (SA/SiO₂) for thermal energy storage. *Eur J Inorg Chem*, 2017, 2017(14): 2138
- [28] Yin D Z, Liu H, Ma L, et al. Fabrication and performance of microencapsulated phase change materials with hybrid shell by in situ polymerization in pickering emulsion. *Polym Adv Technol*, 2015, 26(6): 613
- [29] Chen C Z, Zhao Y Y, Liu W M. Electrospun polyethylene glycol/cellulose acetate phase change fibers with core-sheath structure for thermal energy storage. *Renewable Energy*, 2013, 60: 222
- [30] Babapoor A, Karimi G, Golestaneh S I, et al. Coaxial electro-spun PEG/PA6 composite fibers: fabrication and characterization. *Appl Therm Eng*, 2017, 118: 398
- [31] Xi P, Zhao T X, Xia L, et al. Fabrication and characterization of dual-functional ultrafine composite fibers with phase-change energy storage and luminescence properties. *Sci Rep*, 2017, 7: 40390
- [32] Chen Y, Ding H, Gao J K, et al. A novel strategy for enhancing the thermal conductivity of shape-stable phase change materials via carbon-based in situ reduction of metal ions. *J Clean Prod*, 2020, 243: 118627
- [33] Xiao X, Zhang P, Li M. Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material. *Appl Energy*, 2013, 112: 1357
- [34] Qian T T, Zhu S K, Wang H L, et al. Comparative study of single-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets for improving the thermal conductivity and solar-to-light conversion of PEG-infiltrated phase-change material composites. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(2): 2446
- [35] Ling Z Y, Chen J J, Xu T, et al. Thermal conductivity of an organic phase change material/expanded graphite composite across the phase change temperature range and a novel thermal conductivity model. *Energy Convers Manage*, 2015, 102: 202
- [36] Yu S Y, Wang X D, Wu D Z. Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation. *Appl Energy*, 2014, 114: 632
- [37] Jiang X, Luo R L, Peng F F, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of paraffin microcapsules modified with nano-Al₂O₃. *Appl Energy*, 2015, 137: 731
- [38] Zhou Y, Liu X D, Sheng D K, et al. Polyurethane-based solid-solid phase change materials with *in situ* reduced graphene oxide for light-thermal energy conversion and storage. *Chem Eng J*, 2018, 338: 117
- [39] Li G Y, Zhang X T, Wang J, et al. From anisotropic graphene aerogels to electron-and photo-driven phase change composites. *J Mater Chem A*, 2016, 4(43): 17042
- [40] Zhang Y A, Wang J S, Qiu J J, et al. Ag-graphene/PEG composite phase change materials for enhancing solar-thermal energy conversion and storage capacity. *Appl Energy*, 2019, 237: 83
- [41] Aftab W, Mahmood A, Guo W H, et al. Polyurethane-based flexible and conductive phase change composites for energy conversion and storage. *Energy Storage Mater*, 2019, 20: 401
- [42] Guo X F, Liu C, Li N, et al. Electrothermal conversion phase change composites: the case of polyethylene glycol infiltrated graphene oxide/carbon nanotube networks. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(46): 15697
- [43] Tian G H. *Study on Heat Transfer Characteristics and Energy Consumption Influence of Phase Change Energy Storage Building Walls*[Dissertation]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018
(田国华. 相变储能建筑墙体传热特性及能耗影响研究[学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2018)
- [44] Wang S M, Matiašovský P, Mihálka P, et al. Experimental investigation of the daily thermal performance of a mPCM

- honeycomb wallboard. *Energy Build*, 2018, 159: 419
- [45] Barzin R, Chen J J J, Young B R, et al. Application of PCM underfloor heating in combination with PCM wallboards for space heating using price based control system. *Appl Energy*, 2015, 148: 39
- [46] Silva T, Vicente R, Amaral C, et al. Thermal performance of a window shutter containing PCM: numerical validation and experimental analysis. *Appl Energy*, 2016, 179: 64
- [47] Xie J C, Wang W, Liu J P, et al. Experiment and numerical simulation of the thermal performance of phase change wood-plastic envelopes. *J Beijing Univ Technol*, 2014, 40(8): 1174
(谢静超, 王未, 刘加平, 等. 相变木塑围护结构热工性能实验与数值模拟. 北京工业大学学报, 2014, 40(8): 1174)
- [48] Papadimitratos A, Sobhansarbandi S, Pozdin V, et al. Evacuated tube solar collectors integrated with phase change materials. *Sol Energy*, 2016, 129: 10
- [49] Kabeel A E, Khalil A, Shalaby S M, et al. Experimental investigation of thermal performance of flat and v-corrugated plate solar air heaters with and without PCM as thermal energy storage. *Energy Convers Manage*, 2016, 113: 264
- [50] Diao Y H, Wang S, Zhao Y H, et al. Charging/discharging performance of flat micro-heat pipe array thermal storage device. *J Beijing Univ Technol*, 2016, 42(10): 1552
(刁彦华, 汪顺, 赵耀华, 等. 平板微热管阵列相变蓄热装置蓄/放热性能. 北京工业大学学报, 2016, 42(10): 1552)
- [51] Lopez J M, Caceres G, Barrio E P D, et al. Confined melting in deformable porous media: a first attempt to explain the graphite/salt composites behaviour. *Int J Heat Mass Transfer*, 2010, 53(5-6): 1195
- [52] Muratore C, Aouadi S M, Voevodin A A. Embedded phase change material microinclusions for thermal control of surfaces. *Surf Coat Technol*, 2012, 206(23): 4828
- [53] Tomizawa Y, Sasaki K, Kuroda A, et al. Experimental and numerical study on phase change material (PCM) for thermal management of mobile devices. *Appl Therm Eng*, 2016, 98: 320
- [54] Wu W H, Huang X Y, Li K, et al. A functional form-stable phase change composite with high efficiency electro-to-thermal energy conversion. *Appl Energy*, 2017, 190: 474
- [55] Shen C F, Li X, Yang G Q, et al. Shape-stabilized hydrated salt/paraffin composite phase change materials for advanced thermal energy storage and management. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123958