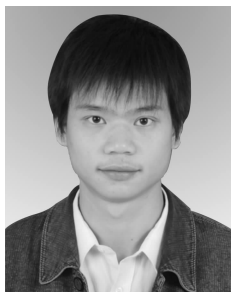


基于矿物特性的太阳能储热材料研究进展

李传常^{1,2}, 罗杰², 江杰云², 杨逸男², 杨华明^{1,2}

(1. 中南大学矿物材料研究中心, 湖南长沙410083)

(2. 中南大学资源生物学院无机材料系, 湖南长沙410083)



李传常

摘要: 相变材料因其优越潜热被广泛应用于太阳能光热技术中, 绝大多数有机相变材料的导热系数非常低, 大多介于 $0.1 \sim 0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间。此外, 相变材料流动性大, 因此需采用导热性能好、具有稳定结构的基体支撑有机相变材料, 改善其应用性能。一些天然矿物具有适当的比热与导热系数、多孔道的微结构以及天然的热稳定性与化学相容性等矿物特性, 被用于支撑相变材料制备太阳能储热材料。探讨了矿物的结构特性与性能优势, 总结了石墨、珍珠岩、蛭石、硅藻土、埃洛石以及石膏等矿物基太阳能储热材料的制备研究。在此基础上介绍了矿物基太阳能储热材料在太阳能建筑节能、太阳能热水器、太阳能热发电等太阳能光热领域中的应用, 并展望了矿物基太阳能储热材料的发展趋势和应用前景。

关键词: 太阳能储热材料; 矿物特性; 相变材料

中图分类号: TK512⁺.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)09-0051-06

Progress on Solar Thermal Energy Storage Materials Based on Mineral Characters

LI Chuanchang^{1,2}, LUO Jie², JIANG Jieyun², YANG Yinan², YANG Huaming^{1,2}

(1. Research Center for Mineral Materials, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Department of Inorganic Materials, School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The phase change materials (PCM) have been widely used in the fields of solar thermal technology due to their privileged latent heat. But the thermal conductivities of PCM are low and ranged of $0.1 \sim 0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, also the PCM are form unstable. So the host materials with the high thermal conductivity and form-stable are needed to support the PCM and enhanced their application performance. Some natural Mineral materials were selected as supports of phase change materials for solar thermal energy storage materials (STESM) due to their mineral characters; suitable specific heat and thermal conductivity, porous microstructure, natural thermal stability and chemical compatibility. This paper discusses the structural characters and performance advantages of the minerals, and reviews recent advances in the preparation of mineral-based STESM which from graphite, perlite, vermiculite, diatomite, halloysite and gypsum. And their applications in the fields of solar thermal are introduced; energy conservation in building, solar water heater and concentrating solar power; also the research direction and the future development tendency were pointed out.

Key words: solar thermal energy storage materials; mineral characters; phase change materials

1 前言

随着全球能源危机, 低碳经济得到世界各国的提

倡, 可再生能源以及节能减排成为社会关注的热点。太阳能作为最清洁的可再生能源, 在所有的可再生能源中, 分布最广且易得。为了克服太阳能随着时间和天气的变化呈现的不稳定性和不连续性, 就需要储热系统把太阳能储存起来, 在太阳能不足时再释放出来, 以保证太阳能供应的稳定性和连续性^[1]。目前, 太阳能储存方式主要有2类^[2]: ①转化为电能储存, 主要涉及光伏技术; ②太阳能直接储存, 主要涉及光热技术。而太阳能储存的方式有: 显热储热、潜热储热(相变储热)、化学储热。其中以相变储热最为

收稿日期: 2012-4-9

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2011]1139号); 国家大学生创新训练项目(AL11484); 中南大学大学生创新训练项目(CLI11030)

第一作者: 李传常, 男, 1983年生, 博士

通讯作者: 杨华明, 男, 1968年生, 博士, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.09.07

常见^[3]。

相变材料(Phase Change Materials, PCM)因其优越潜热被广泛应用于光热技术中,绝大多数有机相变材料的导热系数非常低,大多在 $0.1 \sim 0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间^[4]。如果不采取一些强化传热措施,有机相变材料基本上无法用于大多数储能装置。有研究者^[5]提出利用矿物材料的矿物特性,将矿物材料与相变材料复合,制备基于多孔矿物介质的相变储热复合材料即矿物基太阳能储热材料,依靠导热性能较好的多孔矿物介质骨架增强相变材料导热传热能力。与传统方法相比,采用矿物材料具有导热强化效果均匀、制备方法简便、成本低等优点。此外,有些金属矿物本身就具备较好的导热性能以及较大显热储存能力,也被制备成矿物基储热材料应用于太阳能光热领域。本文从以下几个方面综述矿物基太阳能储热材料:①矿物特性与优势;②矿物基太阳能储热材料的制备;③应用实例等。

2 矿物特性与优势

着眼于太阳能储热材料的应用要求,从矿物比热与导热性能、矿物微结构、矿物热稳定性与化学兼容性等 3 类矿物特性阐述矿物制备太阳能储热材料的优势。

2.1 矿物的比热与导热性能

储热方式有 3 种:显热、潜热以及化学反应储热。而矿物材料储热的方式是显热和潜热储热,以显热储热为主。当矿物材料与相变材料复合后,显热和潜热储热共存。从成本以及热物性能方面综合考虑,金属矿中的铁矿石、铜矿以及它们的矿物尾渣,可以应用于高温储热技术领域。其中赤铁矿氧化铁含量为 60%~80%,比热为 $611 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;土壤中粘土矿物具有较好的比热,一般为 $750 \sim 960 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;且有些非金属矿物经过简单矿物加工处理,可具备很好的导热性能,如石墨制备成多孔石墨骨架其导热系数为 $160 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[5]。

2.2 矿物微结构

非金属矿物孔径结构包括孔道结构和孔隙结构。多孔非金属矿主要有:石墨、珍珠岩、蛭石、硅藻土、埃洛石等,孔径结构特征见表 1。由表 1 可知,几类多孔矿物的孔径分布比较宽泛,可以满足不同相变材料装载的需求,而且具有较大的比表面积,提供了足够的表面张力和毛细管作用力,防止相变材料从多孔道中泄漏出来,因此多孔矿物作为相变材料的支撑材料制备太阳能储热材料具有天然的优势^[6]。

此外,层状结构矿物通过物理和化学手段可以增大其层间距和比表面积,也可作为相变材料的多孔支撑基

体。例如:天然鳞片状石墨的层面间距是 0.34 nm ,经插层处理后,层间距离可达 $3 \sim 4 \text{ nm}$,比表面积可至 $170 \sim 370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7];蛭石经有机插层后层间距从 1.43 nm 增大到 $3 \sim 9 \text{ nm}$ ^[14]。通过插层或膨胀处理后,层状矿物具有了丰富的孔隙结构和较大的比表面积,这为其作为相变材料的支撑基体提供了保障。

表 1 一些非金属矿物的孔结构特征

Table 1 The pore structure of some nonmetallic mineral

Minerals	Pore size/nm	Shape of pore	Specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Expanded graphite ^[7-8]	2.5 ~ 2400	Sheet-porous	15 ~ 370
Expanded perlite ^[6, 9-10]	110 ~ 3100	Porous	2 ~ 110
Expanded vermiculite ^[11]	≈ 100	Layered porous	2 ~ 330
Diatomite ^[12]	15 ~ 100	Porous	7 ~ 13
Halloysite ^[13]	10 ~ 16	Hollow nanotubular	≈ 58

2.3 矿物的热稳定性与化学兼容性

多孔矿物具有天然热稳定性,同时其与有机相变材料具有很好的化学兼容性。例如,将有机相变材料装载进入多孔道中,并经过多次热循环试验,多孔矿物不会与有机相变材料发生化学反应,表现出良好的化学兼容性,而且其在上千次热循环后仍保持原有的结构^[15-16]。

3 矿物基太阳能储热材料

矿物基太阳能储热材料按成分、结构和性质可划分为非金属矿物基太阳能储热材料(3.1~3.6)、非金属/金属矿物复合太阳能储热材料(3.7)。

3.1 石墨复合相变材料

石墨具有很好的导热性能(多孔石墨骨架的导热系数为 $160 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[5]),并且通过插层、高温膨胀、化学处理等手段可以制备成为具有多孔的石墨泡沫(Graphite Foam, GF)和膨胀石墨(Expanded Graphite, EG),多孔石墨内孔表面吸附了亚甲基等非极性脂肪烃基团,这些基团使得多孔石墨对各种脂肪酸及其衍生物具有自动吸附能力^[5, 17]。因此,多孔石墨既可弥补有机相变材料导热差的缺点,又可负载较大的有机相变材料。

张正国等^[18]利用多孔膨胀石墨具有很好的吸附性能和导热性能等矿物特性,将液态石蜡吸附在膨胀石墨的微孔结构内,制备出导热良好的石蜡/膨胀石墨复合相变储热材料。在毛细作用力和表面张力的作用下,液态石蜡很难从石墨的微孔结构内渗透出来,从而抑制了石蜡在储热技术中应用时的液态流动问题,同时,石墨具有较高的导热系数,有助于提高石蜡的导热性能。复合材料中石蜡的负载量为 85.6% (质量分数),其相变

潜热可达 $161.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。复合相变储热材料的储热时间和放热时间分别比纯石蜡缩短了 27.4 % 和 56.4 %。仲亚娟等^[19]以石墨泡沫、膨胀石墨等作为相变储能材料石蜡的强化传热的载体, 复合后的相变材料比纯的石蜡热导率分别提高了 437 倍和 25 倍。研究结果表明^[20]: 膨胀石墨的密度越小, 复合材料的相变潜热越大, 但是导热系数越小; 当膨胀石墨体积密度为 $0.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, 复合 83% (质量分数) 的石蜡时, 具有较好导热能力和相变潜热 (导热系数 $35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 潜热值 $130 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)。膨胀石墨主要是通过其网状结构给复合相变材料提供了热传递通道, 提高了材料的传热性能^[21]。除了石墨复合石蜡制备复合相变材料外, 也有将膨胀石墨与聚乙二醇 (PEG)^[22]、硬脂酸 (SA)^[23]、 NaNO_3 ^[24] 等复合制备储热材料, 也具有很好热稳定性和化学稳定性。

3.2 珍珠岩复合相变材料

珍珠岩是一种火山喷发的酸性熔岩经急剧冷却而成的玻璃质岩石, 当其在 $850 \sim 1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间快速加热可以膨胀至其原体积的 10 ~ 20 倍, 其内部将形成蜂窝状的多孔结构, 通常成为膨胀珍珠岩 (Expanded Perlite, EP)。EP 具有耐火性能强、比表面积大、密度小等特点, 因此被看作制备定形复合相变材料的经济型原料, 并应用于建筑领域。为了克服珍珠岩导热的不足, 通常添加少量的膨胀石墨。

Sarı 和 Karaıpekli^[15] 利用膨胀珍珠岩的这些矿物特性, 采用真空浸渍法将羊蜡酸 (Capric Acid, CA) 封装到多孔 EP, 制备了定形复合相变材料 CA/EP, 其中 CA 的含量为 55% (质量分数), 其熔化温度和固化温度分别为 $31.80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $31.61 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 对应的潜热分别为 $98.12 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $90.06 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 导热系数为 $0.087 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。经过 5 000 次热循环测试该材料仍具有很好热稳定性。之后还添加 10% (质量分数) 的膨胀石墨 (EG) 制备了复合相变材料 CA/EP/EG, 其熔化温度和固化温度有所降低, 分别为 $31.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $31.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 对应的潜热降为 $96.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 但是导热系数提高到 64%。之后, Karaıpekli 和 Sarı^[25] 还将羊蜡酸 (CA) 和肉豆蔻酸 (Myristic Acid, MA) 低共熔物以及月桂酸 (Lauric Acid, LA) 装载至多孔 EP 中, 制备定形相变建筑材料。

3.3 蛭石复合相变材料

蛭石 (Vermiculite, VMT) 是一种多孔、质轻、无毒、简单易得且廉价的矿物。将蛭石加热到 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 它能膨胀 20 倍并发生弯曲。蛭石与有机 PCM 具有很好的化学兼容性。

基于蛭石以上多方面的特性, Karaıpekli 等^[26] 将羊

蜡酸 (CA) 与肉豆蔻酸 (MA) 的低共熔物与蛭石复合, 制备了应用于建筑潜热储存的定形复合相变材料——CA-MA/VMT, CA-MA 负载量为 20% (质量分数)。该定形相变材料的熔化温度和固化温度分别为 $19.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $17.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 潜热为 $27.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 导热系数为 $0.065 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。为了提高 CA-MA/VMT 导热性能, 研究者通过添加 2% (质量分数) 的石墨, 得到了 CA-MA/VMT/EG, 其导热系数提高至 $0.12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (提高了 85%), 其熔化温度和固化温度分别为 $19.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $17.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 相变潜热为 $26.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其后, 该研究者^[16] 也将 CA-LA, CA-PA, CA-SA 等低共熔物脂肪酸真空浸渍至 VMT 中制备了复合储热材料。

3.4 硅藻土复合相变材料

硅藻土 (Diatomite, DI) 是一种生物成因的硅质沉积岩, 由古代硅藻的遗骸组成, 其化学成分主要为 SiO_2 , 此外还有少量 Al_2O_3 , CaO , MgO 等。硅藻土骨架导热系数为 $1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[5]。

Karaman 等^[27] 利用硅藻土的多孔道、轻质、高吸附、热稳定等矿物特性, 采用真空浸渍法将聚乙二醇 (Polyethylene Glycol, PEG) 浸渍到硅藻土多孔道中, 其最大浸渍量为 50% (质量分数), 该复合材料的熔化温度为 $27.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 相变潜热为 $87.09 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 同时采用膨胀石墨提高了其导热系数。张东^[5] 通过对硅藻土基复合材料的导热系数与模型比较研究表明: 复合相变材料的导热系数不仅受多孔矿物介质导热系数的影响, 还会受到复合材料内部结构特征的影响。当复合材料在热传导方向上形成连通性结构时有利于上述增强效果; 而当复合材料形成与热传导方向垂直的层状结构时则不利于上述增强效果, 即使多孔矿物介质具有很高的导热系数也是如此。

3.5 埃洛石复合相变材料

埃洛石 (Halloysite Nanotube, HNT) 是一种硅酸盐矿物, 由无数细管状或纤维状晶体组成。埃洛石具有较大比表面积, 因此可以通过毛细管作用力和表面张力防止相变材料泄漏。此外, 其还具有无毒、廉价易得等优势。

Mei 和 Zhang 等^[13] 利用这些矿物特性, 通过超声等手段将硬脂酸 (Stearic Acid, SA) 装载进入埃洛石纳米管道中, 制备定形相变材料, 其中 SA 的装载量为 60% (质量分数)。复合材料的熔化温度为 $53.46 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 潜热值为 $93.97 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 通过加入 5% (质量分数) 的石墨增大导热系数, 热响应效率提高了 65%。复合储热材料经过 $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 储能试验后, 仍保持原有形状, 且未发生泄漏现象。

3.6 石膏基复合相变建筑材料

石膏是单斜晶系无机非金属矿物,其价格低廉,来源丰富。通过将其与相变材料复合,可以制成相变储能建筑材料。

相变储能建筑材料是一种热功能复合材料,能够将能量以相变潜热的形式贮存起来,实现能量在不同时空位置之间的转换。最近, Oliver^[28]采用商业产品 DS 5001X 相变材料(相变温度 26 °C,相变潜热 110 J · g⁻¹)与石膏混合,并加入一些添加剂制备了复合储热石膏板,其中相变材料的含量为 44.5% (质量分数)。通过与其他石膏材料对比研究,板材厚度为 1.5 cm 的复合石膏板其储热能力是层压石膏板的 5 倍,而且能为室内提供 20 ~ 30 °C 的舒适温度。

3.7 矿物复合储热材料

太阳能热发电(Concentrating Solar Power,简称 CSP)要求储热材料的工作温度 400 °C 以上^[29],即需要高温储热材料,因而混凝土储热材料成为候选材料之一^[30]。某些金属矿渣具有较好的导热性能以及较大的比热,这些金属矿渣与非金属矿物之间的复合,可制备热物性能稳定的显热储热材料。这些利用矿物尾渣制备的显热材料的优点是制备成本低、储热温度高(通常可到 1 000 °C),可用于太阳能热发电储热系统。

朱教群等^[30]在太阳能热发电高温储热材料方面做了大量的研究工作。借鉴耐火浇注料和混凝土的制备方法,用铝酸盐水泥、工业铜矿渣、钢渣、石墨等金属矿渣或非金属矿物,制备了一系列可以满足太阳能热发电厂所需的储热材料。另一方面^[31]还将玄武岩、铝土矿、水泥、硅微粉、铝微粉以及导热性能好的石墨按一定比例混合,并嵌入钢筋,制备混凝土基高温储热材料,室温以及 900 °C 下材料的导热系数分别为 2.34 和 2.87 W · m⁻¹ · K⁻¹。基于矿物资源的综合利用,杨华明等^[32]以赤铁矿为主料、铝土矿尾渣为成型料、粘土为辅料,通过混料、成型、焙烧等步骤制备了矿物复合储热材料,其比热为 628 ~ 695 J · kg⁻¹ · K⁻¹,导热系数为 1.18 ~ 1.30 W · m⁻¹ · K⁻¹。制备的矿物复合储热材料可用于太阳能热发电领域的高温储热系统。

4 应用

太阳能储热技术按使用场合的温度分为中低温储热和高温储热,中低温储热涉及的非金属矿物基复合相变材料的储热(相变)温度低于 100 °C,主要应用于建筑节能以及太阳能热水器。高温储热主要是指高温的非金属矿物基复合相变材料和矿物复合储热材料,应用于太阳能热发电的储热系统。

4.1 太阳能建筑节能

采用无机非金属多孔材料复合制备的相变储能材料在建筑节能具有广泛的应用,能减轻和减薄建筑结构,又可以合理的分散用电高峰时段,具有很大的应用价值。研究者^[33]采用硅藻土、珍珠岩、蛭石复合有机相变材料制备了相变储能建筑材料,并已应用于建筑节能中。也有采用商业化的相变材料与石膏混合制备复合储热石膏板,通过吸收室外的太阳热能为室内提供舒适的居住温度^[28]。

4.2 太阳能热水器

太阳能热水器是非常普遍的家用设备,相变储热材料在太阳能热水器有着广泛的应用。西班牙、土耳其、德国研究者合作研发将商业产品:颗粒状醋酸钠(90%,体积分数)-石墨(10%,体积分数)复合材料^[34],石蜡(80%,质量分数)-硬脂酸(PS)或棕榈酸(PP)或肉豆蔻酸(SM)-石墨(10%,质量分数)复合相变材料^[35]装入铝容器中(直径 8.8 cm、高 31.5 cm),形成了复合相变储热材料(PCM)储热单元,然后把储热单元放置于太阳能热水器的水塔上,具体见图 1。该储热单元可以在 54 °C 时维持 10 ~ 12 h,提高了太阳能热水器的利用时效。

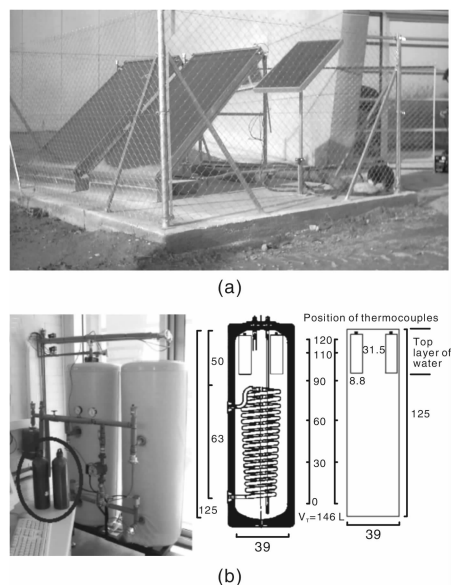


图 1 太阳能热水器: (a) 集热器, (b) 水塔、PCM 储热单元

Fig. 1 Solar water heater: (a) solar thermal collectors and (b) hot-water tanks and PCM modules

4.3 太阳能热发电

太阳能热发电,也叫聚焦型太阳能热发电(CSP),通过大量反射镜以聚焦的方式将太阳能直射光聚集起来,加热工质,产生高温高压的蒸汽,蒸汽驱动汽轮机发电。

CSP 由聚光、集热、储热、发电 4 个子系统组成^[36] (见图 2), 其中储热系统是 CSP 在夜晚或非晴天能连续发电的保证, 也是 CSP 供电成本降低的关键之一。

Bayón^[37] 针对西班牙某太阳能热发电用的 100 kW_{th} 潜热储存系统, 利用 54% KNO₃ ~ 46% NaNO₃ (质量分数) 共熔物为相变材料, 490 mm × 490 mm × 1 mm 石墨衬板垂直间隔在相变材料之间增加导热性能。此相变材料的熔化温度为 221 °C, 相变潜热为 100 J · g⁻¹。共采用 2 100 kg 相变材料, 此条件下可以储存或者放出 210 × 10³ kJ (即为 58 kW_{th} h) 的热量, 为设计为 100 kW_{th} 电站其每小时可储/放热时间约为 35 min。

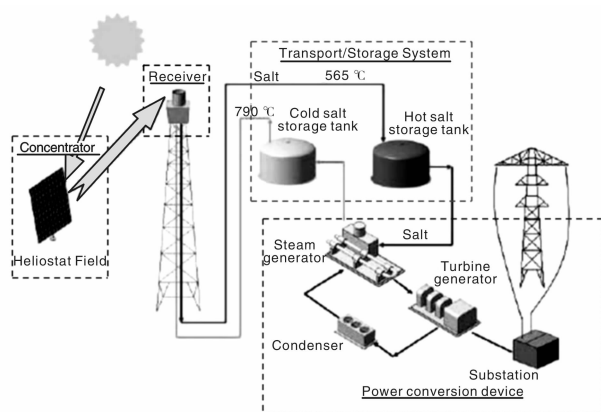


图 2 太阳能热电站示意图

Fig. 2 Scheme of installation of concentrating solar power

5 展 望

今后, 太阳能储热技术发展的方向是储热材料的低成本制备、高储能密度, 尤其是在成本第一位的太阳能热发电行业, 低成本高温储热材料成为太阳能热发电商业化的关键之一, 矿物材料因其成本低廉、原料简单易得以及天然矿物的独特热稳定性, 必将成为高温储热技术领域优选的储热材料。

参考文献 References

- [1] Kolpak A M, Grossman J C. Azobenzene-Functionalized Carbon Nanotubes as High-Energy Density Solar Thermal Fuels[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3 156 – 3 162.
- [2] Hou Y, Vidu R, Stroeve P. Solar Energy Storage Methods[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (15): 8 954 – 8 964.
- [3] Kenisarin M M, Kenisarina K M. Form-Stable Phase Change Materials for Thermal Energy Storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(4): 1 999 – 2 040.
- [4] Zhang Yi (张 奕), Zhang Xiaosong (张小松). 有机相变材料储能的研究和进展[J]. *Acta Energetica Sinica* (太阳能学报), 2006, 27(7): 725 – 730.
- [5] Zhang Dong (张 东). 多孔矿物介质对有机相变材料导热性能的影响[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology* (矿物岩石), 2007, 27(3): 12 – 16.
- [6] Jiao C, Ji B, Fang D. Preparation and Properties of Lauric Acid-Stearic Acid/expanded Perlite Composite as Phase Change Materials for Thermal Energy Storage[J]. *Materials Letters*, 2012, 67 (1): 352 – 354.
- [7] Makotchenko V G, Grayfer E D, Nazarov A S, et al. The Synthesis and Properties of Highly Exfoliated Graphites from Fluorinated Graphite Intercalation Compounds[J]. *Carbon*, 2011, 49 (10): 3 233 – 3 241.
- [8] Krzesińska M, Lachowski A I. Elastic Properties of Monolithic Porous Blocks of Compressed Expanded Graphite Related to Their Specific Surface Area and Pore Diameter[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86(1): 105 – 111.
- [9] Zhang D, Tian S, Xiao D. Experimental Study on the Phase Change Behavior of Phase Change Material Confined in Pores[J]. *Solar Energy*, 2007, 81(5): 653 – 660.
- [10] Doğan M, Alkan M. Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 267(1): 32 – 41.
- [11] Zhao M Q, Huang J Q, Zhang Q, et al. Improvement of Oil Adsorption Performance by a Sponge-Like Natural Vermiculite-Carbon Nanotube Hybrid[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 53(1): 1 – 7.
- [12] Aivalioti M, Papoulias P, Kousaiti A, et al. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on Natural and Modified Diatomite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 207 – 208: 117 – 127.
- [13] Mei D, Zhang B, Liu R, et al. Preparation of Stearic Acid/Halloysite Nanotube Composite as Form-Stable PCM for Thermal Energy Storage [J]. *International Journal of Energy Research*, 2011, 35(9): 828 – 834.
- [14] Qian Y, Lindsay C I, Macosko C, et al. Synthesis and Properties of Vermiculite-Reinforced Polyurethane Nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3 709 – 3 717.
- [15] Sarı A, Karaipekli A. Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Capric Acid/Expanded Perlite Composite for Thermal Energy Storage [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109(2 – 3): 459 – 464.
- [16] Karaipekli A, Sarı A. Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Eutectic Mixtures of Fatty Acids/Expanded Vermiculite as Novel form-Stable Composites for Energy Storage [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16 (5): 767 – 773.
- [17] Marín J M, Zalba B, Cabeza L F, et al. Improvement of a Thermal Energy Storage Using Plates with Paraffin-Graphite Composite [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, 48 (12): 2 561 – 2 570.

- [18] Zhang Zhengguo(张正国), Shao Gang(邵刚), Fang Xiaoming(方晓明). 石蜡/膨胀石墨复合相变储热材料的研究[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报), 2005, 26(5): 698–702.
- [19] Zhong Yajuan(仲亚娟), Li Sizhong(李四中), Wei Xinghai(魏兴海), *et al.* 不同孔隙结构的炭材料作为石蜡相变储能材料强化传热载体[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2009, 24(4): 349–353.
- [20] Zhong Y, Li S, Wei X, *et al.* Heat Transfer Enhancement of Paraffin Wax Using Compressed Expanded Natural Graphite for Thermal Energy Storage[J]. *Carbon*, 2010, 48(1): 300–304.
- [21] Xia L, Zhang P, Wang R Z. Preparation and Thermal Characterization of Expanded Graphite/Paraffin Composite Phase Change Material[J]. *Carbon*, 2010, 48(9): 2 538–2 548.
- [22] Wang W, Yang X, Fang Y, *et al.* Preparation and Thermal Properties of Polyethylene Glycol/Expanded Graphite Blends for Energy Storage[J]. *Applied Energy*, 2009, 86(9): 1 479–1 483.
- [23] Fang G, Li H, Chen Z, *et al.* Preparation and Characterization of Stearic Acid/Expanded Graphite Composites as Thermal Energy Storage Materials[J]. *Energy*, 2010, 35(12): 4 622–4 626.
- [24] Zhao C Y, Wu Z G. Heat Transfer Enhancement of High Temperature Thermal Energy Storage Using Metal Foams and Expanded Graphite[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(2): 636–643.
- [25] Karaiepli A, Sarl A. Capric-Myristic Acid/Expanded Perlite Composite as form-Stable Phase Change Material for Latent Heat Thermal Energy Storage[J]. *Renewable Energy*, 2008, 33(12): 2 599–2 605.
- [26] Karaiepli A, Sarl A. Capric-Myristic Acid/Vermiculite Composite as form-Stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage[J]. *Solar Energy*, 2009, 83(3): 323–332.
- [27] Karaman S, Karaiepli A, Sarl A, *et al.* Polyethylene Glycol (PEG)/Diatomite Composite as a Novel Form-Stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(7): 1 647–1 653.
- [28] Oliver A. Thermal Characterization of Gypsum Boards with PCM Included: Thermal Energy Storage in Buildings Through Latent Heat[J]. *Energy and Buildings*, 2012, 48: 1–7.
- [29] Sun Liping(孙李平), Wu Yuting(吴玉庭), Ma Chongfang(马重芳). 太阳能高温蓄热熔融盐优选的实验研究[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报), 2008, 29(9): 1 092–1 095.
- [30] Zhu Jiaqun(朱教群), Li Yuanyuan(李圆圆), Zhou Weibing(周卫兵), *et al.* 太阳能热发电储热材料研究进展[J]. *Solar Energy*(太阳能), 2009, (6): 29–32.
- [31] Guo C, Zhu J, Zhou W, *et al.* Fabrication and Thermal Properties of a New Heat Storage Concrete Material[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2010, 25(4): 628–630.
- [32] Yang Huaming(杨华明), Li Chuanchang(李传常), Tang Aidong(唐爱东), *et al.* Composite thermal energy storage materials and their preparation method(一种复合型储热材料及其制备方法): China, ZL 200910044235. X[P]. 2011–05–25.
- [33] San A, Biçer A. Thermal Energy Storage Properties and Thermal Reliability of Some Fatty Acid Esters/Building Material Composites as Novel Form-Stable PCMs[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 101: 114–122.
- [34] Cabeza L F, Ibáñez M, Solé C, *et al.* Experimentation with a Water Tank Including a PCM Module[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(9): 1 273–1 282.
- [35] Mazman M, Cabeza L F, Mehling H, *et al.* Utilization of Phase Change Materials in Solar Domestic Hot Water Systems[J]. *Renewable Energy*, 2009, 34(6): 1 639–1 643.
- [36] Gil A, Medrano M, Martorell I, *et al.* State of the Art on High Temperature Thermal Energy Storage for Power Generation. Part 1—Concepts, Materials and Modellization[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 31–55.
- [37] Bayón R, Rojas E, Valenzuela L, *et al.* Analysis of the Experimental Behaviour of a 100 kWth Latent Heat Storage System for Direct Steam Generation in Solar Thermal Power Plants[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(17–18): 2 643–2 651.