

文章编号: 1671-6612 (2020) 01-091-13

相变储能材料的研究与应用进展

王文楷^{1,2} 董震² 赖艳华^{1,2} 吕明新^{1,2}

(1.山东大学能源与动力工程学院 济南 250061;

2.山东大学苏州研究院 苏州 215123)

【摘要】 随着能源总量的减少, 再加之人们对能源需求的逐渐增大, 如何更高效、更合理地利用能量成为了各界学者研究的热点问题。在这种形势下, 相变储能作为一种能有效利用能源进而提高能量利用率的技术手段受到越来越多人的关注。其中相变储能材料是相变储能技术的核心研究内容。由于自身蓄、放能量的灵活性和高效性, 相变储能材料在各个领域得到越来越广泛的应用。总结了各类相变材料的优缺点和适用范围, 总结了近年来相变材料的研究进展情况, 又对无机、有机和复合相变材料的特点及应用做了全面的概述, 并指出了相变材料目前存在的问题以及解决方法, 最后对相变材料的未来发展方向进行了展望与探讨。

【关键词】 相变储能材料; 复合相变材料; 建筑节能; 微胶囊相变材料
中图分类号 TK02 文献标识码 A

The Research and Application Progress of Phase Change Energy Storage Materials

Wang Wenkai^{1,2} Dong Zhen² Lai Yanhua^{1,2} Lv Mingxin^{1,2}

(1.School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan, 250061;

2. Suzhou Institute of Shandong University, Suzhou, 215123)

【Abstract】 With the reduction of total energy sources and the increasing demand for energy, how to use energy more efficiently and rationally has become a hot issue for scholars. In this situation, phase change energy storage has attracted more and more attention as a technical means to effectively use energy and improve energy utilization. And phase change energy storage materials are the core research content of phase change energy storage technology. Due to the flexibility and high efficiency of charging/discharging energy, phase change energy storage materials are more and more widely used in various fields. This paper summarizes the advantages and disadvantages of various phase change materials and their application scope, summarizes the research progress of phase change materials in recent years, and gives a comprehensive overview of the characteristics and applications of inorganic, organic and composite phase change materials. The existing problems and solutions of phase change materials are pointed out. Finally, the future development direction of phase change materials is prospected and discussed.

【Keywords】 Phase change energy storage material; composite phase change material; building energy saving; microcapsule phase change material

基金项目: 苏州市重点产业技术创新-前瞻性应用研究项目 (NO.SYG201834)

作者简介: 王文楷 (1995-), 男, 硕士研究生, E-mail: oscar11dreamer@163.com

通讯作者: 赖艳华 (1971-), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: laiyh@sdu.edu.cn

收稿日期: 2019-05-09

0 引言

随着能源总量的减少和人们对能源需求的逐渐增大,如何高效合理地利用各种能量成为了各界学者及相关人士研究的热点问题。蓄热技术尤其是相变蓄热技术,作为一种有效利用能源从而提高能量利用率的方法受到越来越多人的关注。相变蓄热材料是指在物质相变过程中,与外界环境进行热交换并且可以对热量进行储存或释放的材料,因其蓄热密度大,蓄热容量大,成本低,较稳定以及较易获取等优点,广泛应用于建筑领域,航空航天,工业废热回收,太阳能采暖等领域^[1]。

1 相变蓄热材料的基本介绍

1.1 蓄热材料的分类及特点

目前常用的三种储能机制主要是:显热蓄热,相变蓄热,化学蓄热。蓄热材料的分类如图 1 所示。

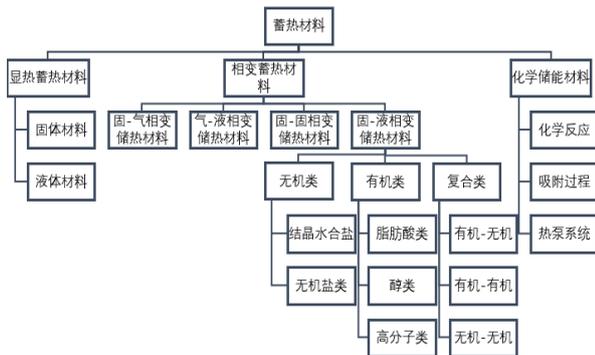


图 1 蓄热材料的分类

Fig.1 Classification of heat storage materials

显热蓄热是利用物质本身温度的变化来进行热量的储存和释放的方式。显热蓄热材料虽然成本较低,便于获取,但蓄热密度小、效率低等缺点制约了显热蓄热的发展。化学反应储热主要是通过可逆化学反应的反应热来进行蓄热,蓄热密度高、易于长期储存,过程中产生极少的能量损耗,但操作复杂,在实际应用时可能出现气体对材料的腐蚀问题。不同于上述两种蓄热手段,相变蓄热又称潜热蓄热,是利用储能材料发生相变时吸收或释放热量来达到热量的储存和释放^[2,3]。相变储能材料的储存和释放能量的过程由熔点和环境温度决定:当温度升高到材料的熔点时,材料从固态变为液态,熔化过程是吸热过程,此时材料吸收热量,周边环境

中的一部分热量得以储存到相变材料中,即 PCM 的蓄能过程。当周边环境的温度下降到熔点时,此时需要材料释放出热量,材料将从液态变为固态,凝固过程为放热过程,即 PCM 的放能过程。相变蓄热具有蓄热密度大,体积变化小的优点,因此在现阶段的研究中被广泛应用于蓄热领域热点问题的解决中。

1.2 相变储能材料的类别

依据物质的相变温度分,相变储能材料可以分为三类:低温相变材料 (<100°C),中温相变材料 (100°C~450°C),高温相变材料 (450°C 以上)。依据材料成分,相变材料可以分为三类,分别是无机相变材料,有机相变材料,复合相变材料。本文重点关注无机、有机和复合储能材料的发展情况。

1.2.1 无机相变材料

无机相变材料主要有一些硫酸盐,氯化盐,硝酸盐,磷酸盐,其中常见的有如下几种:芒硝 (Na₂SO₄·10H₂O),六水氯化钙 (CaCl₂·6H₂O),六水氯化镁 (MgCl₂·6H₂O) 和十二水磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄·12H₂O)。表 1 中列出了几种常用无机水合盐相变材料的特性。无机水合盐相变材料的优点是溶解热大,热导率高,成本低廉,相变体积变化小。在太阳能利用,建筑材料,通信领域,工业余热废热回收方面应用广泛^[4]。

表 1 几种无机水合盐相变材料的热物性比较

Table 1 Comparison of thermophysical properties of several inorganic hydrated salt phase change materials

水合盐	相变温度 /°C	相变潜热 / (J/g)	类型	热导率 W/(m·K)	
				固相	液相
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32	254	低温储热材料	0.56	0.45
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	191	低温储热材料	1.09	0.53
MgCl ₂ ·6H ₂ O	110	160	中温储热材料	0.70	0.58
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	36	265	低温储热材料	0.51	0.48

1.2.2 有机相变材料

虽然无机相变材料的导热率大,但存在过冷以及相分离这两个缺陷,部分无机相变材料还具有一

定的腐蚀性。而有机相变材料无过冷和相分离现象的发生,且相变温度的范围比较广,因此也成为常见的选择,大多应用于建筑节能,服饰,航空航天领域中。有机相变材料从成分构成来看,可分为三种:有机固-液相变材料、有机固-固相变材料、有机复合相变材料。下面介绍了三类有机相变材料的特点及研究现状。

(1) 有机固-液相变储能材料

有机固-液相变材料有脂肪酸类,脂肪烃类,醇类等。常用的几种有机物的参数已列于表 2。此类相变材料的优点是成型好,没有过冷和相分离,使用寿命长^[5]。但由于材料中液体的存在,在材料相变过程中,可能会发生液体的泄露,因此需要对其采用封装技术,导致了成本的增加。液体泄露是固-液相变材料普遍存在的问题。目前,应用较多的有机固-液相变材料是脂肪酸类和醇类。Yan 和 Liu 等^[6]准备了四种不同种类的脂肪酸二元混合物,并以聚乙烯为支撑材料,制备出添加了不同比例的脂肪酸混合物的定型相变材料,并利用差示扫描法研究了材料相变温度和相变潜热的大小及相变材料的稳定性。结果表明,随着材料中脂肪酸混合物含量的增加,材料的相变温度和相变潜热值得大小都变大。此外,当脂肪酸混合物的比例为 70%时,材料既不发生泄漏又具有良好的蓄热性能。He 等^[7]制备出了一种新型的多元脂肪酸/污泥陶粒复合相变材料,并对材料的热性质进行了分析。结果显示,复合相变材料的相变温度约为 26.6°C,相变潜热值约为 47.1J/g,且经过热测试可以得出材料具有良好的热稳定性。模拟结果表明此材料用于建筑物中可以减小室内温度波动从而提高热舒适度。Atul Sharma 和 A Shukla^[8]基于脂肪酸的二元混合物做了热循环试验。选取了不同种类不同比例的脂肪酸混合在一起制成相变材料,采用差示扫描量热法(DSC)测量熔融温度和熔化潜热。DSC 结果表明,熔化温度的变化很小,熔化潜热的变化为-35%至 25%,热循环测试结果显示这些材料具有良好的热稳定性。

表 2 几种有机相变材料的热物性比较

Table 2 Comparison of thermal properties of several organic phase change materials

有机物	相变温度(°C)	相变潜热 (J/g)	热导率 W/(m·K)
-----	----------	---------------	----------------

硬脂酸	54~56	186.5	0.18
软脂酸	61	203.4	0.16
肉豆蔻酸	51.5	204.5	0.26
月桂酸	41~43	211.6	1.60
正十八烷	28.2	243.5	—

(2) 有机固-固相变储能材料

有机固-固相变储能材料主要包括多元醇类,高分子类。有机固-固相变材料不会出现液体泄露的问题,此外还具有相变过程中体积变化小的特点。赵盼盼^[9]为了研究固-固复合相变材料的性能,选取研究对象为多元醇类相变材料季戊四醇与石墨或纳米颗粒复合制备出的复合相变材料,对其进行热物性及稳定性测试。结果表明,添加剂(石墨和纳米颗粒)的加入提高了材料的蓄热性能,热循环测试结果表明了材料具有良好的热稳定性。

由于多元醇的导热系数较低,常常需要与其他材料复合得到复合相变材料,王小伍和黄玮^[10]将铜纤维插入到多元醇中制得复合相变材料,并进行了模拟来探究此种复合相变材料的性能。模拟结果表明,加入铜纤维的多元醇材料性能明显得到提升。

(3) 有机复合相变储能材料

有机复合相变储能材料大多数由两种或两种以上的物质构成,即工作物质和载体物质。工作物质常常是相变材料,载体物质保持相变材料不流动,两种不同性质的物质复合可以有效解决液体相变材料存在泄露的问题,同时增大了复合相变材料的导热率。开发寻找出性能优良的有机复合相变材料成为学者日益关注的问题。其中,多孔碳材料、碳纤维和碳纳米材料应用广泛,可以改善有机复合相变材料的性能。朱教群^[11]等探究了碳材料在复合相变材料中的应用。碳材料主要作为填料或基体,参与有机相变材料的复合,制备出导热性能优异的材料。碳材料的参与不仅能够提升材料的热性能,还能对材料进行封装优化解决泄露问题。Yu 和 Jeong^[12]等探究了导热性增强的生物基相变材料/碳纳米复合材料的性能,发现随着碳纳米材料负荷量的增加,复合材料的导热系数显著增加。

1.2.3 复合相变材料

复合相变材料作为由多种具有优良特性的单一材料组成的材料,应用范围极其广泛,优势相较于单一相变材料显著。复合相变材料主要分为三种:有机-有机复合材料、有机-无机复合材料、无机-

无机复合材料。目前有关复合材料的制备仍是主要的研究方向。

为了得到性能更好、适用性更广的有机类相变材料,使用多种具有不同性质的有机物通过一定的复合方法,配制出有机-无机复合相变材料。膨胀石墨作为常见的载体基质,添加之后可以改善复合材料的热性能。Liu 和 Yuan 等^[13]制备出了月桂酸-肉豆蔻酸-硬脂酸/膨胀石墨新型复合相变材料。经过热力性能测试,可以得出此种复合材料的相变温度为 29°C 左右,相变潜热值大约在 137J/g,比不添加膨胀石墨为基体的相变材料热性能要好,且在 1000 次热循环后具有良好的热稳定性,适用于热能的储存。

无机-无机复合相变材料主要是无机盐类复合材料。无机盐类相变材料的储放原理是:环境温度高时脱去结合水吸收热量,环境温度低时合并水分释放热量。赵有璟等^[14]将氯化钙结晶和氯化镁结晶按比例混合制备,得到了复合 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 材料,通过实验验证了这种材料的过冷度较之单一的无机水合盐相变材料要小,而且不易出现相分离现象。因此将两种或多种无机盐材料混合后形成复合材料能够提升材料的性能。Zheng 等^[15]通过共融的手段制备出了一种无机复合相变材料 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O-KAl}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$,研究发现最佳配比为 2:8,此时相变温度为 72.7°C,潜热为 819.93J/g,适用于低温储能。

此外,还有利用金属化合物充当基体形成金属类复合材料的研究,陈娇等^[16]采用真空浸渍法,利用了多孔 Al_2O_3 的毛细吸附作用,制备了以 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为相变材料,以多孔 Al_2O_3 为基体的复合相变材料,并向其中加入硼砂作为成核剂。结果表明, $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /多孔 Al_2O_3 复合材料具有良好的蓄热性能。

有机-无机复合材料克服了单一相变材料的缺陷,既具有良好的热性能,又不易发生泄漏,因此应用最为广泛。复合相变材料的原理是利用无机材料的优良热性能弥补有机材料导热不足的缺点,两者取长补短,共同提升复合相变材料的性能^[17]。

在相变材料中加入硅藻土和活性炭充当无机填料可以有效改善泄露稳定问题。有学者制备出聚乙二醇/硅藻土复合相变储能材料,有效的解决了相变材料的泄露问题和导热系数低的问题,证实此

复合相变材料具有良好的热稳定性和热物性^[18]。Nicholas 等^[19]人用棕榈仁壳当做前体制备活性炭,制备过程中用 H_3PO_4 当活化剂。在 500°C 下用 20% 的 H_3PO_4 进行优化,得到的活性炭表面积为 1169 m^2/g 。随后将正十八烷封装到前体及活性炭中形成复合相变材料。此种材料具有良好的热稳定性,500 次熔化和冷冻循环之后仍具有良好的性能。

典型的无机导热材料有膨胀石墨和石墨烯,石墨烯是一种二维碳纳米材料,导热系数为 5300W/(m·K),将其与有机相变材料复合能够提高导热系数。郭美茹等^[20]向石蜡中添加适量的石墨烯形成复合材料,并测定复合材料的相变温度及相变潜热等参数,研究复合材料的性能。结果表明,与纯石蜡相比,复合材料的导热率明显提高。当加入石墨烯的质量分数升高时,复合材料的热导率进一步增大。此外,一些纳米金属和纳米颗粒也可以作为增强导热的基体。Ali Akbar Ranjbar 等^[21]对纳米增强相变材料进行了研究。模拟结果表明,悬浮的纳米颗粒显著提高了传热速率,且传热速率随着纳米颗粒体积分数的增加而增加。Xu 和 He 等^[22]采用了混合烧结法制备了一种新型的用于高温储能的相变材料,由 Al 和 Al_2O_3 两种成分组成,并测量材料的热物性。结果表明,当 Al 的质量分数为 60% 时,复合材料的潜热值为 194.2J/g,热导率为 2.15W/(m·K),有较好的热性能。Yu 等^[23]在研究中也证实了向材料中添加纳米颗粒可以提高材料的热导率。

泡沫金属由于自身的比表面积大,刚度强度大,导热率高,也常作为载体基质与有机相变材料复合。Jiang 和 Ma 等^[24]将石蜡和硬脂酸分别浸渍到泡沫 Al 中形成复合相变材料,石蜡/泡沫 Al 的相变温度范围为 33~70°C,潜热值为 72.9kJ/kg,硬脂酸/泡沫 Al 的相变温度范围和潜热值分别是 54.7~70.6°C,66.7kJ/kg。盛强等^[25]制备了一种结晶水合盐/泡沫金属复合相变材料, $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为相变材料,泡沫铜为载体基质,DSC 结果表明,八水氢氧化钡热性能稳定,相变温度和相变潜热不随实验次数的增加而发生变化,且泡沫铜的添加减小了材料的过冷度。

2 相变储能材料发展与应用现状

现阶段,对相变储能材料的研究主要集中在如

何制备出性能更好的复合相变材料、将相变材料与建筑领域结合应用实现节能、如何更高效的对材料进行封装处理三个方面。

2.1 复合相变材料的制备

由于复合相变材料既具备无机相变材料导热系数大的优点,又具备有机相变材料不易发生过冷和相分离的特质,因此研发制备出更高效的复合相变材料成为了近年来的热点问题。制备复合相变材料主要有以下几种方法:溶胶凝胶法,浸渍法,物理共混法,熔融混合法,微胶囊法,多孔吸附法,高分子复合共聚法,相分离法^[17,26,27]。

Huang 和 Lu 等^[28]利用熔融混合法制备出了一系列十四烷醇(TD)和脂肪酸共晶混合物相变材料,将十四烷醇和葵酸(CA)、月桂酸(LA)、肉豆蔻酸(MA)分别按比例混合制备出三种复合相变材料,并研究他们的性能。结果显示,经过 1000 次的热循环试验,三种材料都具有良好的热稳定性,且相变温度合适相变潜热较大适用于建筑领域 Ma 和 Wang 等^[29]先制备出硬脂酸(SA)与乙酰苯胺(AA)的二元共晶混合物,而后在膨胀石墨中浸渍共晶混合物得到复合材料,其中膨胀石墨起到增强导热的作用。测试此种材料的热性能的结果显示,材料的相变温度为 67.16°C,相变潜热为 176.14J/g,具有良好的性能。Aludin 和 Akmal^[30]将石蜡和聚己内酯(PCL)混合得到的混合物溶解在氯仿中得到复合材料,然后用乙醇溶液沉淀纯化。可以观察到,复合后的材料与纯石蜡材料相比,泄漏程度得到缓解,且当石蜡与 PCL 比例为 4:6 时,相变过程中几乎不发生泄漏。此时 DSC 结果显示,相变温度为 65.2°C,相变潜热为 81.4J/g。Kong 等^[31]选用月桂酸(LA)为相变材料,聚氨酯为支撑材料,制备出复合相变材料,并通过差示扫描量热法等一系列方法对材料的性能进行测试及分析。DSC 结果显示,材料的相变温度范围为 26~38°C,相变潜热大小为 90~131J/g,且具有较小的过冷度,是一种性能良好的复合材料。还有学者使用真空浸渍法制备出石蜡/膨胀黏土复合相变材料,DSC 测试结果表明,此种材料相变温度为 28°C,潜热大小为 124.1J/g^[32]。

2.2 相变材料在建筑领域中的应用

近年来,相变材料与建筑围护结构的结合应用越来越频繁,将相变材料用于建筑当中的最大优势

是可以利用相变材料能够灵活蓄放热量的特点,增大建筑物热惯性,降低室内温度波动,提高热舒适度,进而实现节能。有过研究证实使用相变材料对热舒适性的提高有积极影响,在一个房屋上安装了相变材料之后,每年的过热时长从 400 小时缩减到 200 小时,过热时长的缩短能够提升居住舒适度^[33]。

首先,关于相变材料与建筑结合应用的问题,各国学者做了一系列仿真模拟实验,进行了理论分析。魏繁荣,林湘宁等^[34]设计出了相变储能墙体结构的模型,并模拟了在不同天气条件下结构的运行情况,发现了相变模型能降低电耗、能耗。除了墙体之外,冷却天花板上嵌有相变材料的模型也被提出,记录通过两种冷却天花板中(相变天花板,普通混凝土板)的平均热通量和能量储存率的数值,得出结论:由于相变材料的加入,相变天花板的冷却效果比普通的混凝土天花板要好^[35]。V Yu Borodulin 和 M I Nizovtsev^[36]基于一个简单的焓模型对添加了相变材料的保温墙做了数值计算模拟,研究其热惯性的变化。结果表明,相变材料的添加可以增加建筑围护结构的蓄热能力,还可以控制壁面上的热流。Bogdan M Diaconu 和 Mihai Cruceru^[37]提出了一种采用相变材料的新型复合墙系统,墙板外层填充有不同的相变材料,中间部分采用普通的隔热材料,如图 2 所示。模拟实验结果表明,此种墙系统可以有效的降低冷却或加热负荷的峰值。

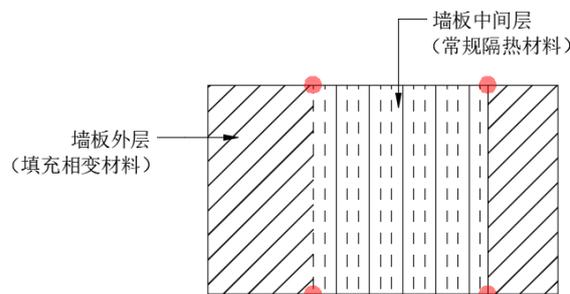


图 2 相变材料填充的墙体结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of wall structure filled with phase change material

还需注意的一点是住宅建筑中设计相变材料模型时需要特别注意相变材料属性和材料放入建筑围护结构的位置,这些因素对相变材料模型的热性能有着重要影响^[38]。Xing 等^[39]研究了填充到墙体中的相变材料层的最佳位置。结果表明,随着相

变材料层厚度的增加、材料相变温度和相变潜热值的增加,最佳位置越来越靠近外壁面;与此同时,内壁面温度越来越高时,最佳位置会向内壁面靠近。此外,Zhang 等^[40]提出了能源和质量效率(EME),将其作为评估相变材料板的指标,并研究了相变材料层的厚度对板性能的影响。结果表明,EME 随着相变材料层厚度的增大先变大再变小,EME 达到峰值时的相变材料层厚度即为最佳的相变材料层厚度,实验测得了中国五座城市的建筑的最佳相变材料层厚度及对应的峰值 EME,如表 3 所示。

表 3 中国五座城市建筑的最佳相变材料层与 EME 峰值
Table 3 The best phase change material layer thickness and EME peak in five urban buildings in China

	沈阳	郑州	长沙	昆明	广州
最佳厚度 (mm)	6.2	4.4	3.6	4.2	2.3
EME (%)	98.2	96.4	97.1	98.1	89.0

在有足够多的模型成果和仿真模拟结果的支持下,国内外学者着手进行实物实验。相变墙和相变天花板是研究最多的两个相变材料用于建筑中的情况。Chwieduk DA^[41]研究了高纬度国家采用相变材料的外墙结构的动力学,用相变墙替换普通的混凝土墙板。结果表明,为了使相变墙完全发挥性能,须在外侧敷设一层隔热层。Ling 和 Chen 等^[42]探究了含有相变材料的主动-被动式三重墙体系统的主动蓄热性能,通过实验发现此种新系统的中间层蓄热能力得到提升,并指出影响这种系统主动蓄热性能的因素包括空气隧道间隙、热空气流动方向、供气温度和速度,且实验结果显示,最佳运行条件是空气隧道间隙为 0.4m,隧道内部加热空气向下流动,供气风速为 0.26m/s,供气风温为 60°C。Kaushik Biswas 和 Ramin Abhari^[43]针对相变材料成本过高的问题,制备出了一种由天然存在的脂肪酸/甘油酯制成的新型相变材料,并且捕集到高密度聚乙烯(HDPE)颗粒中,研究其应用于建筑围护结构中的性能。将 PCM-HDPE 与纤维素绝缘材料混合,并与仅填充有纤维素绝缘材料的墙体形成对比实验。实验结果表明,PCM-纤维素绝缘材料可以减少空调的电力消耗。Kong 等^[44]通过真空吸附法,将石蜡与膨胀珍珠岩结合制备出一种新型复合相变材料颗粒,再通过模压法用颗粒制造出用于建筑领域的蓄热板。两者最佳配比为石蜡 52.5%,膨胀珍珠岩 47.5%,这种比例下材料不发生泄漏,性

能良好。经过 DSC 测试,材料的相变温度为 21.6°C,潜热值为 56.3J/g。蓄热板在经过 100 次热循环试验后仍具有高蓄热能力,可以应用于建筑节能。

N A Yahaya 和 H Ahmad^[45]研究了装有相变材料的石膏板作为天花板在建筑节能方面的应用效果,测定室内空气温度的数值。此外还将普通天花板和相变材料天花板做了对比,结果表明,使用这种内嵌相变材料的天花板可以有效降低冷却系统的能耗。Esam M Alawadhi 和 Hashem J Alqallaf^[46]选取模型为有垂直锥形孔的混凝土板,并向孔中添加相变材料正二十烷进行研究,模型如图 3 所示。实验结果表明,使用相变材料的屋顶比不用相变材料的屋顶的热通量要低 40%左右,且在填充孔形状从圆柱形变为圆锥形的过程中,通过屋顶的热通量逐渐减小。Kos'ny 等^[47]为了减少屋顶产生的热负荷,采用了包含相变材料散热器的屋顶组件。在冬季,这种实验屋顶存储白天吸收的太阳能热量,并在夜间释放;在夏季,这种实验屋顶可以起到散热器的作用,减少屋顶所产生的热量。实验结果显示,与沥青瓦的屋顶进行比较,这种含有 PCM 散热器的屋顶装置可以减少 30%的加热负荷和 50%的冷却负荷。

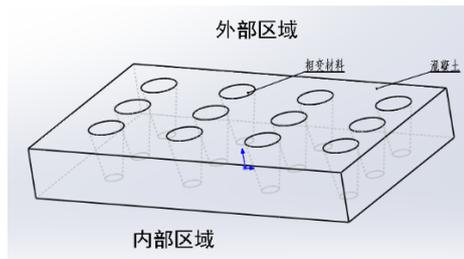


图 3 填充相变材料的垂直锥形孔混凝土板结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of vertical tapered hole concrete slab filled with phase change materials

为了更好的看出相变材料对建筑能耗的影响,A Castell 等^[48]构建了多个隔间并在内部放置了热泵以测定房屋能耗。结果表明,在设定了隔间温度的条件下,使用相变材料的隔间的能耗要比普通隔间低 15%,证实了加入相变材料可以有效降低房间的能耗,且有相变材料的室内温度峰值更低,温度波动更小,热舒适度得到提升。经过多种研究,可以得出配备有相变地板,相变墙或相变天花板的房间室内最低温度升高,最高温度下降,温度波动减

小, 降低了房间的能耗, 有更好的热舒适性^[49,50]。

此外, 相变材料还可以用于供暖系统中, 有研究对相变墙板和普通墙板在供暖系统中的性能进行了分析和对比, 结果表明, 相变墙板由于具有蓄热的能力, 在供暖系统停止运行之后仍可以进行供暖, 因此热性能更好^[51]。牛润萍和徐小龙^[52]研究了使用相变蓄热地板和干式地理管地板进行供暖的两种系统。结果表明, 铺设相变地板的房间的室内最低温度要比普通房间高, 且房间的温度波动较小, 因此房间舒适度更高, 且相变地板还可以降低能耗, 实现节能。

总结近些年所做的相变材料与建筑结合应用的研究, 可以看出, 用于建筑围护结构中的相变材料大多具备以下特点: 适合的相变温度; 较大的相变潜热值; 无过冷和相分离现象; 稳定性好。

2.3 相变材料的微胶囊处理

为了防止相变材料中的液相物质发生泄漏, 需要对相变材料进行封装, 现阶段主要的封装方式是将相变材料微胶囊化, 处理过后的 PCM 具有良好的热物性, 比表面积大, 蓄热效率高, 且不易出现泄漏、相分离等现象。

Liu, Tzeng 等^[53]研制出了包裹有聚醋酸乙烯 (PVA) 和微胶囊相变材料的墙砖, 并通过实验检验了此种墙砖的热性能。实验的主要参数是通过热壁的热通量和冷壁的热对流条件。结果表明, 此种墙砖适于用作外墙以提高性能, 且使用此种墙砖比其他的类似建筑材料 (砂浆, 微胶囊砂浆) 产生的室内热通量更低。Leang 等^[54]研究了两种复合 Trombe 太阳能墙, 一种填充有混凝土, 一种填充有微胶囊相变材料的砂浆, 比较两种太阳能墙的性能。结果表明, 微胶囊相变太阳能墙的储能能力更强。Yeliz Konuklu 等^[55]将辛酸用不同的壁材进行微胶囊化处理, 制备出不同的相变材料微胶囊。傅里叶变换红外光谱测定结果表明: 脲醛树脂是辛酸的最佳壁材, 且微胶囊化辛酸材料的熔化和冷冻的潜热分别为 93.9J/g 和 106.1J/g。Zhou 等^[56]将微胶囊相变材料与铝制蜂窝板结合形成用于建筑屋顶的模块, 通过测量模块的热通量和温度变化来研究模块的性能。结果表明, 在采用日间加热夜间自然对流的天气状态下, 模块在夜间既能有效的释放日间储存的太阳能, 又能及时回到初始状态以便白天继续吸收光照。Silakhori 等^[57]使用原位聚合合法制备

出微胶囊化的石蜡/聚苯胺复合材料, 通过热循环试验研究材料的热稳定性。结果表明, 微胶囊化的石蜡经过 1000 次热循环后, 熔化温度和熔化潜热几乎不变, 稳定性极强, 适合用于热能储存。Zheng 等^[58]还测试了几种不同的相变材料和微胶囊处理之后的相变材料用于冷藏/运输系统中的性能, 发现微胶囊化相变材料的性能更优。Han 等^[59]将相变微胶囊与涂料按照 1:1 的比例混合形成微胶囊涂料, 并在两个相同的房间上分别涂抹微胶囊涂料和常规涂料, 发现微胶囊涂层的房间温度波动要小于常规涂层的房间, 由此可见, 微胶囊涂层可以提高房间的热舒适性。

微胶囊相变材料还常常被掺入到混凝土或砂浆当中进行优化。Zhang 等^[60]就对包含有微胶囊化相变材料的水泥浆进行了研究, Cao 等^[61]也将微胶囊化相变材料混合到水泥混凝土中, 来得到储能容量更高的混凝土。从研究结果中可以看出, 加入相变材料后, 混凝土的抗压强度会降低, 但仍可以满足要求, 且导热性降低, 热能储存的容量增大, 混凝土材料的节能效果良好。因此微胶囊化相变材料能够应用于混凝土中。Cui 和 Liao 等^[62]还用微胶囊相变材料来硬化水泥浆体, 并研究了硬化水泥浆的热性能和机械性能。结果表明, 硬化后的水泥浆储能能力提高了近 4 倍。

除了相变微胶囊, 纳米相变胶囊近些年也逐渐得到重视。相对于微胶囊来说, 纳米胶囊的尺寸更小, 常应用于微通道或者具有更小尺寸的设备中。纳米相变胶囊不仅能够增大材料的导热系数, 还可以降低过冷度的大小, 提升材料的传热性能^[63]。

2.4 相变材料的其他应用

除了应用于建筑领域中实现节能之外, 相变材料还应用于换热和冷却设备当中。有研究表明, 带有相变材料的此类装置的换热效果要比没有相变材料的同种装置要好^[64], 且采用相变蓄热方式可以降低冷却应用装置的能耗^[65,66]。Wang 和 Tong 等^[67]提出了一种利用复合定型材料聚乙二醇/膨胀石墨/二氧化硅的换热器。经过模拟实验发现, 增加工作流体的入口速度和进入温度可以缩短储热时间。入口速度的增加可以提高传热系数, 入口温度的增加可以提高蓄热效率。Krishna Kumar Gupta 和 M Ramachandran^[68]以不同比例混合的乙二醇和水作为相变材料, 研究系统发生动力故障期间冷却保持

的效果。结果表明,使用 100%的乙二醇相变材料的冷却装置的冷却保持率要远远低于使用 1:1 混合的乙二醇/水相变材料的装置,因此得出在相变材料中添加水能增强冷藏装置的冷却保持。另外由于相变材料的使用可以减小温度波动,因此也可将相变材料应用到冰箱冷藏室中^[69],延迟冷藏室内部温度变化,有利于食品的保鲜。

近年来,随着微尺度换热的问题的出现,微通道换热器与相变材料的结合应用逐渐成为热点问题。赖艳华等^[70]对比研究了填充有纯石蜡和石墨/石蜡复合材料的散热器的效率。结果表明,石墨/石蜡复合材料散热器的散热效率更高,温度波动更小,性能更好。Mushtaq I Hasan 和 Hind Lafta Tbenal^[71]探讨了相变材料用于微通道散热器的情况,使用了石蜡、正二十烷、石蜡 p116 和 RT41 作为冷却媒介,在不同的工况下研究相变材料的作用。结果表明,加入相变材料后,散热器的基座温度较之空白组更低,且在不同的工况下,判断相变材料功能优劣的指标是其相变温度和相变潜热。此外,还有研究证实了相变材料填充到电池中,电池最高温度下降,电池内部各个点的温差减小^[72]。

2.5 小结

现阶段由于建筑能量损耗现象严重,相变储能材料更多的应用于建筑领域以实现节能。相变储能材料能实现建筑节能的原理是:当外界能量来源(如太阳能)向建筑物中输入过剩时,相变储能材料能将多余的热量储存起来,这些储存的能量一方面作为备用能,在热量不足的时候释放出来;一方面能维持室内温度在一个合理的范围,提高温度下限,降低温度下限,从而减小室内的温度波动,来实现节能的同时还提高了居住或办公的舒适度。相变储能材料与建筑结合应用近几年来已取得了很大的突破和进步,不断有新型相变材料嵌入建筑物的各个组件中,都起到了减小建筑能耗的作用。微胶囊相变材料是为了应对微小尺度热量传递或交换而出现的效率更高的相变材料。尤其是在有关微通道换热的研究中,嵌入微胶囊封装处理后的相变材料可以显著提高微通道换热器的效率。此外,微胶囊化处理手段还可以有效抑制材料的泄漏问题。相变储能材料还可以应用于温室中。由于我国北方地区冬季光照时间短,大棚内适合作物生长的温度较高且需要对大棚进行保温,如果在大棚中使

用相变储能材料,可以利用相变材料灵活储存和释放能量的特性,既能给作物生长提高足够的热量,又能维持大棚内的温度水平。

3 相变材料的现存问题及解决方法

无机水合盐相变材料在相变过程中易出现“过冷”和“相分离”,这两种现象的出现会极大的降低材料的储热能力,导致材料的相变温度发生变化,对材料的热稳定性造成影响,使其性能下降^[73]。目前解决过冷主要的方法是添加成核剂,原理是利用成核剂的结构与无机盐类结晶物相似,起到诱导结晶的作用,使得在较小的过冷度下就可以发生结晶,以此来减小过冷度。因此,成核剂的选择应该接近目标材料的晶格参数。李海丽,季旭等^[74]研究了不同成核剂对膨胀石墨/五水硫酸钠相变储能复合材料的影响,结果显示,Na₄P₂O₇·10H₂O 是较为合适的成核剂,对过冷度的降低有明显的作用,且不会造成液体的泄露,没有相分离现象的产生。陈跃等^[75]研究十二水磷酸氢二钠纳米复合相变材料的过冷特性,此种材料具有较高的相变潜热值和合适的相变温度,且热导率高,但是过冷度超过 10°C,制约了材料的使用,因此通过添加纳米氧化铝,纳米二氧化钛,纳米石墨粉和碳纳米管对材料进行改性。结果表明,上述几种成核剂都能降低材料过冷度的大小,且过冷度随着成核剂浓度的增加先减小后增加,产生这种现象的原因是随着纳米材料浓度的一再增加,纳米粒子会发生团聚,会弱化纳米材料作为成核剂的成核效果。

常见的无机相变材料十水硫酸钠(Na₂SO₄·10H₂O),六水氯化镁(MgCl₂·6H₂O)和六水氯化钙(CaCl₂·6H₂O)的过冷现象均较严重,因此需要添加成核剂对其改性。柳馨等^[76]探究了纳米铜粉、纳米铝粉和纳米碳粉的添加对十水硫酸钠材料过冷度的影响。结果表明,纳米材料的添加可以有效的降低过冷度的大小,降低至 2°C 左右。其中纳米碳粉的改性性能最好,经过热循环之后还能保持稳定的性质,且纳米碳粉-Na₂SO₄·10H₂O 复合材料的导热系数与纳米碳粉含量成正比,经过 50 次热循环之后仍有较高的相变潜热。Wu 等^[77]研究了无机水合物和纳米粒子之间相互作用的表面效应选取了三种纳米粒子:气溶胶 SiO₂, RNS-A SiO₂ 和液相 SiO₂, 分别加入到 Na₂SO₄·10H₂O 中。

结果表明, 气溶胶 SiO_2 抑制过冷的效果最佳。Pilar 等^[78]发现加入 SrCO_3 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 可以有效降低六水氯化镁材料的过冷度。何媚质等^[79]向六水氯化钙材料中添加 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 发现两者联合作用可以降低材料的过冷度的大小, 虽然添加成核剂后相变潜热值减小, 但仍有实用价值。Sutjahja 等^[80]向 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中添加了几种化学添加剂(质量分数 1% 的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 0.5% 的 BaCO_3 和质量分数 0.5% 的 K_2CO_3), 结果显示, 加入添加剂之后过冷度较之没有添加剂时要小很多, 其中 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的优化效果最明显, 过冷度几乎为 0。

此外, 三水醋酸钠的过冷度较小, 蓄放热能力强, 成本低廉, 因此研究三水硫酸钠的过冷和相分离有较大的研究价值和研究意义。吴东灵, 李廷贤等^[81]选取三水醋酸钠相变材料作为研究对象, 将羧甲基纤维素(CMC)和十二磷酸氢二钠(DHPD)作为添加剂加入到相变材料中, 研究添加剂对材料热物性和稳定性的影响, 得出质量分数为 0.5% 的 CMC 和质量分数为 2% 的 DHPD 对相变材料的性能有极大的改善作用, 且有效的抑制了相变材料过冷和相分离的发生。卢大杰等^[82]为了降低三水硫酸钠过冷度的大小, 将多种纳米材料作为成核剂添加到相变材料中。结果表明, 氮化铝, 氮化硅, 二氧化硅都有良好的成核效果。将纳米氧化铝, 纳米碳, 纳米铜添加到三水醋酸钠中, 发现不仅可以抑制相变材料的过冷, 还可以增大导热系数, 提升材料的导热性能。

针对相变材料的相分离问题, 常用的解决方法是添加增稠剂。添加一定量的增稠剂, 能有效改善相分离。有研究发现, 向 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中加入质量分数为 1% 的海藻酸钠, 可以有效消除相分离, 同时使材料仍保持较良好的热性能^[83]。Gutierrez 等^[84]使用聚乙二醇作为增稠剂来抑制 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的相分离, 虽然加入增稠剂之后材料的相变潜热值下降, 但是相分离现象不再出现。还可以将晶体改变剂和增稠剂配合使用, 晶体改变剂的原理改变晶体结构使无机盐颗粒变小, 从而抑制沉淀现象^[85]。

有机相变材料的问题主要集中在材料的储热能力方面。与无机相变材料相比, 有机相变材料不易发生过冷和相分离, 但因其材料导热系数低的原因, 储热能力没有无机相变材料好。上述已经提到过向有机相变材料中加入石墨烯和膨胀石墨等导

热率高的物质, 来提高材料的热性能。目前为了避免无机和有机相变材料各自的缺陷, 最常用的办法是利用有机物做基体, 无机材料做相变材料制备出复合相变材料。上述的各种有关复合材料的研究也已证实复合材料的优良性能。因此, 复合相变储能材料仍是未来储能材料发展的核心。

4 总结与展望

(1) 将高导热系数的无机材料和性能稳定的有机材料进行复合形成复合相变材料是获得高性能相变材料的主要途径。制备出热导率更高的, 热稳定性更强的相变材料仍将是未来研究的热点。

(2) 大部分无机水合盐相变材料易发生过冷和相分离现象, 需要添加合适的成核剂和增稠剂来改善性能。未来需要寻找开发出晶格参数与目标材料更为接近的性能更优的成核剂。另外, 大部分的增稠剂导热系数都不高, 在改善相分离现象的同时会降低材料的热性能, 后续研究需要寻找导热系数高的优质增稠剂。

(3) 目前相变储能材料广泛用于建筑中, 能够减弱建筑物内部的温度波动, 缩小高温峰值和低温峰值间的差距, 从而提高热舒适度。同时, 相变储能技术能够更合理高效的利用能量, 从而降低建筑能耗, 实现节能。以后的研究可以集中于制备相变温度和相变潜热更适用于建筑物的储能材料。

(4) 相变储能材料的封装处理至关重要, 可以有效解决材料的泄漏问题, 增强材料的导热性能。目前常用的手段是微胶囊化相变材料, 近几年还出现了纳米相变胶囊, 可以解决更小尺度的储能材料封装问题。但关于纳米相变胶囊的研究目前还只集中在制备方法与表征上, 对纳米相变胶囊的热性能研究尚缺, 后续研究重心要放在纳米相变胶囊的热利用上。

参考文献:

- [1] Zakir Khan, Zulfiqar Khan, Abdul Ghafoor. A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage system within the context of materials, thermal stability and compatibility[J]. Energy Conversion and Management, 2016,115:132-158.
- [2] Xu J, Wang R Z, Li Y. A review of available technologies for seasonal thermal energy storage[J]. Solar Energy, 2014,103:610-638.

- [3] Pinel P, Cruickshank C A, Beausoleil-Morrison I, et al. A review of available methods for seasonal storage of solar thermal energy in residential applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011,15:3341-3359.
- [4] Xie N, Huang Z W, Luo Z G, et al. Inorganic salt hydrate for thermal energy storage[J]. *Applied sciences*, 2017,7:1-18.
- [5] 赵杰,唐炳涛,张淑芬,等.有机相变储能材料研究进展[J]. *中国科技论文在线*,2010,5(9):661-666.
- [6] Yan Q Y, Liu C, Zhang J, et al. Research on proportion and thermal storage property of the shape stabilized fatty acid[C]. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018,5.
- [7] He H t, Zhao P, Yue Q Y, et al. A novel polynary fatty acid/sludge ceramsite composite phase change materials and its applications in building energy conservation[J]. *Renewable Energy*, 2015,76:45-52.
- [8] Sharma A, Shukla A. Thermal cycle test of binary mixtures of some fatty acids as phase change materials for building applications[J]. *Energy and Buildings*, 2015,99:196-203.
- [9] 赵盼盼.固-固复合相变材料制备及性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2016.
- [10] 王小伍,黄玮.多元醇二元体系纤维复合相变材料的传热性能[J].*化工学报*,2013,64(8):2839-2845.
- [11] 朱教群,宋轶,周卫兵,等.基于碳材料的有机复合相变材料导热增强研究进展[J].*储能科学与技术*,2017,6(2):213-222.
- [12] Yu S, Jeong S G, Chung O, et al. Bio-based PCM/carbon nanomaterials composites with enhanced thermal conductivity[J]. *Solar Energy Materials& Solar Cells*, 2014,120:549-554.
- [13] [13] Liu C, Yuan Y P, Zhang N, et al. A novel PCM of lauric-myristic-stearic acid/expanded graphite composite for thermal energy storage[J]. *Materials Letters*, 2014,120:43-46.
- [14] 赵有璟,时历杰,康为清,等.相变温度可调的无机混盐体系相变储能材料[J]. *材料科学与工程学报*,2014,32(1):79-84.
- [15] Zheng M, Luo J W, Zhang Y H, et al. Preparation and characterization of composite material $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ for thermal storage[C]. Sanya,China: IST INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW MATERIAL AND CHEMICAL INDUSTRY (NMCI2016), 2016,11.
- [16] 陈娇,张焕芝,孙立贤,等. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 多孔 Al_2O_3 复合相变材料的制备与热性能[J]. *应用化工*,2014,43(4):590-593.
- [17] 葛治微,李本侠,王艳芬,等.有机/无机复合定形相变材料的制备与应用研究进展[J]. *化工新型材料*,2013,41(12):165-167.
- [18] 钱婷婷.硅藻土基定形复合相变储能材料的制备与性能研究[D].武汉:中国地质大学,2017.
- [19] Nicholas A F, Hussein M Z, Zainal Z, et al. Palm Kernel Shell Activated Carbon as an Inorganic Framework for Shape-Stabilized Phase Change Material[J]. *Nanomaterials*, 2018,8(689):1-14.
- [20] 郭美茹,周文,周天,等.石墨烯/石蜡复合材料的热物理性能研究[J].*工程热物理学报*,2014,35(6):1200-1205.
- [21] Ranjbar A A, Kashani S, Hossieiniazadeh S F, et al. Numerical heat transfer studies of a latent heat storage system containing nano-enhanced phase change material[J]. *Thermal science*, 2011,15(1):169-181.
- [22] Xu Y, He Y L, Zhu G H, et al. $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Form-Stable Phase Change Material for High Temperature Thermal Energy Storage[J]. *Energy Procedia*, 2017,105:4328-4333.
- [23] Yu J, Yu Z C, Tang C L, et al. Preparation and characterization of composite phase change materials containing nanoparticles[J]. *KEMIJA U INDUSTRIJI-JOURNAL OF CHEMISTS AND CHEMICAL ENGINEERS*, 2016,65(11-12):605-612.
- [24] Jiang J H, Zhu Y Y, Ma A B, et al. Preparation and performances of bulk porous Al foams impregnated with phase-change-materials for thermal storage[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012,22(5):440-444.
- [25] 盛强,邢玉明,王泽.泡沫金属复合相变材料的制备与性能分析[J].*化工学报*,2013,64(10):3565-3570.
- [26] Cui Y P, Xie J C, Liu J P, et al. Review of Phase Change Materials Integrated in Building Walls for Energy Saving[J]. *Procedia Engineering*, 2015,(121):763-770.
- [27] Pons O, Aguado A, Fernandez A L, et al. Review of the use of phase change materials (PCMs) in buildings with

- reinforced concrete structures[J]. *Materials De Construcion*, 2014,64(315):1-11.
- [28] [28] Huang J Y, Lu S L, Kong X F, et al. Form-Stable Phase Change Materials Based on Eutectic Mixture of Tetradecanol and Fatty Acids for Building Energy Storage: Preparation and Performance Analysis[J]. *Materials*, 2013,6:4758-4775.
- [29] Ma G X, Wang Z, Xie S L, et al. Preparation and Properties of Stearic Acid-Acetanilide Eutectic Mixture/Expanded Graphite Composite Phase Change Material for Thermal Energy Storage[J]. *Energy Technology*, 2018,6:153-160.
- [30] Aludin M S, Akmal S S. Preparation and characterization of form-stable paraffin/polycaprolactone composites as phase change materials for thermal energy storage[C]. Ho Chi Minh City, VIETNAM, ETIC, 2016:1-5.
- [31] Kong W B, Fu X W, Yuan Y, et al. Preparation and thermal properties of crosslinked polyurethane/lauric acid composites as novel form stable phase change materials with a low degree of supercooling[J]. *RSC Advances*, 2017,7:29554-29562.
- [32] Hassan A, Ismail N, Mourad A H I, et al. Preparation and Characterization of Expanded Clay-Paraffin Wax-Geo-Polymer Composite Material[J]. *Materials*, 2018,11:1-16.
- [33] Sage-Lauck JS, Sailor DJ. Evaluation of phase change materials for improving thermal comfort in a super-insulated residential building[J]. *Energy and Buildings*, 2014,79: 32-40.
- [34] 魏繁荣, 林湘宁, 陈乐, 等. 基于建筑相变材料储能的微网综合能源消纳系统[J]. *中国电机工程学报*, 2018, 38(3):792-804.
- [35] Zhang Q L, Li Y L, Yin C H, et al. Simulation Research on the thermal performance of the cooling ceiling embedded with phase change material for energy storage[J]. *Energy Procedia*, 2017,(105):2575-2582.
- [36] Borodulin V Y, Nizovtsev M I. Heat-inertial properties of walls of lightweight thermal insulation with phase change materials[C]. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018,8.
- [37] Diaconu BM, Cruceru M. Novel concept of composite phase change material wall system for year-round thermal energy savings[J]. *Energy and Buildings*, 2010,42:1759-1772.
- [38] Tabares-Velasco PC, Christensen C and Bianchi M. Verification and validation of EnergyPlus phase change material model for opaque wall assemblies[J]. *Building and Environment*, 2012,54:186-196.
- [39] Jin X, Zhang X S, Medina M A, et al. Numerical analysis for the optimal location of a thin PCM layer in frame walls[J]. *Applied Thermal Energy*, 2016,103:1057-1063.
- [40] Zhang H Y, Zhang Q, Sun X Q, et al. Estimating the Adaptability of Phase Change Material Board on Building Envelope of Telecommunications Base Stations[J]. *Procedia Engineering*, 2015,121:1665-1673.
- [41] Chwieduk DA. Dynamics of external wall structures with a PCM (phase change materials) in high latitude countries[J]. *Energy*, 2013,59:301-313.
- [42] Ling H S, Chen C, Guan Y, et al. Active heat storage characteristics of active-passive triple wall with phase change material[J]. *Solar Energy*, 2014,110:276-285.
- [43] Biswas K, Abhari R. Low-cost phase change material as an energy storage medium in building envelopes: experimental and numerical analyses[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014,88:1020-1031.
- [44] Kong X F, Zhong Y L, Rong X, et al. Building Energy Storage Panel Based on Paraffin/Expanded Perlite: Preparation and Thermal Performance Study[J]. *Materials*, 2016,9(70):1-16.
- [45] Yahay NA, Ahmad H. Numerical investigation of indoor air temperature with the application of PCM gypsum board as ceiling panels in buildings[J]. *Procedia Engineering*, 2011,20:238-248.
- [46] Alawadhi EM, Alqallaf HJ. Building roof with conical holes containing PCM to reduce the cooling load: numerical study[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011,52:2958-2964.
- [47] Kos'ny J, Biswas K, Miller W, et al. Field thermal performance of naturally ventilated solar roof with PCM heat sink[J]. *Solar Energy*, 2012,86:2504-2514.
- [48] Castell A, Martorell I, Medrano M, et al. Experimental study of using PCM in brick constructive solutions for

- passive cooling[J]. *Energy and Buildings*, 2010,42:534-540.
- [49] Entrop AG, Brouwers H J H, Reinders A H M E. Experimental research on the use of micro-encapsulated Phase Change Materials to store solar energy in concrete floors and to save energy in Dutch houses[J]. *solar energy*,2011,85:1007-1020.
- [50] [50] Kuznik F, Virgone J, Johannes K. In-situ study of thermal comfort enhancement in a renovated building equipped with phase change material wallboard[J]. *Renewable Energy*, 2011,36:1458-1462.
- [51] 闫全英,阮振邦,霍冉.添加相变材料对热水供暖墙板传热性能的影响研究[J].*建筑科学*,2013,29(12):35-39.
- [52] 牛润萍,徐小龙.主动式太阳房相变蓄热地板供暖实测研究[J].*建筑科学*,2013,29(8):49-53.
- [53] Liu P F, Tzeng C T, Lin Y P, et al. Heat Transfer and Energy Performance of a PVA Wall Tile Containing Macro-Encapsulated PCM[J]. *Energies*, 2016,9(652): 1-11.
- [54] Leang E, Tittlein P, Zalewski L, et al. Numerical study of a composite Trombe solar wall integrating microencapsulated PCM[J]. *Energy Procedia*, 2017,122: 1009-1014.
- [55] Konuklu Y, Unal M, Paksoy HO. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014,120:536-542.
- [56] Zhou Q, Liu P F, Lai C M, et al. Thermal Performance of Microencapsulated Phase Change Material (mPCM) in Roof Modules during Daily Operation[J]. *Energies*, 2018,11(679):1-11.
- [57] Silakhori M, Naghavi M S, Metselaar H, et al. Accelerated Thermal Cycling Test of Microencapsulated Paraffin Wax/Polyaniline Made by Simple Preparation Method for Solar Thermal Energy Storage[J]. *Materials*, 2013,6:1608-1620.
- [58] Zheng L, Zhang W, Liang F, et al. Experimental Studies of Phase Change and Microencapsulated Phase Change Materials in a Cold Storage/Transportation System with Solar Driven Cooling Cycle[J]. *Energies*, 2017,10(1867): 1-11.
- [59] Han X, Li Y, Yuan L, et al. Experimental study on effect of microencapsulated phase change coating on indoor temperature response and energy consumption[J]. *Advances in Mechanical Engineering*, 2017,9(6):1-8.
- [60] Zhang H Z, Šavija B, Schlangen E. Influence of Microencapsulated Phase Change Material (PCM) Addition on (Micro) Mechanical Properties of Cement Paste[J]. *Materials*, 2017,10(863):1-18.
- [61] Cao V D, Pilehvar S, Salas-Bringas C, et al. Microencapsulated phase change materials for enhancing the thermal performance of Portland cement concrete and geopolymer concrete for passive building applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017,133:56-66.
- [62] Cui H Z, Liao W Y, Memon S A, et al. Thermophysical and Mechanical Properties of Hardened Cement Paste with Microencapsulated Phase Change Materials for Energy Storage[J]. *Materials*, 2014,7:8070-8087.
- [63] 尚建丽,张浩,董莉.石膏基双壳微纳米相变胶囊复合材料制备及调温调湿性能研究[J].*太阳能学报*,2016, 37(6):1481-1487.
- [64] Buyukbicakci E, Temiz I, Edral H, et al. A New Approach for Transformer Cooling Systems: Application of Phase Change Materials (PCM)[J]. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 2015,127(4):1013-1015.
- [65] Mosaffa AH, Farshi LG, Ferreira CAI, et al. Energy and exergy evaluation of a multiple-PCM thermal storage unit for free cooling applications[J]. *Renewable Energy*, 2014,68:452-458.
- [66] Chaiyat N. Energy and economic analysis of a building air-conditioner with a phase change material (PCM)[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015,94:150-158.
- [67] Wang Y, Tong C, Wang H C, et al. The Development and Numerical Analysis of a New Heat Exchanger Based on Composite Shape-Stabilize Phase Change Material[J]. *Procedia Engineering*, 2017,(205):3463-3470.
- [68] Krishna Kumar Gupta, M Ramachandran. Effect of Ethylene glycol as Phase Change Material in a Cold Storage Unit on retention of cooling[C]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018,12.
- [69] 郭领波,刘忠宝,史惠新,等.利用相变材料降低变频风冷式冰箱冷藏室内温度波动的研究[J].*制冷与空调*, 2017,31(1):91-95.

- [70] 赖艳华, 吴涛, 魏露露, 等. 基于相变材料的电子元件的散热性能[J]. 化工学报, 2014, 65(S1): 157-161.
- [71] Mushtaq I. Hasan, Hind Lafta Tben. Using of phase change materials to enhance the thermal performance of micro channel heat sink[J]. Engineering Science and Technology, an International Journal, 2018, (21): 517-526.
- [72] 王秋诗, 兰博, 毕海权. 基于相变材料的电池组复合散热方式性能研究[J]. 制冷与空调, 2016, 30(6): 712-715.
- [73] Safari A, Saidur R, Sulaiman F A, et al. A review on supercooling of phase change materials in thermal energy storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017(70): 905-919.
- [74] 李海丽, 季旭, 冷从斌, 等. 膨胀石墨/五水硫酸钠相变储能复合材料热性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2941-2951.
- [75] 陈跃, 纪琚, 徐笑锋, 等. 十二水磷酸氢二钠纳米复合相变材料的过冷特性[J]. 化工进展, 2018, 37(7): 2734-2739.
- [76] 柳馨, 铁健, 铁生年. 纳米粉体对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 过冷及相分层现象的影响[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3072-3078.
- [77] Wu X L, Wang Y H, Sun R, et al. The anti-supercooling effect of surface-modified nano-scaled SiO_2 in hydrated salts phase transition system[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 188: 1-8.
- [78] Pilar R, Svoboda L, Honcova P, et al. Study of magnesium chloride hexahydrate as heat storage material[J]. Thermochemica Acta, 2012, 546: 81-86.
- [79] 何媚质, 杨鲁伟, 张振涛. 无机相变材料 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的过冷特性[J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4016-4024.
- [80] Sutjahja I M, Kurniati N, Rahayu S, et al. The role of chemical additives to the phase change process of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to optimize its performance as latent heat energy storage system[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2016, 739: 1-5.
- [81] 吴东灵, 李廷贤, 何峰, 等. 三水醋酸钠相变储能复合材料改性制备及储/放热特性[J]. 化工学报, 2018, 69(7): 2860-2868.
- [82] 卢大杰, 胡芑, 赵斌斌, 等. 三水合醋酸钠纳米成核剂的性能研究[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(8): 1279-1282.
- [83] 郑涛杰, 陈志莉, 刘强, 等. 水合盐相变储能材料的增稠剂优选研究[J]. 太阳能学报, 2018, 39(7): 1781-1787.
- [84] GUTIERREZ A, USHAK S, GALLEGUILLOS H, et al. Use of polyethylene glycol for the improvement of the cycling stability of bischofite as thermal energy storage material[J]. Applied Energy, 2015, 154: 616-621.
- [85] 李玉婷, 周永全, 葛飞, 等. 无机水合盐相变储能材料的过冷及相分离研究进展[J]. 盐湖研究, 2018, 26(1): 81-86.