

文章编号: 1671-6612 (2022) 01-026-08

# 建筑围护结构用三元复合相变材料的 制备及性能评价

李志 池津吉 朱宏志 耿文哲 郭市政 郭彬

(山东农业大学水利土木工程学院 泰安 271018)

**【摘要】** 针对单一相变材料存在的缺陷与不足,以热力学第二定律和相平衡理论为研究基础,采用相变材料复配方法,通过步冷曲线测试和DSC测试,制备适用于建筑围护结构的三元复合相变材料。以硅藻土对相变材料进行定型,对其进行DSC热分析及FT-IR表征,对相变硅藻土进行封装并进行耐久性试验评价。结果表明:当TD-MA:LA=6.2:3.8时,实验制得的三元复合相变材料的相变温度为20.1℃;硅藻土对相变材料的吸附仅为物理吸附,50次相变循环试验后显示热稳定性能良好;以苯丙乳液+水泥粉封装后的相变硅藻土最大质量损失率为0.65%,因而相变硅藻土有效适用于建筑围护结构。

**【关键词】** 相变材料;相变混凝土;封装;建筑节能

中图分类号 TU5 文献标识码 A

## Preparation, Encapsulation and Performance Evaluation of Ternary Phase Change Materials for Building Envelope

Li Zhi Chi Jinji Zhu Hongzhi Geng Wenzhe Guo Shizheng Guo Bin

(College of Hydraulic and Civil Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an, 271018)

**【Abstract】** In order to make up for the defects of single phase change material, based on the second law of thermodynamics and the theory of phase equilibrium, the phase change material composite method was adopted to carry out step cooling curve test and DSC test, and the ternary composite phase change material suitable for building envelope was prepared. The phase change diatomite was used to shape the phase change material, DSC thermal analysis and FT-IR characterization were carried out, and the phase change diatomite was used for packaging materials and durability evaluation. The results show that when TD-MA:LA=6.2:3.8, the phase transition temperature of the experimental ternary composite phase change material is 20.1℃. The adsorption of diatomite to PCM is only physical adsorption, and the thermal stability is good after 50 phase change cycles. The maximum mass loss rate of phase change diatomite encapsulated by phenylpropene emulsion and cement powder is only 0.65%, and this phase change diatomite is suitable for building envelope structure.

**【Keywords】** Phase change materials; Phase change concrete; packaging; building energy saving

作者简介: 李志 (1997-), 男, 硕士, E-mail: 2511706164@qq.com

通讯作者: 郭彬 (1977-), 男, 工学博士, 副教授, E-mail: 1977guobin@163.com

收稿日期: 2021-06-16

## 0 前言

相变蓄热技术<sup>[1]</sup>是利用相变材料在发生相变时能够吸收或释放大量的相变潜热的特性来进行能

量存储的方法,将相变材料用于建筑围护结构中,从而加强围护结构的保温、蓄热、隔热能力,减少暖气与空调能源消耗,削减电力负荷,能够最终达

到节能目的<sup>[2-6]</sup>。

单一相变材料难以满足在墙体保温蓄能领域对相变温度的要求, 因此众多学者通过两种或多种相变材料混合来制备所需相变温度的复合相变材料<sup>[7-11]</sup>。相变材料投入使用前通常要对其进行定型封装, 从而弥补其热导率低、相变过程体积变化大且易泄露的缺点。常用的定型封装方法有与多孔载体复合法、宏封装法、溶胶-凝胶封装、微胶囊封装等<sup>[12-18]</sup>, Hasse C 等人<sup>[19]</sup>制备了相变石蜡微胶囊并经封装后填充于蜂窝板中, 实验显示蜂窝板中无相变材料泄露; Sayanthan Ramakrishnan<sup>[20]</sup>以石蜡和膨胀珍珠岩为原料制备了复合相变材料, 复合 PCM 中石蜡的质量比可达到 50%, 实验结果表明复合 PCM 具有良好的化学相容性和热稳定性。

本文以相变材料肉豆蔻醇 (TD)、肉豆蔻酸 (MA)、月桂酸 (LA) 为原料, 采用加热熔融的方式, 通过步冷曲线及 DSC 测试后制备并选择适用于建筑围护结构的三元复合相变材料; 以硅藻土为基体对相变材料进行定型进行封装, 对相变材料及定型相变材料进行 FT-IR 表征, 借助试验检测其热工性能及耐久性能进行分析, 最终制备性能优异、耐久性良好的储热材料。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与仪器

三种实验材料分别为: (1) 肉豆蔻醇 (TD), 别名十四醇, 无色至白色蜡状固体; (2) 肉豆蔻酸 (MA), 别名十四酸, 白色结晶性蜡状固体; (3) 月桂酸 (LA), 别名十二酸, 白色片状或珠状固体, 山东优索化工科技有限公司生产。

表 1 实验材料基本信息

Table 1 Basic information of phase change materials

名称	分子式	分子量	性状
肉豆蔻醇 (TD)	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O	214	无色或白色蜡状固体
肉豆蔻酸 (MA)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	白色结晶性蜡状固体
月桂酸 (LA)	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	白色珠状或片状固体

制备相变混凝土其他主要材料: 膨胀珍珠岩 (EP), 粒径介于 2mm~3mm 之间, 白色颗粒, 蜂窝状孔结构; 硅藻土 (DE), 粒径介于 5mm~15mm

之间, 白色或淡黄色颗粒; 苯丙乳液, 一种带有蓝光属性的乳白色液体; 水泥粉 (加水润湿用)。

实验中使用的主要设备仪器: 磁力加热搅拌器 (CJJ78-1 型) (江苏中旺仪器); 电子天平; 温度采集仪 (SRND-CM-4PT 型) (深圳讯威科技); 温度传感器 (Pt100 型) (上海松导科技); 差示扫描量热仪 (DSC STA449C) (德国耐驰公司); 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR TENSOR II 型) (杭州福立分析仪器有限公司); 真空干燥箱 (ZKXF-2 型); 冷藏冰箱等。

### 1.2 实验步骤与方法

#### 1.2.1 三元复合相变材料的热物性理论预测

由热力学第二定律和相平衡理论可以得到共晶系相变材料熔点及溶解热公式, 从而理论预测共晶系的低共熔点温度及相应组元所占比例, 二元复合相变材料的低共熔点温度公式及溶解热公式如下:

$$T_m = \frac{1}{\frac{1}{T_A} - \frac{R \ln X_A}{H_A}} = \frac{1}{\frac{1}{T_B} - \frac{R \ln X_B}{H_B}} \quad (1)$$

$$H_m = T_m \left[ \frac{X_A H_A}{T_A} + \frac{X_B H_B}{T_B} \right] \quad (2)$$

$$X_A + X_B = 1 \quad (3)$$

其中,  $T_m$  为低共熔相变材料的熔点温度, K;  $H_m$  为低共熔相变材料的溶解热, J/mol;  $T_A$ 、 $T_B$  分别为 A、B 组元的熔化温度, K;  $H_A$ 、 $H_B$  分别为 A、B 组元的相变潜热, J/mol;  $X_A$ 、 $X_B$  分别为 A、B 组元在混合物中所占的摩尔百分比。

计算时先将 TD、MA 的热物性参数带入式 (1)、(2)、(3) 中, 得出 TD-MA 二元共晶物的共晶点温度为 304K, 溶解热为 198J/g, 将计算的摩尔百分比换算为质量百分比为 TD:MA=67.4:32.6, 将 TD-MA 二元共晶物作为单一组元与 LA 复合, 当质量比 TD-MA:LA=62.5:37.5 时, TD-MA-LA 共晶物的共晶点温度为 295.2K, 其温度满足建筑围护结构对相变材料的温度要求。

#### 1.2.2 复合相变材料的步冷曲线测试

本试验参照理论计算的配合比将 TD-MA 二元复合相变材料设置 TD:MA 为 9 组不同的质量比 (8:2、7:3、6:4、4:6、2:8、6.8:3.2、6.7:3.3、

6.6:3.4、6.5:3.5) 进行步冷曲线测试, 将得到的 TD-MA 二元共晶物与 LA 复合, 设置 TD-MA:LA 为 7 组不同的质量比 (8:2、6.3:3.7、6.2:3.8、6.1:3.9、6:4、4:6、2:8) 继续进行试验, 结合 DSC 分析对比, 最终配置适用于建筑围护结构的三元复合相变材料。

### 1.2.3 复合相变材料 DSC 测试

采用差示扫描量热仪对不同配比复合相变材料进行 DSC 测试, 升温范围 10°C~80°C, 升温速度为 5°C/min, 环境为氮气环境。每个比例试样取 5mg~10mg 进行实验, 得到复合相变材料的相变温度及相变潜热。

### 1.2.4 定型复合相变材料性能表征

利用硅藻土作为基体吸附相变材料制备定型相变材料, 采用差示扫描量热仪分别对相变循环前后的定型相变材料进行差示扫描量热测试; 采用傅立叶红外吸收光谱仪对相变材料、吸附材料、相变循环后前后的定型相变材料进行化学组成与结构分析, 测试环境为在室温下, 测试的各种材料与溴化钾研磨压片, 波数范围为 4000cm<sup>-1</sup>~400cm<sup>-1</sup>。

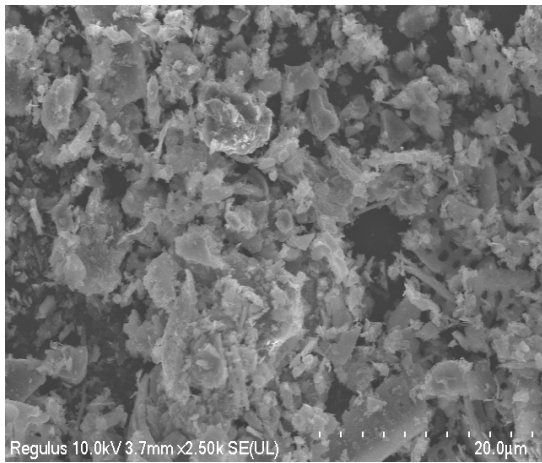


图 1 硅藻土的 SEM 图像

Fig.1 SEM image of diatomite

### 1.2.5 定型复合相变材料封装及耐久性实验

称取 4 份 20g 相变硅藻土定型复合相变材料, 其中一份不做封装处理, 其余三份分别用不同的封装方式封装。(1) 苯丙乳液封装: 准备足量的苯丙乳液, 将定型相变材料加入其中, 使用搅拌棒搅拌使得两者充分接触, 之后将定型相变材料滤出在室内 20°C 环境中自然固化, 最终在表面形成一层较硬的苯丙乳液密封层。(2) 水泥粉封装: 将定型相变材料表面用水润湿, 撒上适量的水泥粉, 充分搅

拌使定型相变材料均匀裹满水泥, 将其在室温 20°C 下养护 24h, 之后放入清水中继续养护 24h, 使其表面形成一层坚硬的水泥外壳。(3) 苯丙乳液+水泥粉封装: 将定型相变材料经苯丙乳液封装后再在其表面用一层薄水泥浆进行二次封装, 使其在表面形成更光滑且坚硬的水泥外壳。然后对其进行冷热循环测试, 通过质量损失率评价不同封装材料下的冷热循环耐久性。

## 2 结果与分析

### 2.1 步冷曲线测试与分析

利用 SRND-CM-4PT 型分布式模块化自动测量单元对不同质量比的 TD-MA 二元复合相变材料及 TD-MA-LA 三元复合相变材料进行步冷温度曲线测试, 采集温度数据后作出时间-温度曲线如图 2、3、4 所示。

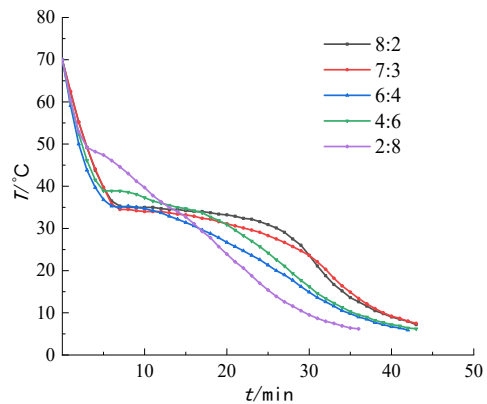


图 2 不同质量配比下 TD-MA 二元复合相变材料步冷曲线

Fig.2 Step cooling curve of TD-MA binary composite phase change materials under different mass ratios

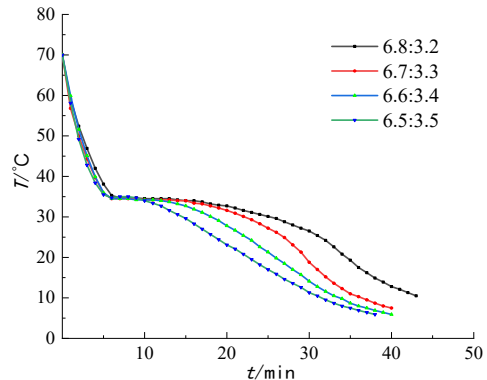


图 3 共晶点附近不同质量配比的 TD-MA 二元复合相变材料的步冷曲线

Fig.3 Step cooling curve of TD-MA binary composite phase change materials with different mass ratios near

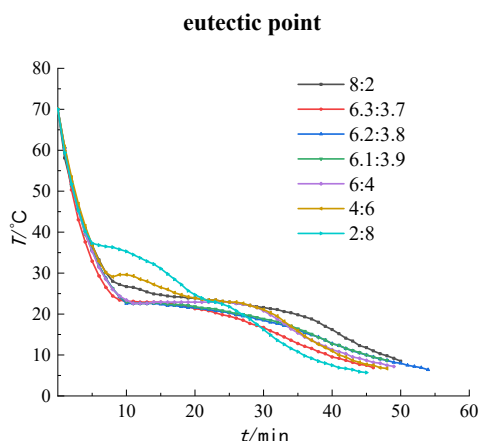


图 4 二元共晶物 TD-MA 与 LA 在不同质量配比下的步冷曲线

Fig.4 Step cooling curves of binary eutectic TD-MA and LA at different mass ratios

由图 2 可以看出不同配比下的 TD-MA 曲线在不同质量配比下均发生了转折, 表明不同质量配比下的 TD-MA 复合相变材料在降温过程中均出现了结晶现象, 且温度平台大小不一, 表明相变潜热的大小存在差异。在质量比 TD:MA 为 8:2.7:36:4、4:6、2:8 时, 结晶温度分别为 35.3°C、34.7°C、35°C、38.7°C、49°C, 在质量比为 7:3 和 6:4 时结晶温度较低, 初步判断其共晶点温度出现在此两比例之间。

如图 3 在低共晶点附近的配比 TD-MA 复合相变材料的步冷曲线, 可以看出 4 种质量配比下的 TD-MA 复合相变材料在降温过程中均出现了结晶现象, 在质量比为 6.5:3.5 时结晶温度稍高且相变持续时间较短, 故排除。另外 3 种比例下结晶温度接近, 在步冷曲线中不易分辨, 因此取此 3 种比例继续进行 DSC 测试。

由图 4 可以看出二元共晶物 TD-MA 与 LA 在不同质量配比下的 TD-MA-LA 三元复合相变材料在降温过程中均出现了结晶现象, 当质量比 TD-MA:LA 为 8:2、6:4、4:6、2:8 时, 结晶温度分别为 27.2°C、24.4°C、29.6°C、37.3°C, 当质量配合比在理论预测共晶点质量比附近时结晶温度最低且结晶温度在人体舒适温度内, 大致在 20°C 到 25°C 之间, 但差别较小, 不易分辨, 因此取 TD-MA:LA 的比例在 6.3:3.7、6.2:3.8、6.1:3.9 时进行 DSC 测试。

## 2.2 复合相变材料 DSC 测试分析

理论预测共晶点质量比附近的 TD-MA 二元复合相变材料的 DSC 测试曲线如图 5、6、7 所示, 理论预测共晶点质量比附近的 TD-MA-LA 三元复合相变材料的 DSC 测试曲线如图 8、9、10 所示。

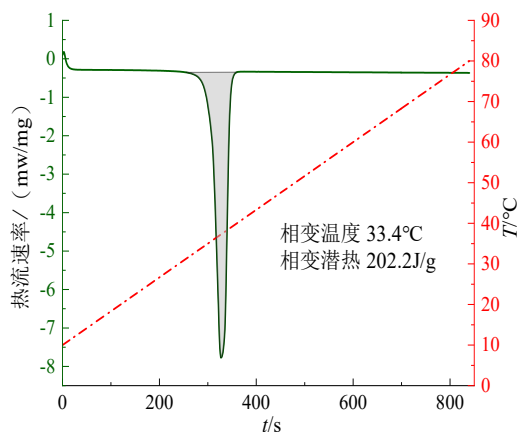


图 5 TD:MA 为 6.8:3.2 时 TD-MA 的 DSC 曲线

Fig.5 TD:MA is the DSC curve of TD-MA at 6.8:3.2

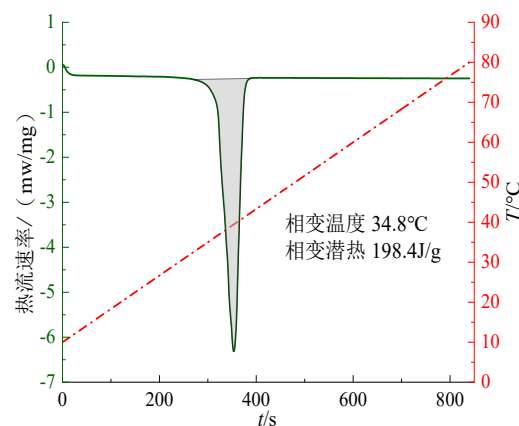


图 6 TD:MA 为 6.6:3.4 时 TD-MA 的 DSC 曲线

Fig.6 TD:MA is the DSC curve of TD-MA at 6.6:3.4

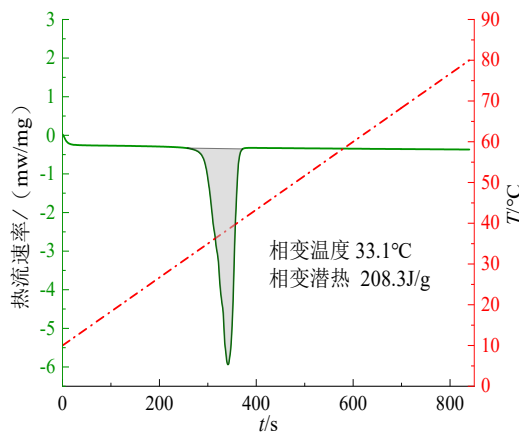


图 7 TD:MA 为 6.7:3.3 时 TD-MA 的 DSC 曲线

Fig.7 TD:MA is the DSC curve of TD-MA at 6.7:3.3

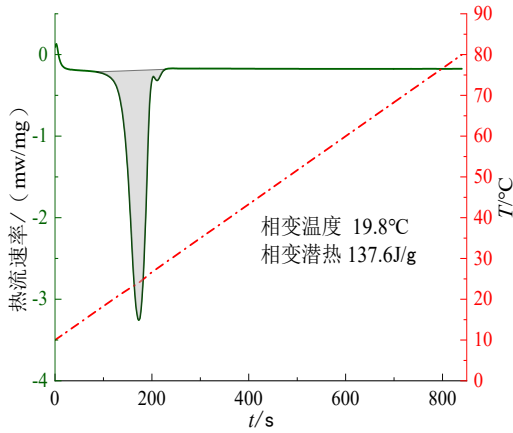


图 8 TD-MA:LA 为 6.3:3.7 时 TD-MA-LA 的 DSC 曲线

Fig.8 TD-MA:LA is the DSC curve of TD-MA-LA at 6.3:3.7

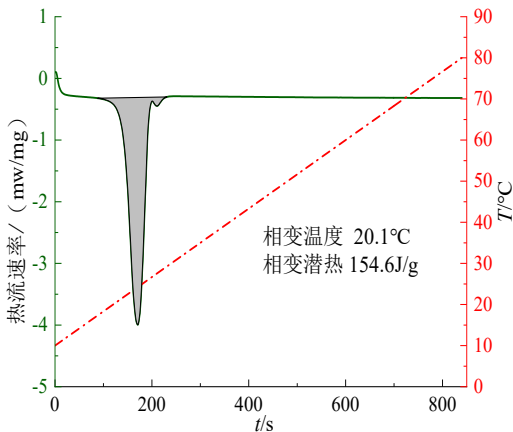


图 9 TD-MA:LA 为 6.2:3.8 时 TD-MA-LA 的 DSC 曲线

Fig.9 TD-MA:LA is the DSC curve of TD-MA-LA at 6.2:3.8

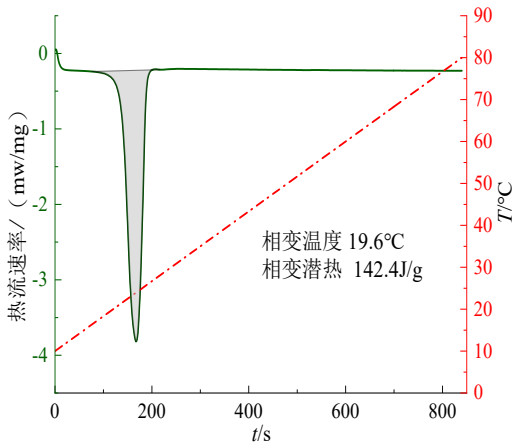


图 10 TD-MA:LA 为 6.1:3.9 时 TD-MA-LA 的 DSC 曲线

Fig.10 TD-MA:LA is the DSC curve of TD-MA-LA at

### 6.1:3.9

由图 5、6、7 可以得出质量比 TD:MA 为 6.8:3.2、6.7:3.3、6.6:3.4 时, TD:MA 二元复合相变材料的相变温度分别为 33.4°C、33.1°C、34.8°C, 当两者比例为 6.7:3.3 时, TD-MA 二元复合相变材料具有低共晶点, 与理论预测相差 1.1°C, 相变潜热为 208.3J/g, 与理论预测接近, 因此取此比例的 TD-MA 二元复合相变材料继续进行三元复合相变材料的配置。

由图 8、9、10 可以看出, 理论预测共晶点附近质量配比的 TD-MA-LA 三元复合相变材料的相变温度均在 20°C 左右, 选取 TD-MA:LA=6.2:3.8 时的三元复合相变材料为本研究所需最终材料, 相变温度为 20.1°C, 相变潜热较大, 为 154.6J/g, 满足建筑围护结构对相变材料的热物性能要求。

### 2.3 FT-IR 分析

实验测得的 LA、MA、TD、TD-MA-LA 低共晶物的红外光谱图如图 10 所示, TD-MA-LA 低共晶物、硅藻土、相变硅藻土的红外光谱图如图 11 所示。

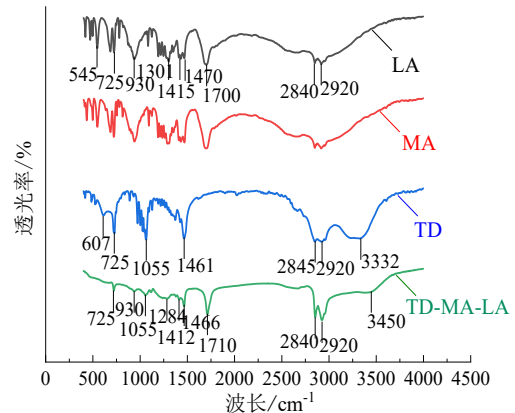


图 11 LA、MA、TD、TD-MA-LA 低共晶物红外光谱图

Fig.11 Infrared spectra of LA, MA, TD and TD-MA-LA eutectic substances

由图 11 可以看出 LA、MA 的红外光谱中峰的位置及强弱及其相似, 观察 LA 的红外图谱, 图谱在 2920cm<sup>-1</sup>、2840cm<sup>-1</sup> 处出现两个特征吸收峰, 分别为 CH<sub>3</sub>-对称伸缩振动峰、-CH<sub>2</sub>-不对称伸缩振动峰, 在 1700cm<sup>-1</sup> 处出现的是 C=O 的伸缩振动吸收峰, 在 1470cm<sup>-1</sup> 处出现的峰为 -CH<sub>2</sub>-的弯曲振动峰, 在 1415cm<sup>-1</sup> 处出现的峰为 O-H 的面变形弯曲振动峰, 在 930cm<sup>-1</sup> 和 725cm<sup>-1</sup> 处出现的是端烯基 C-H 的弯曲振动峰和 -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> 弯曲振动吸收峰 观察 TD



的红外图谱曲线, 在  $3332\text{cm}^{-1}$  处是峰为醇与水分子的 O-H 键振动特征吸收峰, 图谱在  $2920\text{cm}^{-1}$  和  $2845\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{CH}_3$ -对称伸缩振动峰和  $-\text{CH}_2$ -不对称伸缩振动峰, 在  $1461\text{cm}^{-1}$  处出现的峰为  $-\text{CH}_2$ -的弯曲振动峰,  $1055\text{cm}^{-1}$  处出现的为 C-O 伸缩振动吸收峰,  $725\text{cm}^{-1}$  处出现的是  $-(\text{CH}_2)_{10}$  弯曲振动吸收峰对比 LA、TD 的红外图谱, 可以看到 TD-MA-LA 的红外图谱在  $3450\text{cm}^{-1}$ 、 $2920\text{cm}^{-1}$ 、 $2840\text{cm}^{-1}$ 、 $1710\text{cm}^{-1}$ 、 $1464\text{cm}^{-1}$ 、 $1412\text{cm}^{-1}$ 、 $1055\text{cm}^{-1}$ 、 $930\text{cm}^{-1}$ 、 $725\text{cm}^{-1}$  处也出现了相应的特征吸收峰, 且没有新的特征峰产生, 只有个别峰的位置发生微小偏移及部分峰的强弱发生较小变化, 表明三元复合相变材料在制备过程中仅为物理混合, 没有发生化学反应。

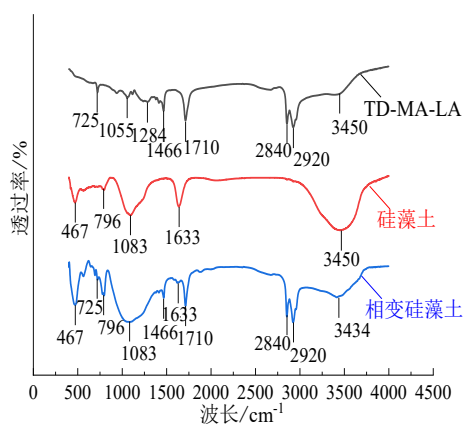


图 12 TD-MA-LA 低共晶物、硅藻土、相变硅藻光谱图  
Fig.12 Spectrum of TD-MA-LA eutectic, diatomite and phase change diatomite

由图 12 可以看出, 硅藻土  $3450\text{cm}^{-1}$  处出现水分子的 O-H 键和硅藻土的 Si-O-H 键伸缩振动吸收峰, 对应在  $1633\text{cm}^{-1}$  处出现 O-H 的弯曲振动峰, 在  $1083\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰是环状 Si-O-Si 伸缩

振动吸收峰, 在  $467\text{cm}^{-1}$  处出现 Si-O 的弯曲振动吸收峰; 由相变硅藻土的红外图谱可以看出, 其包含了硅藻土及 TD-MA-LA 复合材料的所有特征峰, 且无新的特征峰产生, 表明相变硅藻土在制备时仅为物理吸附, 没有发生化学反应。

#### 2.4 定型复合相变材料 DSC 表征

TD-MA-LA 及循环前后相变硅藻土的 DSC 曲线如图 13 所示。

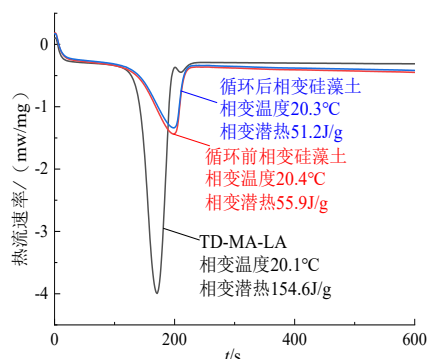


图 13 TD-MA-LA 及相变硅藻土 DSC 曲线

Fig.13 DSC curves of TD-MA-LA and phase change diatomite

从图 13 中可以看出, 硅藻土吸附相变材料之后的相变硅藻土的相变温度为  $20.4^\circ\text{C}$ , 较吸附前变化了  $0.3^\circ\text{C}$ , 相变潜热出现了一定降低, 为  $55.9\text{J/g}$ , 经过 50 次相变循环后的相变硅藻土的相变温度为  $20.3^\circ\text{C}$ , 较循环前变化了  $0.1^\circ\text{C}$ , 相变潜热为  $51.2\text{J/g}$ , 较循环前降低  $8.4\%$ , 降低幅度较小, 表明相变硅藻土具有良好的热稳定性。

#### 2.5 冷热循环耐久性结果分析

相变硅藻土经苯丙乳液、水泥粉、苯丙乳液+水泥粉封装后的质量分别为  $39.52\text{g}$ 、 $39.27\text{g}$ 、 $49.61\text{g}$ , 不同封装方式下的相变硅藻土的冷热循环耐久性试验结果如表 2 及图 14 所示。

表 2 不同封装方式下相变膨胀珍珠岩的质量及损失率变化

Table 2 Changes of mass and loss rate of phase change expanded perlite under different encapsulation methods

封装材料		循环次数	0	10	20	30	40	50
未封装	质量/g		20.00	19.73	19.37	19.12	18.98	18.98
	损失率/%		0	1.4	3.2	4.4	5.1	5.1
苯丙乳液	质量/g		39.52	39.34	39.24	39.16	39.16	39.16
	损失率/%		0	0.9	1.7	1.8	1.8	1.8
水泥粉	质量/g		39.27	39.05	38.95	38.87	38.85	38.85
	损失率/%		0	1.1	1.6	2.0	2.1	2.1
苯丙乳液+水泥粉		质量/g	49.61	49.52	49.49	49.48	49.48	49.48

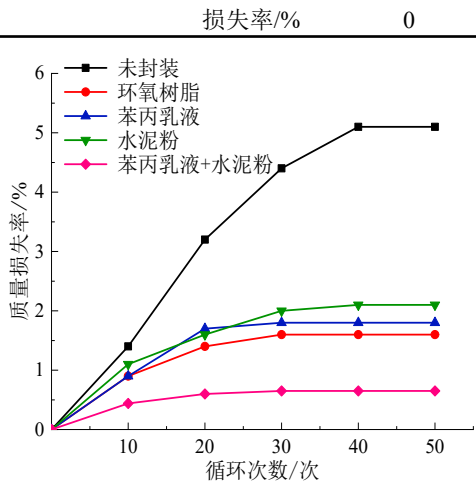


图 14 不同封装方式下相变膨胀珍珠岩的质量损失率

Fig.14 Mass loss rate of phase change expanded perlite under different encapsulation methods

从图 14 中可以看到，4 种封装方式下相变硅藻土的质量损失率随相变循环次数的增加都有不同程度的升高，未封装状态下，相变硅藻土质量损失较大，在相变循环 40 次左右达到质量稳定，质量损失率达到 5.1% 左右，用水泥粉和苯丙乳液封装后效果明显，最大质量损失率分别为 2.1% 和 1.8% 左右，可以看出，采用苯丙乳液+水泥粉的封装方式效果最优异，在相变循环 20 次左右即接近质量稳定，最大质量损失率仅为 0.65% 左右，其冷热循环耐久性更好。由实验可知苯丙乳液+水泥粉的封装方式耐久性最优异，可以采用此种封装方式制备相变储能骨料并与建筑材料结合制备相变储能混凝土后用于建筑围护结构。

### 3 结论

(1) 理论计算三元复合相变材料 TD-MA:LA=62.5:37.5 时体系具有共晶点，共晶点温度为 23.2℃。通过步冷曲线测试及 DSC 测试实验得出，当 TD-MA:LA=6.2:3.8 时，三元复合相变材料的相变温度为 20.1℃，相变潜热为 129.6J/g，所制得的三元复合相变材料热物性适合应用于建筑围护结构。

(2) TD、MA、LA 在熔融复合的过程中无化学反应发生，仅为物理熔融混合。硅藻土对 TD-MA-LA 复合相变材料的吸附仅为物理吸附，过程中没有新物质产生，吸附后的相变硅藻土的相变潜热存在一定降低，为 55.9J/g。相变硅藻土经

相变循环后相变温度基本不发生变化，相变潜热降低 8.4%，具有较好的热稳定性。

(3) 进行封装后相变硅藻土的冷热循环耐久性明显优于封装前，其中苯丙乳液+水泥粉的封装方式最佳，最大质量损失率仅为 0.65%，耐久性能优异。

### 参考文献:

- [1] Amende Sivanathan, Qingqing Dou, Yuxuan Wang, et al. Phase change materials for building construction : An overview of nano-/micro-encapsulation[J]. Nanotechnology Reviews, 2020,9(1):896-921.
- [2] Yan Liu, Liqiang Hou, Yidong Yang, et al. Effects of external insulation component on thermal performance of a Trombe wall with phase change materials[J]. Solar Energy, 2020,204:115-133.
- [3] 王委委,宋肖飞,蔡以兵,等.三元脂肪酸共晶物/二氧化硅定形相变复合材料的制备及其热性能[J].材料科学与工程学报,2020,38(1):68-73.
- [4] Chuan Li, Qi Li, Yulong Ding. Carbonate salt based composite phase change materials for medium and high temperature thermal energy storage:From component to device level performance through modelling[J]. Renewable Energy, 2019,140:140-151.
- [5] 李文琛,蔡一凡,严泰森,等.三水合醋酸钠/膨胀石墨复合相变材料的制备及其储热性能[J].上海交通大学学报,2020,54(10):1015-1023.
- [6] 林洁芳.相变材料在建筑节能中的应用研究[J].内江科技,2019,40(4):52-53.
- [7] Suling Zhang, Feifan Chen, Weiquan Pan, et al. Development of heat transfer enhancement of a novel composite phase change material with adjustable phase change temperature[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020,210(15):110457.
- [8] 蒋达华,张鑫林,廖绍璠,等.十六酸-十四醇二元复合相变材料的制备及热性能研究[J].现代化工,2019,39(10):146-149.
- [9] Kai Yang, Mingli Jiao, Sifan Wang, et al. Thermoregulation properties of composite phase change materials in high temperature environmental conditions[J]. International Journal of Clothing Science

- and Technology, 2018,30(4):507-516.
- [10] Raul-Augustin Mitran, Daniel Lincu, Lucian Buhălțeanu, et al. Shape-stabilized phase change materials using molten  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  eutectic and mesoporous silica matrices[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020,215:110644
- [11] Shi Tengting, Zhang Xiaoguang, Qiao Jiabin, et al. Preparation and characterization of composite phase change materials based on paraffin and carbon foams derived from starch[J]. Polymer, 2020,1(1):123-143.
- [12] Xiuli Wang, Xiaomin Cheng, et al. Preparation a three-dimensional hierarchical graphene/stearic acid as a phase change materials for thermal energy storage[J]. Materials Research Express, 2020,7(9):65-69.
- [13] 王鑫, 方建华, 吴江, 等. 相变材料的封装定型技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2019,47(9):58-61.
- [14] Hühlein Stephan, König-Haagen Andreas, Brüggemann Diete. Macro-Encapsulation of Inorganic Phase-Change Materials (PCM) in Metal Capsules[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2018,11(9).
- [15] Long Gao, Xuegeng Sun, Baizhong Sun, et al. Preparation and thermal properties of palmitic acid/expanded graphite/carbon fiber composite phase change materials for thermal energy storage[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019,114:1-11.
- [16] Pumin Hou, Jinfeng Mao, Rongrong Liu, et al. Improvement in thermodynamic characteristics of sodium acetate trihydrate composite phase change material with expanded graphite[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2019,137(4):1295-1306.
- [17] Yifan Wu, Zhiwei Yang, Niuniu Wu, et al. Design of three-dimensional interconnected porous hydroxyapatite ceramic-based composite phase change materials for thermal energy storage[J]. International Journal of Energy Research, 2020,44(14):11930-11940.
- [18] 施韬, 方云, 张海祥, 等. 定型相变材料的研究进展[J]. 材料导报, 2015,29(S2):437-439,442.
- [19] Hasse C, Grenet M, Bontemps A. Realization, test and modelling of honeycomb wallboards containing a Phase Change Material[J]. Energy&Building, 2010,43(1):232-238.
- [20] Sayanthan Ramakrishnan, Xiaoming Wang, Jay Sanjayan, et al. Development of thermal energy storage cementitious composites (TESC) containing a novel paraffin/hydrophobic expanded perlite composite phase change material[J]. Solar Energy, 2017,158:626-635.