

基于溶-凝胶制备工艺的 SiO₂ 基复合 相变材料研究综述

肖 婷¹, 钱国平^{1,2}, 金 娇^{1,2}, 刘 浪¹, 白献萍¹, 金大中¹, 黄乾晋¹

(1. 长沙理工大学交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114)

(2. 长沙理工大学 特殊环境道路工程湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114)

摘 要: 相变材料可吸收或释放潜热, 从而拥有储能调温潜力。溶-凝胶工艺制备的 SiO₂ 基体可为相变材料提供优良的骨架结构, 改善相变材料的泄露问题。总结国内外相关文献, 介绍了溶-凝胶制备工艺及 SiO₂ 基复合相变材料的形貌。阐述了 SiO₂ 基体与相变材料间的化学相容性、SiO₂ 基体对相变材料结晶性能的影响以及 SiO₂ 基复合相变材料的热物性、热循环稳定性和储/放热性能。最后对引入碳纤维/碳纳米管和金属/金属氧化物粒子等功能型材料, 以增强其导热性能及光热转化能力的两类增强型 SiO₂ 基复合相变材料进行了概述。

关键词: 相变材料; SiO₂ 基体; 溶-凝胶法; 复合

中图分类号: U414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)11-1113-08

Review on Research in SiO₂ Matrix Composite Phase Change Materials Based on Sol-Gel Method

XIAO Ting¹, QIAN Guoping^{1,2}, JIN Jiao^{1,2}, LIU Lang¹, BAI Xianping¹,
JIN Dazhong¹, HUANG Qianjin¹

(1. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science and Technology,
Changsha 410114, China)

(2. Key Laboratory of Special Environment Road Engineering of Hunan Province, Changsha University of
Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Phase change materials (PCMs) can absorb or release latent heats. Thus, PCMs exhibit the great potential in terms of adjusting temperature and storing energy. The SiO₂ matrix prepared by sol-gel process can provide PCMs with excellent framework structure and improves the leakage of PCMs. The sol-gel preparation process and the morphologies of SiO₂ matrix composite PCMs are briefly introduced based on the summary of the domestic and international references. Furthermore, the chemical compatibility between SiO₂ matrix and PCMs, the effect of SiO₂ matrix on the crystallization properties of PCMs, and the thermal properties, thermal cycling stability and storage/release properties of SiO₂ matrix composite PCMs are described. Finally, two types of reinforced SiO₂ matrix composite PCMs, which include functional materials such as carbon fiber, carbon nanotubes, metal particles, and metal oxide particles to enhance the thermal conductivity and photothermal conversion, are summarized.

Key words: phase change materials; SiO₂ matrix; sol-gel method; composite

1 前 言

相变材料是指在恒定温度或在狭窄温度范围内发生

物态变化并储存或释放大量热量的物质。利用相变材料进行热能储存与利用, 是太阳能、建筑节能、商业制冷、余热回收等领域的热点^[1,2]。相变材料种类繁多, 目前可利用的相变材料已达 20 000 多种^[3]。应用最广泛的分类方法是 Abhat 于 1983 年提出的, 即将相变材料分为固-固、固-液、液-气和固-气 4 种类型^[4]。其中, 固-液相变材料因储能密度高、体积变化量小而受到广泛研究。固-液相变材料中的有机类材料导热系数低且热响应性差, 无机类材料具有腐蚀性^[5]。此外, 固-液相变材料

收稿日期: 2018-06-10 修回日期: 2018-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51704040, 51778071)

第一作者: 肖 婷, 女, 1993 年生, 硕士

通讯作者: 金 娇, 女, 1988 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: jinjiao@csust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201806010

在吸热融化后易产生流动, 发生泄漏^[6]。上述缺点制约了固-液相变材料在各个领域中的直接应用。

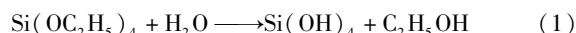
溶-凝胶法制得的 SiO_2 基体是一种重要的无机非晶态材料, 具有独特的三维网状结构, 熔点较高, 热稳定性及化学稳定性优异, 且具有一定的机械强度^[7, 8]。将相变材料通过溶-凝胶法嵌入 SiO_2 基体材料的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 三维网络结构中或封装进 SiO_2 形成的硅壳中可制备形态稳定的复合相变材料。 SiO_2 基体可有效限制相变材料融化后的宏观流动, 减少相变材料在多次热循环后的质量损失并增强其导热性能; 且 SiO_2 基体可减少相变材料与周围材料和环境的有害相互作用, 延长相变材料寿命^[9-11]。定形复合相变材料常用的制备方法有真空吸附、插层、接枝、溶-凝胶法等。其中, 真空吸附和插层的基体均为无机多孔材料, 反应体系为固-液不均相体系, 相变材料与基体相互分离的趋势明显。接枝法对原料纯度要求高且接枝率低。溶-凝胶法为湿式化学方法, 反应温和, 两相分散均匀, 具有良好的发展前景^[12, 13]。本文基于国内外相关文献, 简单介绍了溶-凝胶法制备 SiO_2 基复合相变材料的进展, 并对 SiO_2 基复合相变材料的性能进行了详细的综述。此外, 对基于溶-凝胶法制备的两种增强型 SiO_2 基复合相变材料进行了概述。

2 SiO_2 基复合相变材料的制备工艺和形貌

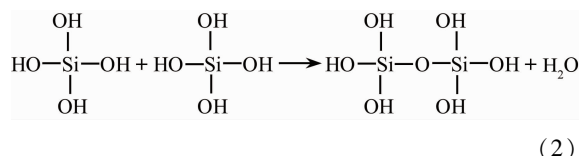
2.1 溶-凝胶法制备 SiO_2 基复合相变材料

溶-凝胶法制备 SiO_2 基复合相变材料时, 常以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱物, 根据配方体系中是否含有乳化剂可将方法分为两大类, 其溶-凝胶工艺基本原理一

致^[14, 15]。添加酸溶液将 pH 值控制在 2~2.5, TEOS 在 H^+ 催化作用下水解生成硅酸 ($\text{Si}(\text{OH})_4$), 形成硅溶胶溶液, 其化学反应如式(1)所示:



调节 PH 至中性, 硅酸分子间发生缩合反应脱水形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 三维空间无机网络结构, 溶胶陈化变成凝胶, 可限制液态相变材料流动, 其化学方程如式(2):



未使用乳化剂时, 常采用超声波对硅溶胶溶液与相变材料进行均匀混合。混合体系中的空化核(微小气泡)在超声波作用下不断振动, 聚集能量, 当聚集的能量达到某一阈值时, 空化核急剧崩溃闭合。这一“超声空化”现象提高了硅溶胶溶液与相变材料非均相反应物间的均匀混合, 加速反应物和产物的扩散, 促进新相的形成^[16]。Tang 等将聚乙二醇 (PEG) 与 TEOS 水解获得的 SiO_2 凝胶混合, 经超声波分散并陈化后制得 PEG/ SiO_2 复合相变材料, 具体的制备工艺流程如图 1 所示^[17]。

使用乳化剂时, 乳化剂分子结构中同时存在亲水基和亲油基, 相变材料与乳化剂溶液混合后, 亲油基呈尾状伸入相变材料中, 亲水基伸入水中, 形成稳定的水包油 O/W 微乳液^[18, 19]。将微乳液滴入硅溶胶溶液中, 因硅酸分子与乳化剂亲水基团间产生氢键作用, 硅酸分子

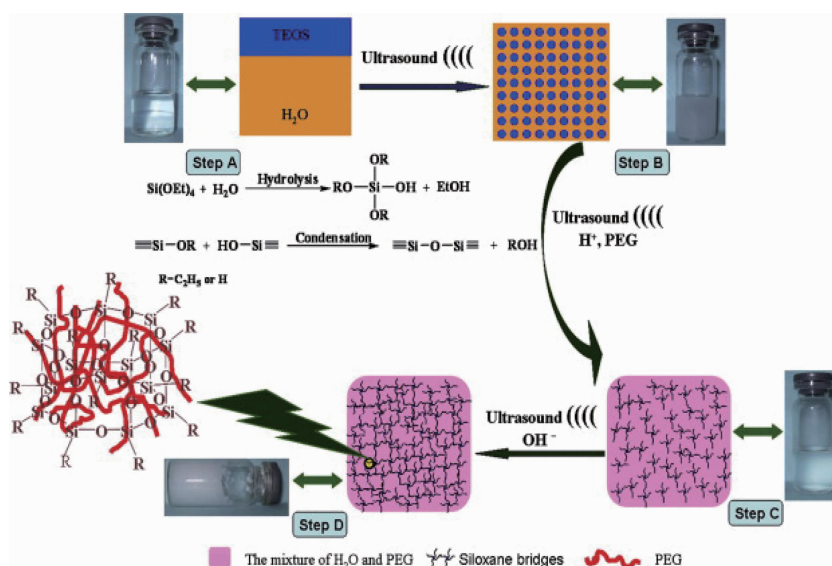


图 1 PEG/ SiO_2 复合相变材料超声辅助合成的示意图^[17]

Fig. 1 Schematic synthesis of PEG/ SiO_2 composite phase change materials assisted by ultrasound^[17]

被吸引到乳液液滴表面^[20]。同时, 溶胶溶液与乳液混合可降低氢离子浓度并导致 pH 值升高, 硅酸分子在界面处发生缩合反应形成硅壳^[21]。Zhang 等将正十八烷分散在含有乳化剂 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物的水溶液

中制得稳定的水包油 O/W 微乳液, TEOS 水解生成的硅酸在微乳液的油水界面进一步缩聚从而制得具有核-壳结构的 SiO_2 基复合相变微胶囊, 工艺流程如图 2 所示^[22]。

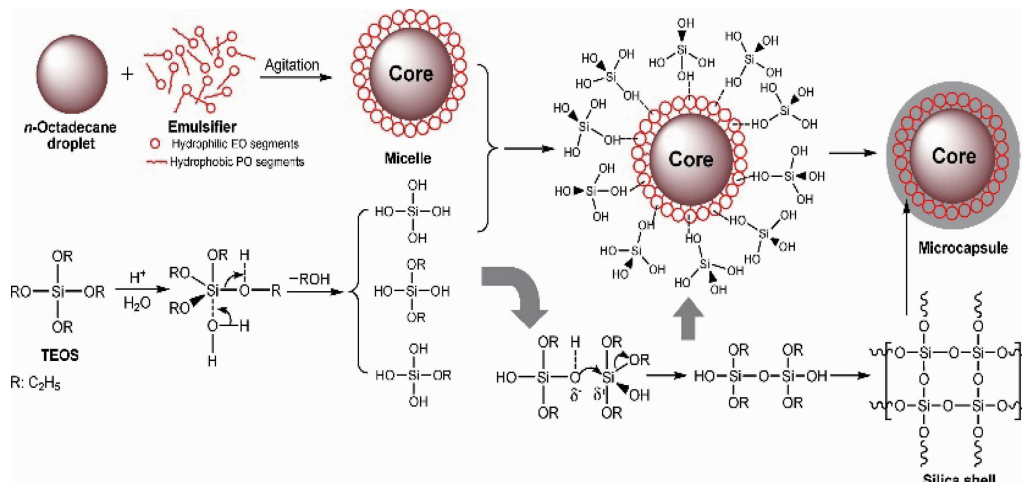


图 2 溶-凝胶法制备正十八烷/ SiO_2 相变微胶囊的示意图^[22]

Fig. 2 Schematic formation of the n-octadecane/ SiO_2 via sol-gel method^[22]

2.2 SiO_2 基复合相变材料形貌

溶-凝胶法制备的 SiO_2 基复合相变材料形态稳定, 图 3 例举了部分研究中的一些 SiO_2 基复合相变材料的形貌照片。图 3a 为超声波分散制备的 PEG/ SiO_2 的透射偏振显微镜照片, 可以清晰地看到 SiO_2 骨架结构及被 SiO_2 骨架结构分隔的一个个相变单元^[23]。图 3b 为

PEG/ SiO_2 的 SEM 照片, SiO_2 框架结构上覆盖着厚厚的 PEG, 整体呈不规则形态^[24]。图 3c 和 3d 分别为乳液界面聚合工艺下制备的正十八烷/ SiO_2 的 SEM 照片和光学显微镜照片, 图中复合相变材料表面致密光滑, 无明显缺陷, 且具有明确的核-壳结构, 平均粒径约为 $10\ \mu\text{m}$ ^[22, 25]。

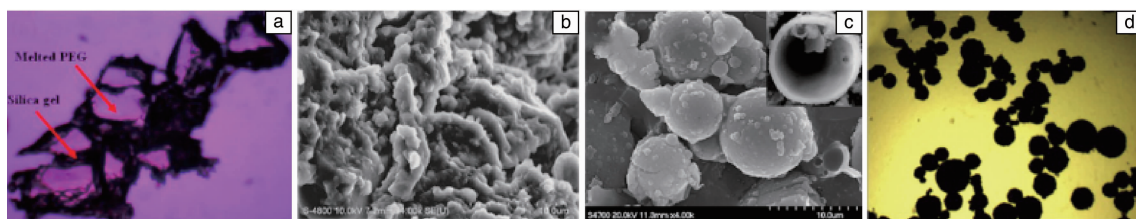


图 3 PEG/ SiO_2 的透射偏振显微镜照片(a)^[23]; PEG/ SiO_2 的 SEM 照片(b)^[24]; 正十八烷/ SiO_2 的 SEM 照片(c)^[22] 和光学显微镜照片(d)^[25]

Fig. 3 Transmission polarized microscope image of PEG/ SiO_2 (a)^[23]; SEM image of PEG/ SiO_2 (b)^[24]; SEM image (c)^[22] and optical microscope image (d)^[25] of n-octadecane/ SiO_2

3 SiO_2 基复合相变材料性能研究

3.1 化学相容性及结晶性

不少研究对相变材料与 SiO_2 基体间的化学相容性及结晶行为进行了探索, 结果均表明相变材料与 SiO_2 基体在复合过程中并未发生化学作用, SiO_2 基体未对相变材料的结晶行为产生较大影响^[26-28]。Şahan 等通过对硬脂酸(SA)、 SiO_2 以及 SA/ SiO_2 的红外光谱进行分析, 发现

SA/ SiO_2 的光谱上并无新的特征峰出现, SiO_2 仅为 SA 负载、固定的基体^[29]。He 等采用偏光显微镜对 PEG 在加热(图 4a~4d)和冷却(图 4e~4h)过程中的结晶行为进行了记录, 明亮区域是结晶 PEG, 黑暗区域是无定形 SiO_2 骨架结构。在加热过程中, PEG 球晶逐渐消失, PEG 片段从晶相转移到非晶相。冷却过程中, PEG 的球晶逐渐出现并不断径向增长, SiO_2 骨架结构的存在并未影响 PEG 的晶型^[30]。何丽红等将 PEG/ SiO_2 的实测相变焓与

理论相变焓进行对比,发现 SiO₂ 作为杂质存在会降低 PEG 的结晶度, SiO₂ 基体限制了 PEG 分子链在结晶过程

中的自由运动,阻碍了 PEG 链聚集形成晶体,降低了结晶度^[31]。

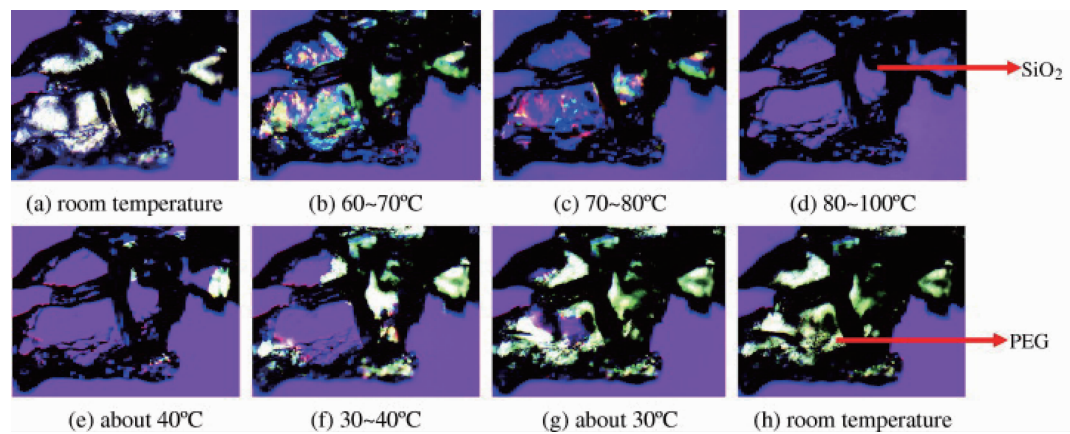


图 4 PEG/SiO₂在加热(a~d)和冷却(e~f)过程中的相变行为^[30]

Fig. 4 Crystallization behaviors of PEG/SiO₂ during heating (a~d) and cooling (e~f) process^[30]

3.2 热物性能

相变焓和相变温度是表征相变材料热物性能的两大重要指标。溶-凝胶法制备 SiO₂ 基复合相变材料时,由于 SiO₂ 的引入,复合相变材料的各热物性能指标较纯相变材料均有一定程度的变化^[32-34]。表 1 列举了部分文献中纯相变材料(PCM 质量分数为 100%)及 SiO₂ 基复合相变材料(PCM 质量分数小于 100%)的相变焓及相变温度。由表 1 可知, SiO₂ 基复合相变材料的相变焓均小于纯相变材料,且与复合相变材料中相变材料的质量分数成正比。部分研究表明, SiO₂ 基复合相变材料的相变温度比纯相变材料低,另有部分研究表明 SiO₂ 基复合相变材料的相变温度比纯相变材料高^[21, 22]。SiO₂ 基复合相变材料相变温度的升高或降低跟相变材料与基体间的相互作用有关。相变材料与 SiO₂ 基体界面间强的氢键、表面张力和毛细管力等作用使得固液相变受限,相变温度升高。

表 1 纯相变材料和 SiO₂ 基复合相变材料热物性能

Table 1 Thermal properties of pure phase change materials and SiO₂ matrix phase change materials

Samples	Mass percentage of PCMs/%	<i>T_m</i> /°C	$\Delta H_m / (J \cdot g^{-1})$	Ref.
PEG1000	100	34.9	168.6	[21]
	80	32.0	111.1	
	100	52.2	182.9	
	80	52.0	109.4	
N-octadecane	100	26.7	214.6	[22]
	70	27.1	184.9	
	60	27.2	142.6	
	50	26.9	123.0	

PEG 与 SiO₂ 基体间的弱相互作用力或排斥型相互作用力(SiO₂ 基体为酸性,若相变材料中含有一COOH 基团)会导致相变温度下降^[35, 36]。此外,相变温度的变化还与体积变化、焓变、压力变化有关。可用克拉伯龙方程对其关系进行描述,如式(3)^[37]:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta V}{\Delta H} \Delta P$$
 (3)

式中, *T*₂ 和 *T*₁ 分别表示状态 2 和状态 1 时的相变温度, Δ*V* 表示体积变化, Δ*H* 表示焓变, Δ*P* 代表压强差。相变温度偏移方向是上述各因素耦合的结果。

3.3 热循环稳定性

热循环稳定性是衡量复合相变材料使用寿命及耐久性的重要性能之一,研究中用来表征热循环稳定性的参数常有相变焓变化、质量损失等^[38, 39]。SiO₂ 作为基体材料,可有效减少相变材料的质量损失,增强热循环稳定性,提高相变材料的储藏可靠性^[40, 41]。刘广英在 0~60 °C 范围内对 PEG2000/SiO₂ 进行 10 次热循环实验,并按式 $\gamma = \Delta m / m$ 计算得到 PEG 的质量损失百分率仅为 0.25%,其中 Δ*m* 为质量变化, *m* 为原有质量^[42]。Wu 等对三甲基氨基甲烷(Tris)/SiO₂ 进行了 70 次热循环实验,得出其相变焓随次数的变化如图 5a 所示,可以看出相变焓随热循环次数的增加而减小,最后稳定在 146 J · g⁻¹ 左右。图 5b 为 Tris/SiO₂ 经历 10 次热循环后的形态,可以看出 SiO₂ 外壳光滑无破损,表明 Tris/SiO₂ 具有可逆的热循环性能^[43]。

3.4 储/放热性能

复合相变材料的储/放热性能常通过记录其在储放热过程中温度随时间的变化曲线进行探究。Li 等研究了石

蜡/ SiO_2 复合相变材料分别在 80 和 20 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中的升温及降温曲线(图 6), 由图可知, 升温及降温过程中石蜡@ SiO_2 复合相变材料达到温度平台所用的时间比纯石蜡分别减少 4.5 和 3 min^[44]。现有的多数研究认为 SiO_2 基体具有较高的导热系数, SiO_2 骨架结构可以增大导热

面积、减少导热距离, 提高复合相变材料的导热系数, 加快储/放热速率, 减少储/放热时间^[45, 46]。复合相变材料形成后单位质量的储/放热能力的降低同时也影响着其升高或降低到平台温度所用的时间, 仍需对多重影响因素进行更深入、仔细的探讨。

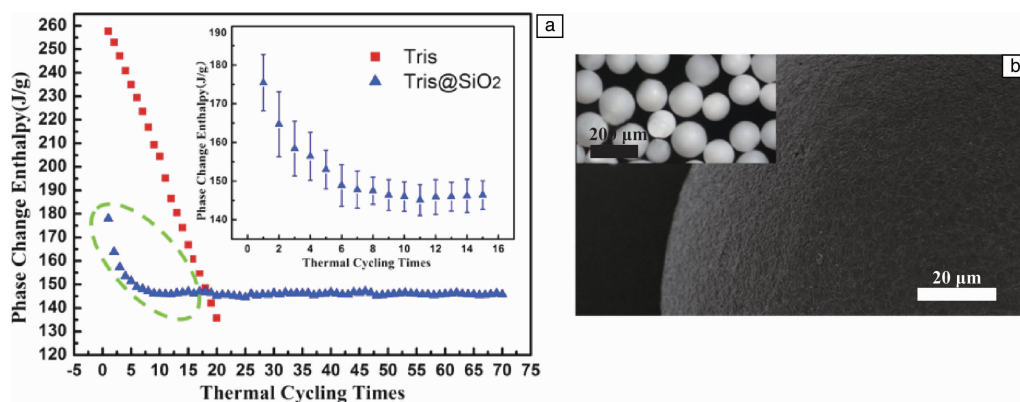


图 5 相变焓与热循环次数之间的关系(a); 10 次热循环后 Tris/ SiO_2 的 SEM 照片和偏光显微镜照片(b)^[43]

Fig. 5 Relationship between phase change enthalpy and thermal cycling times (a); SEM image and polarizing micrograph photograph of the Tris/ SiO_2 after 10 times of thermal cycling (b)^[43]

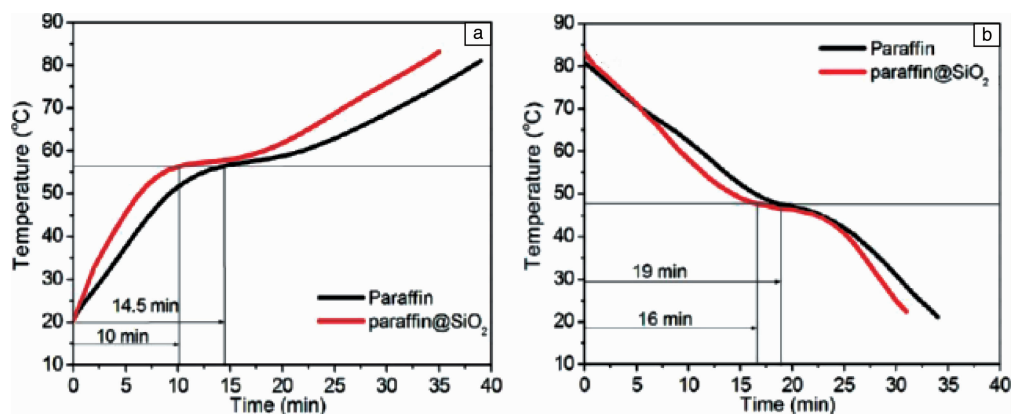


图 6 纯石蜡和微胶囊化石蜡/ SiO_2 复合材料在升温过程(a)和降温过程(b)的温度-时间曲线^[44]

Fig. 6 Temperature-time curves for melting process (a) and freezing process (b) of pure paraffin and the microencapsulated paraffin/ SiO_2 composite^[44]

4 增强型 SiO_2 基复合相变材料

不少学者在 SiO_2 基复合相变材料的基础上进一步引入功能型材料, 开发出光热转换效率高、导热性能强的增强型 SiO_2 基复合相变材料。

4.1 碳纳米管/碳纤维增强 SiO_2 基复合相变材料

复合相变材料被广泛应用于太阳能领域, 但约 44% 的可见光因光热转换效率低而不能被直接有效应用^[47]。碳纤维(CF)及多壁碳纳米管(MWCNTs)导热性、耐腐蚀性、耐久性良好, 将其掺入 SiO_2 基复合相变材料中可显著提高其光热转换能力^[48-50]。Liu 等掺入 CF 并通过溶-凝胶工艺成功制备出具有高导热率和低成本的 CF/PEG/ SiO_2

复合相变材料, 其工艺如图 7a 所示。图 7b 为不同 CF 含量的 CF/PEG/ SiO_2 复合相变材料固体紫外-可见光吸收曲线, 可以明显看出 CF 的掺入提高了复合材料的吸光度, 且吸光度随 CF 掺杂量的增加而增加^[51]。Tang 等将 MWCNTs 成功引入 PEG/ SiO_2 /MWCNTs 复合相变材料中, 研究结果表明 MWCNTs 是光热转换中的“光子捕获器和分子加热器”^[52]。

4.2 金属/金属氧化物粒子改良 SiO_2 基复合相变材料

绝大多数有机相变材料的导热性能差, 如液态蜡的导热系数仅为 0.1~0.2 W/(m·K)^[53]。将金属/金属氧化物粒子掺入 SiO_2 基复合相变材料中可进一步增大复合相变材料的导热性能, 提高其储能效率, 延长相变材料

的使用寿命^[54, 55]。Tang 等通过溶-凝胶工艺成功制备 PEG6000/SiO₂-Al₂O₃ 复合相变材料, 其制备原理如图 8a 所示。由图 8b 可知 PEG6000/SiO₂-Al₂O₃ 的导热系数与掺杂量(质量分数, 下同)成正比, 当 Al₂O₃ 掺杂量为 12.6% 时, PEG6000/SiO₂-Al₂O₃ 的导热系数与 PEG6000 及 PEG6000/SiO₂ 相比, 分别提高了 46.5% 及 20.80%^[56]。

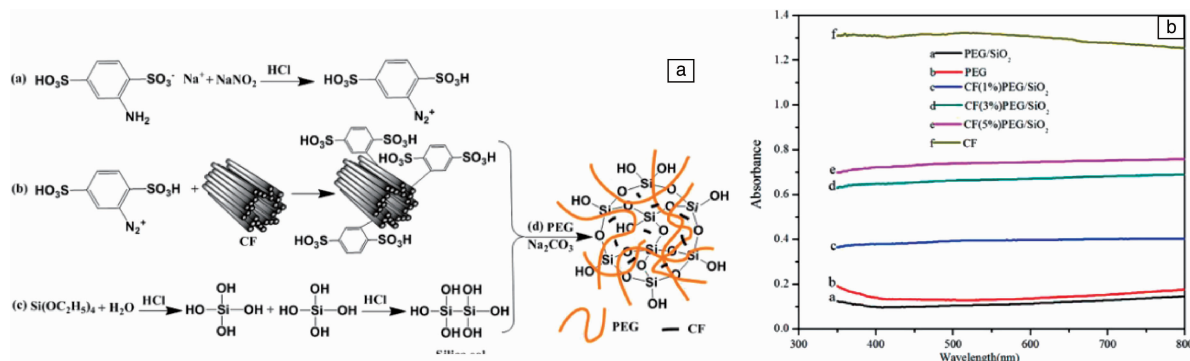


图 7 CF/PEG/SiO₂ 的制备流程示意图(a); 不同 CF 含量的 CF/PEG/SiO₂ 复合相变材料固体紫外-可见光吸收曲线(b)^[51]

Fig. 7 Schematic illustration of the preparation process of CF/PEG/SiO₂ composite PCMs (a); Solid ultraviolet-visible absorption curves of CF/PEG/SiO₂ composite PCMs with different content of CF(b)^[51]

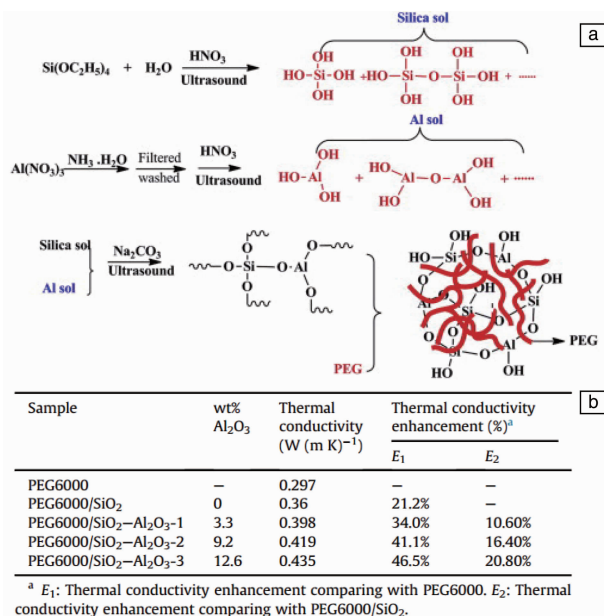


图 8 PEG6000/SiO₂-Al₂O₃ 的合成示意图(a)和导热系数(b)^[56]

Fig. 8 Schematic synthesis (a) and thermal conductivities (b) of the PEG6000/SiO₂-Al₂O₃^[56]

5 结 语

考虑到相变过程中物态变化导致的流动及泄露等问题, 大量研究者探索通过 SiO₂ 溶-凝胶工艺制备定形复合相变材料。SiO₂ 具有良好的热稳定性, 作为支撑基体不易与相变材料发生反应, 与相变材料具有良好的兼容性。

Jiang 等将 Fe₃O₄ 引入复合相变材料中, 发现材料表现出超顺磁性, 且具有良好的导热性和储能效率^[57]。董颖慧将纳米 Ag、纳米 ZnO、纳米 CeO₂ 分别掺入复合相变材料中, 发现掺入后复合相变材料的导热率比 PEG6000/SiO₂ 分别增强 40.14%, 7.24% 和 9.03%^[58]。

SiO₂ 形成的骨架结构不仅可以有效改善相变材料液相流动的限制性应用难题, 而且可以提高相变材料与应用环境的相容性。因此, SiO₂ 溶-凝胶工艺制备的定形复合相变材料拥有良好的应用前景。

在 SiO₂ 溶-凝胶工艺制备定形复合相变材料的基础上, 引入碳纤维及多壁碳纳米管、金属及其氧化物粒子等功能性材料制备增强型复合相变材料, 研发更多满足更广泛应用要求的新型多功能型复合相变材料, 成为 SiO₂ 基复合相变材料的发展方向之一。现有 SiO₂ 基复合相变材料研究采用的相变材料多为单元相变材料, 可基于共晶相变理论探讨多元体系相变材料在溶-凝胶工艺制备 SiO₂ 基复合相变材料中的应用。此外, 成本是材料商业化的重要因素之一, 努力改进或开发新工艺降低溶-凝胶复合工艺成本, 推动其工厂化生产, 是 SiO₂ 基复合相变材料现阶段面临的挑战。

参考文献 References

- [1] CUI W, ZHANG H, XIA Y, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2018, 131(1): 57-63.
- [2] LAMNATOU C, MOTTE F, NOTTON G, *et al.* Journal of Environmental Management[J], 2018, 212: 301-310.
- [3] 王军. 相变控温混凝土的理论基础研究和制备[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- WANG J. Study on the Basic Theories and Preparation of Phase Change and Temperature Self-Control Concrete[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.

- [4] MEMON S A. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2014, 31: 870-906.
- [5] PASUPATHY A, VELRAJ R, SEENIRAJ R. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2008, 12 (1): 39-64.
- [6] TATSIDJODOUNG P, LE PIERRES N, LUO L. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2013, 18: 327-349.
- [7] FANG G, LI H, LIU X. Materials Chemistry and Physics[J], 2010, 122(2/3): 533-536.
- [8] FANG G, LI H, CHEN Z, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2010, 181(1/3): 1004-1009.
- [9] LI H, FANG G, LIU X. Journal of Materials Science[J], 2010, 45 (6): 1672-1676.
- [10] WANG W, YANG X, FANG Y, *et al.* Applied Energy[J], 2009, 86 (2): 170-174.
- [11] ZHANG S, WANG S, ZHANG J, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2013, 117(44): 23412-23417.
- [12] REN J, MA B, SI W, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2014, 71(71): 53-62.
- [13] JIN J, LIN F, LIU R, *et al.* Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 16998.
- [14] O'SULLIVAN M, ZHANG Z, VINCENT B. Langmuir[J], 2009, 25 (14): 7962-7966.
- [15] 汪莎莎. 沥青混合料用复合定形相变材料制备与性质研究[D]. 西安: 长安大学, 2011.
WANG S S. Research on Preparation and Properties of CFPCM Using in Asphalt Mixture[D]. Xi'an: Chang'an University, 2011.
- [16] 贾超, 唐炳涛, 张淑芬, 等. 复合材料学报[J], 2012, 29(1): 85-90.
JIA C, TANG B T, ZHANG S F, *et al.* Acta Materiae Compositae Sinica[J], 2012, 29(1): 85-90.
- [17] TANG B, CUI J, WANG Y, *et al.* Solar Energy[J], 2013, 97: 484-492.
- [18] HE F, WANG X, WU D. Renewable Energy[J], 2015, 74: 689-698.
- [19] FANG G, CHEN Z, LI H. Chemical Engineering Journal[J], 2010, 163(1/2): 154-159.
- [20] CHEN Z, CAO L, FANG G, *et al.* Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering[J], 2013, 17(2): 112-123.
- [21] WANG L Y, TSAI P S, YANG Y M. Journal of Microencapsulation[J], 2006, 23(1): 3-14.
- [22] ZHANG H, WANG X, WU D. Journal of Colloid and Interface Science[J], 2010, 343(1): 246-255.
- [23] LI J, HE L, LIU T, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2013, 118: 48-53.
- [24] YANG H, FENG L, WANG C, *et al.* European Polymer Journal[J], 2012, 48(4): 803-810.
- [25] HE F, WANG X, WU D. Energy[J], 2014, 67: 223-233.
- [26] SHI J, WU X, FU X, *et al.* Thermochimica Acta[J], 2015, 617: 90-94.
- [27] CHANG C C, TSAI Y L, CHIU J J, *et al.* Journal of Applied Polymer Science[J], 2009, 112(3): 1850-1857.
- [28] ZHANG H, SUN S, WANG X, *et al.* Colloids and Surfaces A[J], 2011, 389(1-3): 104-117.
- [29] ŞAHAN N, PAKSOY H. Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2017, 159: 1-7.
- [30] HE L, LI J, ZHOU C, *et al.* Solar Energy[J], 2014, 103: 448-455.
- [31] 何丽红, 李菁若, 曹长斌, 等. 新型建筑材料[J], 2013, 40(8): 28-31.
HE L H, LI J R, CAO C B, *et al.* New Building Materials[J], 2013, 40(8): 28-31.
- [32] WU C B, WU G, YANG X, *et al.* Colloids and Surfaces A[J], 2014, 457: 487-494.
- [33] FANG G, LI H, CHEN Z, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2011, 95(7): 1875-1881.
- [34] LUO Z, ZHANG H, GAO X, *et al.* Energy and Buildings[J], 2017, 147: 41-46.
- [35] ZHANG D, TIAN S, XIAO D. Solar Energy[J], 2007, 81(5): 653-660.
- [36] WANG C, FENG L, LI W, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2012, 105: 21-26.
- [37] 肖鑫. 多孔基相变蓄能材料的热质传递现象和机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
XIAO X. Investigation on Heat and Mass Transfer Characteristics of Composite Phase Change Materials with Porous Media[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- [38] XU T, CHEN Q, ZHANG Z, *et al.* Building and Environment[J], 2016, 104: 172-177.
- [39] SHI X, XU S, LIN J, *et al.* Materials Letters[J], 2009, 63(5): 527-529.
- [40] LATIBARI S T, MEHRALI M, MEHRALI M, *et al.* Energy[J], 2013, 61: 664-672.
- [41] YIN D, MA L, LIU J, *et al.* Energy[J], 2014, 64: 575-581.
- [42] 刘广英. 相变材料在半柔性路面中的应用[D]. 西安: 长安大学, 2013.
LIU G Y. The Application of Phase Change Materials in the Semi-Flexible Pavement[D]. Xi'an: Chang'an University, 2013.
- [43] WU C B, WU G, YANG X, *et al.* Applied Energy[J], 2015, 154: 361-368.
- [44] LI B, LIU T, HU L, *et al.* ACS Sustainable Chemistry and Engineering[J], 2013, 1(3): 374-380.
- [45] IBRAHIM N I, AL-SULAIMAN F A, RAHMAN S, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2017, 74: 26-50.
- [46] ZHANG P, XIAO X, MENG Z N, *et al.* Applied Energy[J], 2015, 137: 758-772.
- [47] ARMAROLI N, BALZANI V. Angewandte Chemie International Edition[J], 2007, 46(1/2): 52-66.
- [48] TIAN B, YANG W, LUO L, *et al.* Solar Energy[J], 2016, 127: 48-55.
- [49] LI M, WU Z, TAN J. Applied Energy[J], 2012, 92: 456-461.
- [50] 朱秀珍, 李彦山, 史全, 等. 化工新型材料[J], 2017, 45(4):

- 53-55.
- ZHU X Z, LI Y S, SHI Q, *et al.* New Chemical Materials [J], 2017, 45(4): 53-55.
- [51] LIU Z, WEI H, TANG B, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2018, 174: 538-544.
- [52] TANG B, WANG Y, QIU M, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2014, 123: 7-12.
- [53] IBRAHIM N I, AL-SULAIMAN F A, RAHMAN S, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2017, 74: 26-50.
- [54] KUMAR V B, ANNAMANEDI M, PRASHAD M D, *et al.* Journal of Nanoparticle Research[J], 2013, 15(9): 1904.
- [55] 邱美鸽, 唐炳涛, 张淑芬, 等. 复合材料学报[J], 2013, 30(3): 93-99.
- QIU M G, TANG B T, ZHANG S F, *et al.* Acta Materiae Compositae Sinica [J], 2013, 30(3): 93-99.
- [56] TANG B, WU C, QIU M, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2014, 144(1/2): 162-167.
- [57] JIANG F, WANG X, WU D. Applied Energy[J], 2014, 134(12): 456-468.
- [58] 董颖慧. 纳米材料掺杂 SiO₂/PEG 复合相变材料的结构与性能研究[D]. 广东: 暨南大学, 2016.
- DONG Y H. Preparation and Characterization of SiO₂/PEG Composite with Nano Materials Doping as Shape-Stabilized Phase Change Materials[D]. Guangdong: Jinan University, 2016.

(编辑 吴 锐)