第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200494

综 合 评 述

硅藻土基相变储能材料研究进展

彭立华[1]，顾晓滨[2,3]，刘 鹏[4]，边 亮[5]

(1. 内蒙古科技大学理学院，内蒙古 包头 014010；2. 中国科学院深圳先进技术研究院，广东 深圳 518055；
3. 香港城市大学建筑科技学部，香港 999077；4. 河北地质大学宝石与材料工艺学院，石家庄 050031；
5. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室，四川 绵阳 621010)

摘 要：硅藻土是一种多孔矿物材料，具有储量丰富、价格低廉、吸附能力强等优点，是相变储能材料(Phase change material: PCM)的优良载体。当前，发展高性能硅藻土基 PCM 的关键是提高其相变潜热和导热系数，对比了硅藻土基 PCM 通过不同的改性技术提高相变材料负载量的方法、综述了硅藻土基 PCM 热物性，尤其是通过强化导热提高储放热效率的研究进展，最后指出了硅藻土基 PCM 在应用研究方面的研究现状，对未来研究方向进行了展望。

关键词：硅藻土；相变材料；改性；热物性；负载量；导热强化
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–1006–11
网络出版时间：2021–4–13

Diatomite Based Phase Change Energy Storage Materials-A Short Review

PENG Lihua[1], *GU Xiaobin*[2,3], *LIU Peng*[4], *BIAN Liang*[5]

(1. School of Science, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014000, Inner Mongolia, China;
2. Materials and Interfaces Center, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518005, Guangdong, China; 3. Division of Building Science and Technology, City University of Hong Kong, Kowloon 999077, Hong Kong, China;
4. College of Gems and Materials Technology, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China; 5. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, South West University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: As a kind of porous clay mineral material, diatomite has some advantages like rich reserves, low cost, and high specific surface area, which can be used as an excellent carrier of phase change material (PCM). Recent work on high-efficiency diatomite PCM is to improve its latent heat and thermal conductivity. This review represented recent research progress on the specific surface area modification and thermal conductivity enhancement modification of diatomite PCM and analyzed the thermal properties of diatomite with different types and contents of PCMs. In addition, some problems of diatomite PCM application were described, and the future research directions were prospected.

Keywords: diatomite; phase change materials; modification; thermophysical properties; loading capacity; thermal conductivity enhancement

随着化石能源的快速消耗和环境问题的日益恶化，以及新能源的大规模的开发利用，储能技术受到了广泛关注[1–2]，其在太阳能发电、工业余热回收、建筑物热舒适性和热敏材料封装等领域有着广泛的应用价值[3–5]。尤其是基于相变材料(Phase change material，PCM)的潜热储能技术，凭借其在储热和放热过程中能量密度高、温度变化小、化学稳定性好等优点成为学者们研究的热点[6–7]。而潜热储能技

收稿日期：2020–08–08。　修订日期：2020–09–09。
基金项目：国家自然科学基金(41872039、41831285)；固废资源化教育部重点实验室开放基金(18zxgk03)；河北省自然科学基金(E2019403135)；深圳市科技创新计划项目(JCYJ20190806165216555)。
第一作者：彭立华(1991—)，男，讲师，博士。
通信作者：顾晓滨(1988—)，男，助理研究员，博士。

Received date: 2020–08–08.　**Revised date:** 2020–09–09.
First author: PENG Lihua (1991–), male, Ph. D., Lecturer.
E-mail: ppku@pku.edu.cn
Correspondent author: GU Xiaobin (1988–), male, Ph. D., Assistant researcher.
E-mail: xb.gu@siat.ac.cn

术应用的关键取决于相变材料性能的优劣，这其中固-液相变材料被证实最有希望工业应用的一类相变材料。然而，固-液相变材料在相变过程中易发生泄露[8–10]，制约了 PCM 的产业化应用，因此实现 PCM 的长效稳定封装是领域内的研究热点之一。多孔矿物材料作为 PCM 的封装材料已经被广泛研究，如硅藻土、膨润土、蛭石、珍珠岩、凹凸棒石、蒙脱石、膨胀石墨[11–16]等。其中，硅藻土的矿物成分主要为蛋白石及其变种，其结构中含有丰富的微米/纳米级孔隙[17]，孔隙率可高达 80%~90%[18]，能够较好的吸附、封存 PCM，并赋予 PCM 良好的机械性能，同时具备储量丰富、易于获取、价格低廉等特性[19]，因此作为 PCM 低成本、高性能封装的优良载体而被广泛研究。

然而，不同改性技术对硅藻土基 PCM 负载量的影响机理仍不够清晰，针对具体的 PCM 时采用的改性技术仍然不能形成统一的标准，且依然存在着 PCM 负载量低和复合 PCM 相变潜热低等问题。因此如何通过对硅藻土进行有针对性的改性处理，使其具备较大的比表面积和更高的吸附能力，并阐明不同改性技术的作用机理，是当前急需研究和解决的关键问题。此外，由于硅藻土的主要成分为无定型 SiO_2，且具有纳米多孔结构，相比于金属封装材料存在导热系数低[(0.2~0.4 W/(m·K)][18–23]、热响应速率低的缺点，在外界温度出现变化时，硅藻土基 PCM 存在着无法及时发生相变的现象[24]，是其工业化应用的另一主要障碍，因此寻找合适的导热强化技术提高硅藻土基 PCM 的热响应效率是另一个急需解决的问题。虽然国内外学者对硅藻土基 PCM 进行了大量的研究工作，取得了一定的进步，但针对最近 10 a 来硅藻土基 PCM 的专门综述还未见报道。

鉴于此，首先综述了硅藻土比表面积改性增加 PCM 的负载量，归纳比较了当前所有改性方法的优劣，给出了优选的改性路线；并对硅藻土吸附有机 PCM 和无机 PCM 的热物性特征进行了对比分析；在此基础上综述了硅藻土基 PCM 强化导热改善热传递效率方面的最新进展，最后总结了硅藻土基 PCM 的应用研究现状，并展望了未来研究方向的发展趋势，以期为高效封装、高导热率、高实用性的硅藻土基相变储能复合材料的研发提供参考。

1　硅藻土基 PCM 的改性方法

负载量是影响硅藻土基 PCM 相变潜热的主要因素之一。PCM 的负载量受到硅藻土的比表面积、堆积密度、PCM 特性等多种因素影响，而比表面积是硅藻土的基本属性，比表面积越大，硅藻土的负载量越高，复合相变材料就具有更高的储热/放热能力。本文总结了国内外学者对硅藻土基 PCM 文献报道中的负载量情况，Qian 等[23]最早利用改性硅藻土作为封装材料制备硅藻土/聚乙二醇复合 PCM，利用碱浸提升了硅藻土的比表面积，使得聚乙二醇的负载量提升 31%，同时采用 Ag 纳米颗粒对硅藻土的表面修饰，将复合 PCM 的导热系数提升 127%。Leng 等[25]采用的工业提纯硅藻土比表面积高达 66.29 m^2/g，远高于其它硅藻土，从而获得了较高的 PCM 负载量(NaCl-KCl/70%)。统计发现，文献中硅藻土的比表面积数据集中在两个范围：1) 比表面积为 13.70~35.06 m^2/g[18, 23, 26–29]；2) 比表面积为 0.08~2.34 m^2/g[30–34]。前者的数据均由比表面积分析仪根据 BET 法测得；后者则均由激光粒度分析仪提供，是假设粉体颗粒是实心球体的状态下通过粒度分布数据计算出来的理论值，而硅藻土的结构中含有大量孔隙，并非实心球体，因此激光粒度分析仪计算获得的理论值远小于实际值，并不适用于对硅藻土及其它多孔材料进行比表面积分析。图 1 为 BET 法获得的硅藻土比表面积与 PCM 负载量的关系。通过对比可知，不同类 PCM 由于与硅藻土载体间相互作用的差异，在相近的比表面积下负载量也会不同[18, 26, 29]，而对于同类 PCM，例如聚乙二醇(M_w=4 000)，其在不同文献中的负载量与硅藻土比表面积呈明显的正相关[23, 27–29]，因此，很多研究者在前期工作中都会对天然硅藻土进行表面改性，目前主要的改性方法包括高温煅烧、酸浸/碱浸、超声波和微波等。

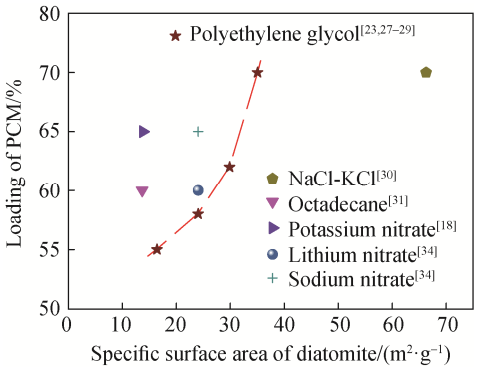


图 1　硅藻土的比表面积与 PCM 负载量的关系

Fig. 1　Loading of phase change materials (PCM) in diatomite with different specific surface area

1.1 高温煅烧改性

硅藻土在使用前，常在 105 ℃左右进行烘干处理，以去除孔隙中的水分；为了去除硅藻土孔隙中的杂质，尤其是有机物杂质，通常对硅藻土进行更高温度的煅烧处理。Xu 等[17]制备硅藻土/石蜡/碳纳米管复合 PCM 的实验中，将硅藻土分别在 450、600、800 ℃煅烧 2 h，发现硅藻土的比表面积由原始的 16.94 m^2/g 变为改性后的 15.85、15.90、13.40 m^2/g，总体呈现降低趋势，且孔容积的变化趋势与比表面积一致。王佼等[35]在 250~650 ℃的温度下煅烧硅藻土，结果表明，随着煅烧温度的增加，硅藻土的比表面积先增加后减少，在 350 ℃达到最大值。Qian 等[31]将硅藻土的煅烧温度从 400 ℃增加到 450 ℃，比表面积仅增幅 1%，而后比表面积随着温度的增加而下降；其在另一项工作中发现，400 ℃煅烧 4 h 的硅藻土其比表面积仅有 3%的微幅提升[27]。由此可知，对硅藻土的高温煅烧改性温度以 350~400 ℃为宜，350 ℃以下的煅烧改性可以增加硅藻土的比表面积，450 ℃及以上的煅烧改性会降低比表面积。煅烧改性会减少硅藻土孔隙中的部分杂质[36]，导致硅藻土比表面积增大，但是增幅较低，因此高温煅烧改性处理适合作为其它改性方法的前处理工艺。

1.2 酸浸/碱浸改性

将硅藻土在 H_2SO_4、HCl、NaOH 等溶液中进行酸浸、碱浸处理，可以更有效的去除硅藻土孔隙中堵塞的杂质，尤其是金属氧化物杂质。Qian 等[23, 26–27, 29]对硅藻土的微观结构进行了大量的改性工作，对同一种硅藻土进行煅烧、酸处理、碱浸和纳米二氧化硅修饰改性后[27]，酸浸和碱浸都减少了硅藻土孔隙中堵塞的杂质，而碱浸还拓宽了硅藻土的孔径，使其孔径形状不再是规则圆孔；最终，硅藻土改性前后比表面积分别为 13.80、14.19、24.05、35.06、29.82 m^2/g，表明碱浸改性(5%，70 ℃，8 min)对比表面积的提升幅度最大(154%)；相比于天然硅藻土而言，改性硅藻土经 400 ℃高温煅烧改性处理 2 h、20 %硫酸溶液(70 ℃，4 h)处理后，比表面积的增幅为 46%[29]；在另一项对比实验中，碱浸改性硅藻土(5%，80 ℃，5 min)制备的复合相变材料中 PCM 的最大负载量可达 63%，比原硅藻土高 31%，效果要强于酸浸[23]。

由于高温煅烧改性处理只能去除少量的杂质，而酸浸/碱浸改性处理可以与硅藻土中的成分发生化学反应[27, 37]，因此后者效果更为明显；又因 SiO_2 是硅藻土的主要成分，含量可高达 98%[38]，高纯度的 SiO_2 基本不与盐酸、硫酸发生反应，用碱性溶液如氢氧化钠处理则会生成可溶性硅酸盐 SiO_3^{2-}，从而产生更大的孔、缺陷、裂纹和更大的比表面积[10]，因此碱浸改性的效果又通常优于酸浸改性。

1.3 其他改性方式

除常见的高温煅烧改性、酸浸/碱浸改性方式外，有研究者将超声波、微波与上述改性方式进行结合，取得了更加显著的改性效果，并通过检测元素含量变化进行了定量分析。如图 2 所示，Lorwanishpaisarn 等[39]制备了硅藻土/石蜡复合 PCM，将硅藻土分散在蒸馏水中并采用超声波仪在 160 W 的功率下进行处理，随着超声处理时间的增加，硅藻土的比表面积先增加后降低，在 60 min 时达到最大(增幅 1 172%)，硅藻土孔隙中堵塞的杂质被大量清除，而在 90~120 min 硅藻土自身的结构发生降解损坏；此外根据 XRF 分析结果(表 1 所示)，堵塞硅藻土孔隙的杂质以金属元素 Fe，Mg，Al，K 为主，随着超声处理时间增加(0~60 min)，上述元素的总体呈下降趋势。Li 等[37]在制备硅藻土负载月桂酸-硬脂酸的复合 PCM 的实验中，将硅藻土与 HCl(8%)溶液混合，放入微波炉中加热处理，处理后硅藻土中 MgO、CaO 和 P_2O_3 的含量减少，SiO_2 的含量增加，表明孔隙附着杂质被去除，并得出 700 W/5 min 的最优微波处理条件。

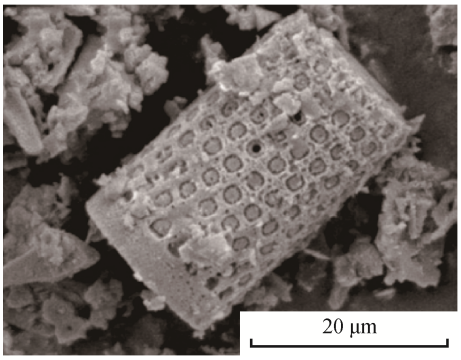
综上所述，在各种改性硅藻土提高负载量的方法中，酸浸优于高温煅烧，碱浸是最优选的改性方法；超声波处理亦可大幅度增加比表面积，且具有更低成本消耗和更好的环保型，但尚缺少相关的深入研究。另一方面，硅藻土为亲水性材料，而有机 PCM 多呈疏水性，对硅藻土进行疏水改性处理亦可以增加有机 PCM 的吸附量，常用的表面改性剂包括聚乙醇类、氯硅烷类、甲氧基硅烷类和烷基溴化铵类等[40–41]。

表 1 原始硅藻土和不同超声处理时间下硅藻土的化学组成[40]

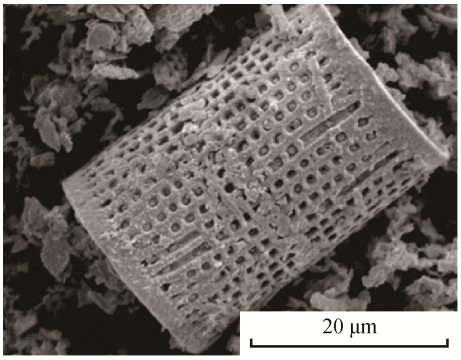
Table 1 Chemical composition of raw diatomite and modified diatomite[39] *w*/%

Ultrasonic treatment time/min	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	TiO_2	CaO	Na_2O	Other
0	70.20	13.90	4.25	1.62	0.61	0.40	0.40	0.15	8.47
30	74.00	11.00	4.75	1.32	0.45	0.36	0.33	0.13	7.67
60	79.10	9.49	4.90	1.36	0.37	0.37	0.27	0.14	4.01
120	74.40	13.00	4.28	1.57	0.55	0.40	0.37	0.12	5.31

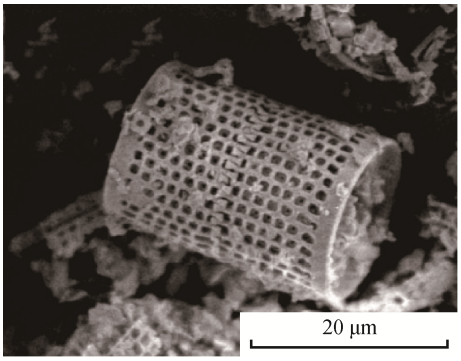
w is mass fraction.



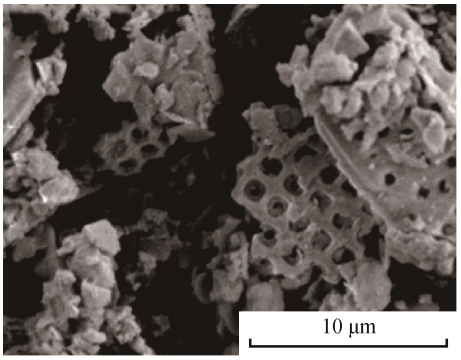
(a) 0 min



(b) 30 min



(c) 60 min



(d) 120 min

图 2　不同微波处理时间的改性硅藻土的 SEM 照片[39]

Fig. 2　SEM images of the modified diatomite at different microwave times[39]

2　硅藻土基 PCM 的储热能力

相变潜热是直接表征硅藻土基 PCM 储热能力的性能指标。在硅藻土基 PCM 的研究中，石蜡和聚乙二醇由于具备储能密度高、价格低廉等特点，被广泛关注。统计不同的文献中的实验数据(图 3)。

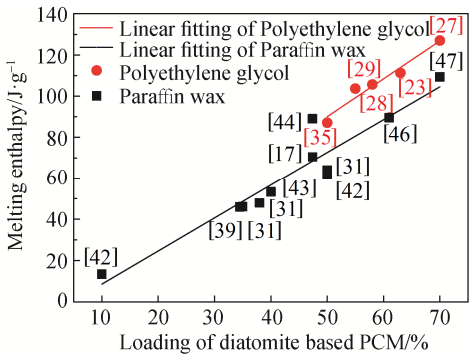


图 3　硅藻土基 PCM 的负载量与相变潜热(以石蜡和聚乙二醇为例)

Fig. 3　Loading of PCM and latent heats of melting of diatomite based PCM (Paraffin wax and polyethylene glycol)

由图 3 可知复合 PCM 的熔化潜热与石蜡、聚乙二醇在硅藻土中的封装率呈高度线性相关，其拟合方程分别表示为式(1)和式(2)：

$$y = 1.834\ 9x - 1.667\ 5 (r = 0.977\ 7) \quad (1)$$

$$y = 1.598\ 0x - 7.341\ 3 (r = 0.945\ 4) \quad (2)$$

其中：y 为熔化潜热(J/g)；x 为 PCM 负载量(%)；r 为相关系数。在相同的负载量下，聚乙二醇复合 PCM 的相变潜热均明显高于石蜡，此外，聚乙二醇还具备相变温度可调(根据分子量)、低蒸气压等特点[48–49]，是具备较高应用潜力的有机 PCM。

表 2 统计了其它硅藻土基 PCM 的相变温度和潜热[19,21,25,29–30,32–34,36–38,50–59]，其中有机 PCM 的负载量为 29%~72%；相变温度为 16.7~88.9 ℃，均为低温相变材料，对应的相变潜热为 57.1~134.3 J/g；在各类有机 PCM 中，正十六烷和正十八烷表现出远高于其它 PCM 的相变潜热，可以作为重点关注的高效储热 PCM 进行研究，与无机 PCM 相比，有机 PCM 还具有腐蚀小、无过冷和相分离现象等优点[60–61]。目前，硅藻土封装的有机 PCM 均为单一或二元体系，对于三元体系尚缺少实验研究[62]。相应地，硅藻土基无机 PCM 的优点为：1) 相变潜热相对较高，为 60.52~215.6 J/g；2) 相变温度较广，包括低温相变材料三水醋酸钠[59](57.8 ℃)、六水氯化钙[59](29.1 ℃)和十水硫酸钠[59] (32.1 ℃)等，中温

相变材料硝酸锂[29](250.70 ℃)和硝酸钾[19](330.23 ℃)，高温相变材料硫酸钠[7](887.61 ℃)和氯化钠-氯化钾[25](661 ℃)。硅藻土封装的无机 PCM 也存在一定的缺点，例如过冷问题，目前主要通过添加成核剂来解决，杨紫娟[59]选用十二水磷酸氢二钠(2%)、硼砂(1%)、六水氯化锶(1%)分别作为三水醋酸钠、十水硫酸钠、六水氯化钙的成核剂，使上述 3 种硅藻土基 PCM 的过冷度分别降低至 0.6、0.0、0.3 ℃。综上，不同类别 PCM 的相变温度、负载量和潜热差异较大，对于 PCM 的选取，应根据实际环境温度需求、PCM 自身相变潜热、原材料价格等进行综合评估后进行。

表 2 硅藻土基 PCM 的相变温度和相变潜热

Table 2 Phase transition temperature and latent heat of diatomite based PCM

PCM	ω(Loading)/ %	Melting temperature/ ℃	Freezing temperature/ ℃	Melting enthalpy/ ($J\cdot g^{-1}$)	Freezing enthalpy/ ($J\cdot g^{-1}$)	References
Stearic acid	29	52.3	48.4	57.1	57.1	[34]
Lauric acid	30	40.9	38.7	57.4	57.2	[32]
Decanoic-dodecanoic acid	34	16.7		66.8		[30]
Capric-lauric acid	34	16.7		66.8		[33]
Dodecanol	44	20.5	26.1	71.3	73.2	[50]
Xylitol penta palmitate	48	25.7	17.4	77.4	78.6	[51]
Xylitol penta stearate	48	40.1	29.1	86.8	87.8	[51]
Capric acid	50	34.9	27.0	78.9	79.8	[52]
N-hexadecane	50	23.7	13.2	120.1	118.0	[53]
N-hexadecane	50	31.3	23.7	116.8	112.9	[53]
Galactitol hexa laurate	51	39.1		61.1		[54]
Capric acid	54	31.4		79.1		[38]
Octadecane	55	27.2	27.0	134.3	132.5	[21]
galactitol hexa myristate	55	45.7		93.1		[54]
Blending erythritol tetrapalmitate	57	19.6		110.6		[38]
Erythritol tetrastearate	62	29.8		116.1		[55]
Capric acid-palmitic acid	63	26.7	21.9	98.3	90.0	[56]
Stearic acid-palmitic acid	65	52.9		106.7		[57]
Myristic acid	72	53.6	53.3	124.3	119.4	[36]
lauric acid-stearic acid	72	31.2		117.3	114.5	[37]
Magnesium nitrate hexahydrate	47	88.9	70.7	69.4	37.8	[58]
Lithium nitrate	60	250.7	243.6	215.6	190.3	[29]
Sodium acetate trihydrate	63	57.8	56.5	149.4	130.5	[59]
Sodium sulfate decahydrate	63	32.1	31.7	135.1	112.9	[59]
Calcium chloride hexahydrate	65	29.1	28.8	110.1	108.7	[59]
Potassium nitrate	65	330.2	332.9	60.5	47.3	[19]
Sodium sulphate	65	887.6	877.6	101.6	102.3	[29]
NaCl-KCl	70	661		179.3		[25]

3 硅藻土基 PCM 的导热强化

由于硅藻土自身的孔道结构，以及其主要成分为 SiO_2，使得天然硅藻土的导热性较低，造成硅藻土基复合 PCM 的导热系数偏低，制约了硅藻土基 PCM 的储热-释热效率[63–64]，因此近几年大量的研究致力于提高硅藻土基 PCM 的导热系数。国内外对提高硅藻土基 PCM 强化导热研究的方法主要包括 2 大类：一类是对硅藻土进行表面修饰，Qian 等[26]制备了导热增强的正十八烷/硅藻土复合 PCM，将硅藻土经蔗糖浸泡、在 10% H_2 和 90% N_2 的气氛下 600~800 ℃煅烧 3 h，使碳纳米颗粒均匀地修饰在硅藻土表面，随着煅烧温度的升高，碳纳米晶粒逐渐长大，当温度升高到 900 ℃，硅藻土表面的结构被严重破坏，在 800 ℃的最佳煅烧温度下，复合 PCM 的导热系数从 0.24 W/(m·K)增加到 0.73 W/(m·K)，增幅高

达 204%。另一类改性方法，是在硅藻土基 PCM 中添加高导热系数的物质，如表 3 所示。Qian 等[23]通过直接添加 Ag 纳米粒子(7.2%)将硅藻土基 PCM 的导热系数从 0.36 W/(m·K)提高到 0.82 W/(m·K)，除此以外，其余学者对硅藻土基 PCM 进行的导热强化改性全部以碳材料的添加为主，包括碳纳米管[18, 21–22]、剥离石墨纳米板[20]和膨胀石墨等[21, 32, 35, 37, 39–40]。

表 3　硅藻土基 PCM 的导热系数改性

Table 3　Thermal conductivity modification of diatomite based PCM

PCM	Additives	Thermal conductivity/ ($W·m^{-1}·K^{-1}$)			Reference
		Before modification	After modification	Increment	
Polyethylene glycol	3.2% single-walled carbon nanotube	0.29	1.52	1.23	[22]
Paraffin wax	0.26% multi-wall carbon nanotubes	1.18	1.68	0.50	[18]
Polyethylene glycol	7.2% Ag nanoparticles	0.36	0.82	0.46	[23]
Octadecane	Sucrose immersion and calcination at 800 ℃	0.28	0.73	0.45	[26]
Capric acid	6.5% Carbon nanotube	0.15	0.48	0.33	[21]
Octadecane	5% exfoliated graphite nanoplatelets	0.26	0.35	0.09	[20]
Paraffin wax	5% exfoliated graphite nanoplatelets	0.33	0.41	0.08	[20]
N-hexadecane	5% exfoliated graphite nanoplatelets	0.39	0.42	0.03	[20]

在导热强化的研究方面，成本较低便于工业化应用的膨胀石墨被广泛关注[65–66]。因此本文对不同文献中导热强化改性的数据进行统计(图 4)，可以得出：硅藻土基 PCM 的导热系数(0.10~0.71 W/(m·K)随着膨胀石墨含量(0~10%)的增加而呈现高度的线性正相关，导热系数的增量为 0.04~0.35% W/(m·K)。值得注意的是，PCM 本身的导热系数越高(如聚乙二醇)，添加等量膨胀石墨后导热系数的增量越大，强化导热的效果越好，石蜡和葵酸中添加碳纳米管的实验[18, 20]也展示了相同的规律。此外，结合表 3 可知，几种改性材料对导热系数的提升效果从高到低依次为碳纳米管、Ag 纳米粒子、膨胀石墨、剥离石墨纳米板。而聚乙二醇是导热系数相对较高的有机 PCM 材料，因此当同时满足上述两个条件时，在聚乙二醇中添加 3.2%碳纳米管，导热系数的增量即达到 1.23 W/(m·K)[22]，远高于其他文献中的数据。

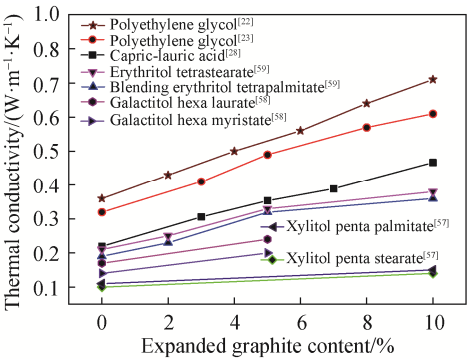


图 4　不同膨胀石墨含量的硅藻土基 PCM 的导热系数

Fig. 4　Thermal conductivity of PCM based on diatomite with different content of expanded graphite

4　硅藻土基 PCM 的相变稳定性

相变稳定性是影响 PCM 产业化应用的重要因素之一，在经历多次热循环之后，PCM 的相变潜热常出现损失，其主要原因为固液相变过程中液态 PCM 的泄露，这与封装材料的密封性、PCM 与封装材料的结合强度及其在封装材料中的分布[67]、PCM 的相变应力和腐蚀性[25]对封装材料的破坏作用均相关。对于硅藻土基定型 PCM，可进行二次封装以减少 PCM 在相变过程中的泄露。一种方式为“制壳”，类似于微胶囊封装法，肖慧娟[1]比较了苯丙乳液、环氧树脂、建筑用喷胶对硅藻土基 PCM 进行二次封装的优劣，最终确定建筑用喷胶为较理想的封装材料，二次封装的硅藻土基 PCM 在 10 次热循环以后未发生质量变化，进一步水泥造粒后，在 4~20 次热循环中其质量保持恒定，在应用测试中展示了良好的封装效果和实际可操作性。关志猛[40]采用聚乙烯醇水溶液对硅藻土/石蜡复合 PCM 进行覆膜处理，处理后的复合 PCM 在热循环过程中的泄漏量有不同程度的降低。另一种方式为利用建筑材料进行二次封装，包括有机材料如聚乙烯[42]，无机材料如石膏[39]、沥青[57]、水泥[26]等。有机材料因为具备较好的化学稳定性、致密性、力学性能等优点，可以作为硅藻土基 PCM 二次封装的重点研究方向，利用建筑材料进行直接封装则具备更强的应用性，二者结合亦可取得较理想的封装效果[1, 42]。

此外，在经历多次热循环之后，PCM 自身的储热/释热能力也会发生衰减，导致复合 PCM 的相变

潜热降低。无机相变材料中，过冷和相分离可以使三水醋酸钠从熔点冷却至室温也不发生结晶，纯三水醋酸钠的过冷度可达 40 ℃[59]；有机相变材料中，在 PCM 的红外光谱特征峰未发生明显变化的情况下，石蜡在 100 次热循环后相变潜热降低 17.8%[68]；葵酸-棕榈酸在 200 次热循环后相变潜热降低 3.98%[41]；月桂酸-肉豆蔻酸-棕榈酸复合 PCM 在 1 000 次热循环后相变潜热减少 1.87%[1]，即一元、多元有机 PCM 在多次热循环后均存在潜热降低的情况，同时其相变温度也会发生小幅变化。目前，研究者主要针对封装后的复合 PCM 进行热循环测试，尚缺少对各类 PCM 热循环后相变潜热、相变温度变化的系统研究，而这对于选取合适的 PCM 进行产业化应用研究，具备非常重要的指导意义。

5 硅藻土基 PCM 的应用现状

目前硅藻土基 PCM 的应用研究主要集中在建筑材料领域，包括与水泥、沥青复合制备功能性混凝土材料等，与石膏、聚乙烯等结合制备控温相变板材，以及作为调湿材料与其它相变材料结合，制备具有调温调湿复合功能的相变建筑材料。与将 PCM 与建筑材料直接浸渍混合[69–72]，或通过微胶囊将 PCM[73–74]封装到建筑材料中相比，硅藻土封装 PCM 制备的建筑材料，具有成本更低、不易泄露的优势，具备较高的产业化潜力。

5.1 水泥和沥青

通过在水泥中添加复合 PCM，可以制备高储热能力的功能性混凝土材料。Miliozzi 等[75]将 20%的硅藻土/太阳盐(60%$NaNO_3$，40%KNO_3)复合 PCM 掺入水泥砂浆中，固化后水泥的导热系数从 1.38 W/(m·K)提高到 1.58 W/(m·K)，体积热容从 1.46 增加到 1.57 MJ/(m^3·K)。Jin 等[57]以 3.5%的硅藻土/硬脂酸-棕榈酸复合 PCM 替代 0.075 mm 细集料制备调温沥青混合料，与普通混合料相比，室温下调温混合料上下表面最高降温 8.11、6.36 ℃。在功能性混凝土的研发过程中，与传统复合 PCM 制备实验不同的是，除了热物性分析外，还需要对复合材料的力学性能进行测试，此外，为了评估蓄热混凝土的调温能力，小型-中型实验房常被搭建：柯倩倩[68]将 25%的硅藻土/石蜡复合 PCM 以插层法掺入水泥砂浆中，固化水泥的抗压强度、导热系数均下降，但在热试验房中可将温差波动下降 18.8 ℃，具有良好的调温性能；如图 5 所示，Qian 等[26]通过浇筑 40 mm×40 mm×40 mm 的样块，评估了掺杂硅藻土基复合 PCM 的混凝土立方体(HSCC)的调节能力，与空白样相比，随着复合 PCM 含量的增加(5%～30%)，HSCC 的温度响应明显延迟，最大温差可达 7.1 ℃，表现出了良好的调热控温能力。

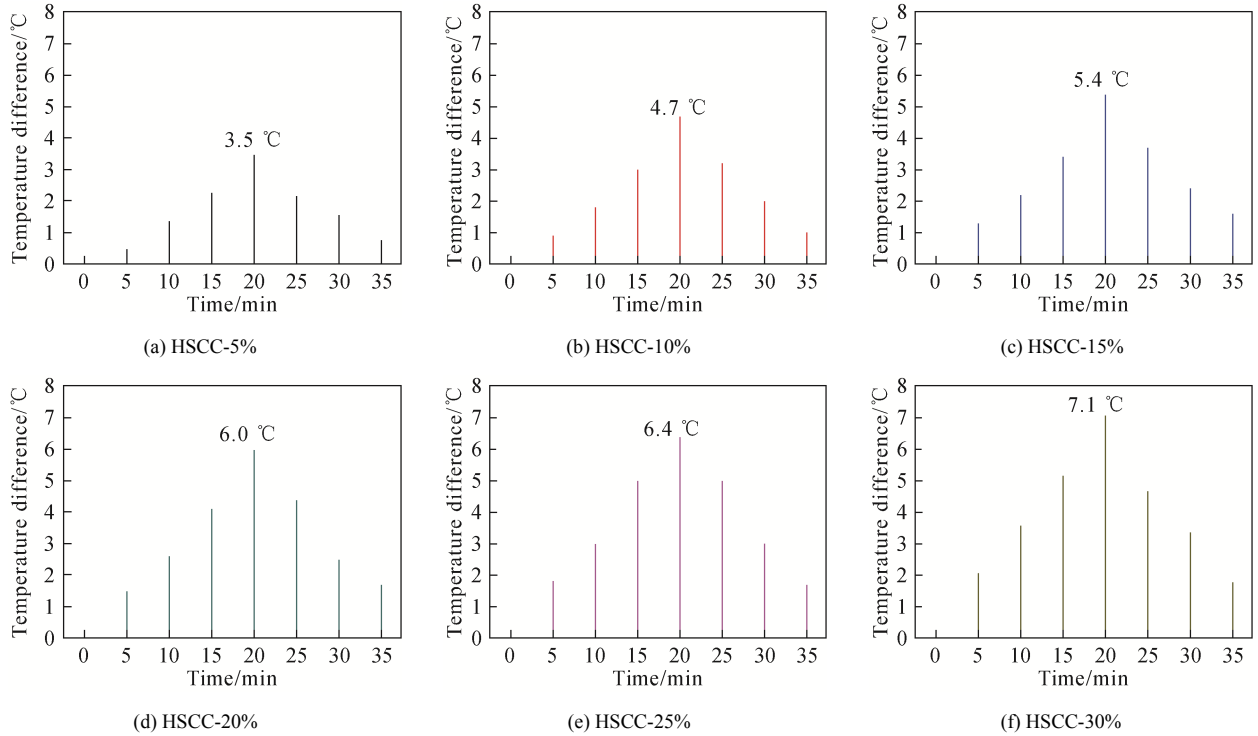


图 5 掺有不同量复合 PCM 的水泥(HSCC)与普通水泥的温差[26]

Fig. 5 Temperature difference between the prepared HSCC and ordinary cement[26]

5.2 相变板材

石膏板等室内装饰用板材，因具有可拆卸、易替换等特性，作为复合 PCM 的载体被广泛关注。Zhang 等[76]将 9%的硅藻土/葵酸-月桂酸复合 PCM 与脱硫石膏等混合，制备发泡石膏相变墙板，可作为室温蓄热材料。Fort 等[50]将 16%的硅藻土/十二醇复合 PCM 掺入水泥-石灰-石膏混合料中，改性石膏的熔化和凝固潜热分别为 10.32、9.87 J/g。Lorwanishpaisarn 等[39]将 20%的硅藻土/石蜡复合 PCM 掺入石膏板中，作为顶板可降低室温 4 ℃。石文华等[41]将 25%的硅藻土/葵酸-棕榈酸复合 PCM 与建筑石膏、水、减水剂等混合，制备相变石膏板，其导热系数和蓄热系数分别为 0.437 W/(m·K)和 7.29 W/(m^2·K)，具备良好的储热能力。除了石膏板外，Guo 等[42]使用高密度聚乙烯和木纤维与硅藻土基 PCM 结合制备板材，作为一种被广泛使用的建筑板材，熔融的高密度聚乙烯可以堵塞硅藻土的开孔，形成良好的二次封装效果，在红外热成像仪中，随着 PCM 含量的增加，复合 PCM 板材与空白样的温差逐渐增大，调温能力逐渐增加，当 PCM 的含量为 13.3%，在 360 s 的热响应时间后，温差可达 12.5 ℃，展示出了优异的隔热性能。

5.3 调湿相变材料

硅藻土也可作为调湿材料与其他相变材料结合，制备同时具备调湿和调温能力的建筑材料。Yang 等[77]以膨胀珍珠岩/石蜡为复合 PCM 压制相变板材，并在表面喷涂硅藻泥，制备了具有优良调湿性能的复合相变板材。Chen 等[78]以烷烃混合物为芯材料、SiO_2 为壳材料(溶胶-凝胶法)制备了微胶囊相变材料，与硅藻土混合后形成吸湿相变材料；Fraine 等[79]在上述工作的基础上，将微胶囊相变材料与硅藻土混合后，填充在烧结空心砖的空隙中，与传统的填充材料发泡聚苯乙烯(EPS)相比，新的填充材料可以降低 50%的总热流，同时大大降低了空心砖内侧的温度变化和湿度变化，获得了具备调温调湿性能的功能性建筑材料。

5.4 存在的问题

应用研究的范围较窄，目前针对硅藻土基 PCM 的研究多集中在复合 PCM 制备和基础理化性能的测试，而应用研究则相对较少，主要集中在建筑材料领域，包括相变石膏板、水泥砂浆、沥青集料等，考虑到种类繁多的建筑装饰材料以及其它工业领域，硅藻土基 PCM 的应用研究还需要进一步拓宽范围。人类适宜的建筑舒适温度为 22~26 ℃，而目前研究的大多数硅藻土基相变 PCM 的熔化温度是高于这一范围的(表 1 所示)，是硅藻土基 PCM 制备时未得到充分考虑的问题。此外，建筑材料对安全性和长期稳定性的要求普遍很高，我国房屋设计年限是 50 a，目前对硅藻土基 PCM 的实验热循环次数多在 50~500 次之间，能否保证 PCM 长效使用，以及 PCM 多次相变带来的体积变化是否会侵蚀破坏载体建筑材料(如混凝土、空心砖)、造成安全隐患，在目前的文献中还缺少相应的测试与表征来说明。

6 总结与展望

1) 对硅藻土进行表面改性，提高硅藻土的比表面积或疏水性，是有效增加 PCM 负载量的方法。在已有改性方法中，高温煅烧改性以 350~400 ℃为宜；酸浸优于高温煅烧；而碱浸是最优选的改性方法；此外，超声波处理亦可大幅度增加比表面积，但相关深入研究还较为少见。目前尚缺乏低成本、易于工业化的硅藻土比表面积改性的研究。

2) 硅藻土基 PCM 的相变潜热与负载量呈高度线性相关，石蜡和聚乙二醇的相关系数分别达到了 0.977 7 和 0.945 4。在有机 PCM 中，正十八烷、正十六烷具备最高的相变潜热，聚乙二醇同时具备较高的相变潜热和较低的市场价格；无机 PCM 中，NaCl-KCl 共晶盐、三水醋酸钠和十水硫酸钠表现出了最高的相变潜热，可以作为后续重点研究的相变材料。对 PCM 的选取应根据环境温度需求、PCM 相变潜热、原材料价格等进行综合评估。

3) 目前硅藻土基 PCM 的导热强化改性以添加碳材料为主，效果从高到低依次为：碳纳米管、Ag 纳米粒子、膨胀石墨、剥离石墨纳米片；且 PCM 本身的导热系数越高，添加碳材料后导热系数的增量越大。在今后的研究中可依据此规律，进行 PCM 导热强化剂的选取。

4) 为提高硅藻土基 PCM 的相变稳定性，减少其在固液相变过程中的泄露，可采用有机溶液固化覆膜、或利用建筑材料对其进行二次封装，两种方式结合可取得较好的封装效果。PCM 自身在经历多次热循环后亦存在潜热衰减的现象，而目前的热循环研究多针对封装后的复合 PCM，建议在今后的研究工作中，可加入纯 PCM 进行热循环测试的工作，为 PCM 的产业化应用提供更好的指导。

5) 硅藻土基 PCM 应用研究尚且较少，集中在建筑材料领域，而建筑材料对安全性和长期稳定性的要求普遍很高，因此应优先考虑可拆卸、可替换、

不承重、不存在安全隐患的建筑装饰材料，如室内石膏板材、人造石板材等表层装饰材料；作为地面铺设材料可以进一步考虑；作为功能性混凝土、装配式建筑墙体、空心砖等建筑材料应慎重考虑，并做出更多的稳定性测试和表征，以使其符合实际要求。同时针对性的设计相变温度，使其符合人类建筑舒适温度或其它环境要求。此外，硅藻土基 PCM 在其他领域如农业、医疗、交通运输等还需要进一步扩展研究，例如可将硅藻土与硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氯化物、氢氧化物等熔融温度高于 300 ℃的无机 PCM 结合，研发应用于太阳能发电厂或高温工业余热回收系统的复合 PCM。

参考文献:

[1] 肖慧娟. 相变蓄热骨料的制备及其对混凝土性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
XIAO Huijuan. The preparation of phase change thermal storage aggregate and effect on the performance of concrete(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.

[2] 唐方. 复合相变蓄能材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
TANG Fang. Preparation and properties of composite phase change materials for thermal energy storage(in Chinese, dissertation). Nanjing University, 2016.

[3] REGIN A F, SOLANKI S C, SAINI J S. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: a review[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2008, 12 (9): 2438–2458.

[4] ZHOU D, ZHAO C Y, TIAN Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications[J]. Appl Energy, 2012, 92: 593–605.

[5] MEMON S A. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2014, 31: 870–906.

[6] 赵思勰, 晏华, 李云涛, 等. 石蜡/硅藻土定型相变材料的结构和热性能[J]. 材料研究学报, 2017, 031(007): 502–510.
ZHAO Sixie, YAN Hua, LI Yuntao, et al. Chin J Mater Res(in Chinese), 2017, 031(007): 502–510.

[7] QIN Y, LENG G H, YU X, et al. Sodium sulfate–diatomite composite materials for high temperature thermal energy storage[J]. Powder Technol, 2015, 282: 37–42.

[8] LIANG S, LI Q, ZHU Y, et al. Nanoencapsulation of n-octadecane phase change material with silica shell through interfacial hydrolysis and polycondensation in miniemulsion[J]. Energy, 2015, 93(2): 1684–1692.

[9] HAWES D W, FELDMAN D. Absorption of phase change materials in concrete[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 1992, 27(2): 91–101.

[10] CAO L, TANG Y, FANG G. Preparation and properties of shape-stabilized phase change materials based on fatty acid eutectics and cellulose composites for thermal energy storage[J]. Energy, 2015, 80(1): 98–103.

[11] LI M, WU Z, KAO H, et al. Experimental investigation of preparation and thermal performances of paraffln/bentonite composite phase change material[J]. Energy Convers Manag, 2011, 52(11): 3275–3281.

[12] ZHANG X. Preparation and characterization of mortar mixes containing organic acid/expanded vermiculite composite PCM[J]. Funct Mater, 2017, 24(3): 005–489.

[13] Ramakrishnan S, WANG X, SANJAYAN J. Thermal enhancement of paraffin/hydrophobic expanded perlite granular phase change composite using graphene nanoplatelets[J]. Energy Build, 2018, 169: 206–215.

[14] SHI J B, LI M. Synthesis and characterization of polyethylene glycol/modified attapulgite form-stable composite phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy, 2020, 205: 62–73.

[15] YI H, AI Z, ZHAO Y, et al. Design of 3D-network montmorillonite nanosheet/stearic acid shape-stabilized phase change materials for solar energy storage[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2020, 204: 110–233.

[16] 张佳丽, 丁宇, 曲丽洁. 石蜡/膨胀石墨复合相变储热单元的放热性能[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(1): 108–015.
ZHANG J L, DING Y, QU L J, et al. Energy Storage Sci Technol(in Chinese), 2019, 8(1): 108–015.

[17] XU B W, LI Z J. Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement-based composites[J]. Energy, 2014, 72: 371–380.

[18] DENG Y, LI J, QIAN T, et al. Preparation and Characterization of KNO_3/diatomite Shape-stabilized Composite Phase Change Material for High Temperature Thermal Energy Storage[J]. J Mater Sci Technol, 2017, 33: 198–203.

[19] GARDEREN N V, CLEMENS F J, MEZZOMO M, et al. Investigation of clay content and sintering temperature on attrition resistance of highly porous diatomite based material[J]. Appl Clay Sci, 2011, 52(1/2): 115–121.

[20] JEONG S G, JEON J, CHUNG O, et al. Evaluation of PCM/diatomite composites using exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) to improve thermal properties[J]. J Therm Anald Calorim, 2013, 114(2): 689–698.

[21] LIU P, GU X B, BIAN L, et al. Thermal properties and enhanced thermal conductivity of capric acid/diatomite/carbon nanotube composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. ACS Omega, 2019, 4(2): 2964–2972.

[22] QIAN T T, ZHU S K, WANG H L, et al. Comparative study of carbon nanoparticles and single-walled carbon nanotube for light-heat conversion and thermal conductivity enhancement of multifunctional PEG/diatomite composite phase change material[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(33): 29698–29707.

[23] QIAN T T, LI J H, MIN X, et al. Enhanced thermal conductivity of PEG/diatomite shape-stabilized phase change materials with Ag nanoparticles for thermal energy storage[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(16): 8526–8536.

[24] 王小辰. 硅藻土/石蜡定形相变储能材料的制备与性能表征[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
WANG Xiaochen. Preparation and characterization of diatomite/paraffin form-stable phase change material(in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2014.

[25] LENG G H, QIAO G, JIANG Z. Micro encapsulated & form-stable phase change materials for high temperature thermal energy storage[J]. Appl Energy, 2018, 217: 212–220.

[26] QIAN T T, LI J H. Octadecane/C-decorated diatomite composite phase change material with enhanced thermal conductivity as aggregate for developing structural-functional integrated cement for thermal energy storage[J]. Energy, 2018, 142: 234–249.

[27] QIAN T T, LI J H, DENG Y. Pore structure modified

diatomite-supported PEG composites for thermal energy storage[J]. Scient Rep, 2016, 6(32392): 1–13.

[28] QIAN T T, LI JH, MA H W, et al. Adjustable thermal property of polyethylene glycol/diatomite shape-stabilized composite phase change material[J]. Polym Compos, 2016, 37(3): 854–860.

[29] QIAN T T, LI J H, MIN X, et al. Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material[J]. Energy Conver Manag, 2015, 98: 34–45.

[30] LI M, KAO H T, WU Z S, et al. Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials[J]. Appl Energy, 2011, 88(5): 1606–1612.

[31] LI X Y, SANJAYAN J G, WILSON J L. Fabrication and stability of form-stable diatomite/paraffin phase change material composites[J]. Energy Build, 2014, 76: 284–294.

[32] FU X W, LIU Z M, XIAO Y, et al. Preparation and properties of lauric acid/diatomite composites as novel form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. Energy Build, 2015, 104: 244–249.

[33] LI M, WU Z S, KAO H T. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/diatomite shape-stabilized phase change materials[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2011, 95(8): 2412–2416.

[34] FU, X W, LIU Z M, WU B, et al. Preparation and thermal properties of stearic acid/diatomite composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage via direct impregnation method[J]. J Therm Anal Calorim, 2016, 123: 1173–1181.

[35] 王佼, 郑水林. 硅藻土负载复合相变储能材料的制备工艺研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(3): 55–57.
WANG Jiao, ZHENG Shuilin. Non-Metal Mines(in Chinese), 2012, 35(3): 55–57.

[36] HAN J, LIU S Y. Myristic acid-hybridized diatomite composite as a shape-stabilized phase change material for thermal energy storage[J]. RSC Adv, 2017, 7(36): 22170–22177.

[37] LI C C, WANG M F, XIE B S, et al. Enhanced properties of diatomite-based composite phase change materials for thermal energy storage[J]. Renew Energy, 2019, 147: 265–274.

[38] WEN R L, ZHANG X G, HUANG Z H, et al. Preparation and thermal properties of fatty acid/diatomite form-stable composite phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2018, 178: 273–279.

[39] LORWANISHPAISARN N, KASEMSIRI P, POSI P, et al. Characterization of paraffin/ultrasonic-treated diatomite for use as phase change material in thermal energy storage of buildings[J]. J Therm Anal Calorim, 2017, 128(3): 1293–1303.

[40] 关志猛. 石蜡基复合相变材料的制备研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2018.
GUAN Zhimeng. Preparation of paraffin-based composite phase change materials(in Chinese, dissertation). Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2018.

[41] 石文华. 硅藻土基体相变储能石膏板的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
SHI Wenhua. Study on the preparation and properties of diatomite based(in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.

[42] GUO X, HUANG Y H, CAO J Z. Performance of a thermal energy storage composite by incorporating diatomite stabilized paraffin as phase change material[J]. Energy Build, 2018, 158: 1257–1265.

[43] KONUKLU Y, ERSOY O, GOKCE O. Easy and industrially applicable impregnation process for preparation of diatomite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage[J]. Appl Therm Eng, 2015, 91: 759–766.

[44] XU B W, LI Z J. Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage[J]. Appl Energy, 2013, 105: 229–237.

[45] KARAMAN S, KARAIPEKLI A, SARI A, et al. Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2011, 95: 1647–1653.

[46] SUN Z M, ZHANG Y Z, ZHENG S L, et al. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/calcined diatomite composites as form-stable phase change materials[J]. Thermochim Act, 2013, 558: 16–21.

[47] LI M, WU Z S. Preparation and performance of highly conductive phase change materials prepared with paraffin, expanded graphite, and diatomite [J]. Int J Green Energy, 2011, 8: 121–129.

[48] PiELICHOWSKI K, FLEJTUCH K. Differential scanning calorimetric studies on poly (ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials[J]. Polym Adv Technol, 2020, 13: 690–696.

[49] ALKAN C, SARI A, UZUN O. Poly (ethylene glycol)/acrylic polymer blends for latent heat thermal energy storage[J]. Am Instit Chem Eng J, 2006, 52: 3310–3314.

[50] FORT J, TRNIK, A, PAVLIKOVA, M, et al. Fabrication of Dodecanol/Diatomite Shape-Stabilized PCM and Its Utilization in Interior Plaster[J]. Int J Thermophys, 2018, 39(137): 1–11.

[51] SARI A, BICER A. Preparation and thermal energy storage properties of building material-based composites as novel form-stable PCMs[J]. Energy Build, 2012, 51: 73–83.

[52] LIU P, GU X B, BIAN L, et al. Capric acid/intercalated diatomite as form-stable composite phase change material for thermal energy storage[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 138: 359–368.

[53] JEONG S G, JEON J, LEE J H, et al. Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties[J]. Int J Heat Mass Transfer, 2013, 62: 711–717.

[54] SARI A, BICER A. Thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters/building material composites as novel form-stable PCMs[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2012, 101: 114–122.

[55] SARI A, KARAIPEKLI A. Fatty acid esters-based composite phase change materials for thermal energy storage in buildings[J]. Appl Therm Eng, 2012, 37: 208–216.

[56] TANG F, SU D, TANG Y J, et al. Synthesis and thermal properties of fatty acid eutectics and diatomite composites as shape-stabilized phase change materials with enhanced thermal conductivity[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2015, 141: 218–224.

[57] JIN J, LIU L, LIU R H, et al. Preparation and thermal performance of binary fatty acid with diatomite as form-stable composite phase change material for cooling asphalt pavements[J]. Constr Build Mater, 2019, 226: 616–624.

[58] RAO ZH, ZHANG G, XU T T, et al. Experimental study on a novel form-stable phase change materials based on diatomite for solar energy storage[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2018, 182: 52–60.

[59] 杨紫娟. 无机水合盐/硅藻土复合定形相变材料的制备及性能研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
YANG Zijuan. Preparation and properties of a shape stabilized composite phase change material of inorganic hydrate/diatomite(in

Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2018.

[60] BELEN Z, JOSE M M, CABEZA L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications[J]. Appl Therm Eng, 2003, 23(3): 251–283.

[61] Zalba B, Marin J M, Cabeza luisa, et al. Free-cooling of buildings with phase change materials[J]. Int J Refrigeration, 2004, 27(8): 839–849.

[62] YANG X, YUAN Y, ZHANG N, et al. Preparation and properties of myristic-palmitic-stearic acid/expanded graphite composites as phase change materials for energy storage[J]. Solar Energy, 2014, 99: 259–66.

[63] AKTAY K S D C, TAMME R, STEINHAGEN H M. Thermal conductivity of high-temperature multicomponent materials with phase change[J]. Int J Thermophys, 2008, 29(2): 678–692.

[64] 张东. 多孔矿物介质对有机相变材料导热性能的影响[J]. 矿物岩石，2007, 27(3): 12–16.
ZHANG Dong. J Mineral Petrol(in Chinese), 2007, 27(3): 12–16.

[65] FANG G Y, LI H, CHEN Z. Preparation and characterization of flame retardant n-hexadecane/silicon dioxide composites as thermal energy storage materials[J]. J Hazard Mater, 2010, 181(1–3): 1004–1009.

[66] KARAIPEKLI A, SARI A, Capric-myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy, 2009(83): 23–332.

[67] NOMURA T, OKINAKA N, AKIYAMA T, Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage[J]. Mater Chem Phys, 2009, 115 (2/3): 846–850.

[68] 柯倩倩, 石蜡/水泥基相变材料的制备与性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2015.
KE Qianqian. Study on preparation and properties of paraffin/cement-base phase change materials(in Chinese, dissertation). Xian: Xi'an University of Science and Technology, 2015.

[69] HAWES D W, FELDMAN D, BANU D. Latent heat storage in building materials[J]. Energy Build, 1993, 20 (1): 77–86.

[70] KARAIPEKLI A, BIÇER A, SARI A, et al. Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes[J]. Energy conver Manag, 2017, 134: 373–381.

[71] NEEPER D A. Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage[J]. Solar Energy, 2000, 68: 393–403.

[72] LING T C, POON C S. Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete: an overview[J]. Constr Build Mater, 2013, 46: 55–62.

[73] SCHOSSIG P, HENNING H M, GSCHWANDER S, et al. Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2005, 89(2/3): 297–306.

[74] HUNGER M, ENTROP A G, MANDILARAS I, et al. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials[J]. Cem Concr Compos, 2009, 31(10): 731–743.

[75] MILIOZZI A, CHIERUZZI M, TORRE L, Experimental investigation of a cementitious heat storage medium incorporating a solar salt/diatomite composite phase change material[J]. Appl Energy, 2019, 250: 1023–1035.

[76] ZHANG Y, HUANG B, ZHANG J Y, et al. Preparation and performance study of fatty acid diatomite composite phase change materials and light weight phase change gypsum wall materials[J]. Appl Mech Mater, 2012, 193–194: 307–313.

[77] YANG H, LIU Y, KONG X F, et al. Preparation and hygrothermal performance of composite phase change material wallboard with humidity control based on expanded perlite/diatomite/paraffin[J]. J Central South Univ Technol, 2018, 25: 2387–2398.

[78] CHEN Z, QIN M H, YANG J. Synthesis and characteristics of hygroscopic phase change material: Composite microencapsulated phase change material (MPCM) and diatomite[J]. Energy Build, 2015, 106: 175–182.

[79] FRAINE Y, SELADJI C, AIT-MOKHTAR A. Effect of microencapsulation phase change material and diatomite composite filling on hygrothermal performance of sintered hollow bricks[J]. Build Environ, 2019, 154: 145–154.