

电驱动 PEG/EG 复合相变材料的制备与性能

郝玉鹏, 刘璐, 张宇昂*, 唐炳涛

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以聚乙二醇 (PEG) 为相变组分, 膨胀石墨 (EG) 为支撑材料, 采用真空浸渍法制备了 PEG/EG 相变储能材料。考察 EG 的质量分数对 PEG/EG 复合相变材料的电热转换与热能存储效率、定形效果、相变焓值、储放热速率的影响。结果表明, EG 不仅能够提高复合相变材料的导热性能, 还赋予其导电性能。当 EG 质量分数为 5% (以材料总质量计, 下同) 时, PEG/EG 复合相变材料具有良好的电热转换性能, 在外加电压为 7 V 时, 其电热转换与热能存储效率达到 80.6%。同时, 复合相变材料表现出良好的定形效果、较高的相变焓值 (152.2 J/g) 和优异的导热性能, 与纯 PEG 相比, 其储热所用时间减少了 73%, 储放热速率大幅提高。

关键词: 聚乙二醇; 膨胀石墨; 相变材料; 定形; 电热转换; 功能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0513-06

Preparation and properties of electrically driven PEG/EG composite phase change materials

HAO Yupeng, LIU Lu, ZHANG Yuang*, TANG Bingtao

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: PEG/EG electro-thermal energy conversion phase change materials were prepared using polyethylene glycol (PEG) as phase composition and expanded graphite (EG) as support material via vacuum impregnation method. The effect of mass fraction of EG on the electrothermal conversion, heat storage efficiency, shaping effect, enthalpy of phase transition and heat storage and release rate of PEG/EG composite phase change material were investigated. The results showed that EG could improve the thermal conductivity of the composite phase change material and endow it electric conductivity. The PEG/EG composite phase change material with 5% (mass fraction) of EG had good electrothermal conversion performance with efficiency of electrothermal conversion and heat storage of 80.6% under an applied voltage of 7 V. Meanwhile, the composite phase change material exhibited excellent shaping effect and high enthalpy of phase change (152.2 J/g) and outstanding thermal conductivity. Compared with that of pure PEG, the heat storage time was reduced by 73%, and the heat storage and release rate was greatly improved.

Key words: polyethylene glycol; expanded graphite; phase change materials; shaping; electro-thermal conversion; functional materials

近年来, 随着经济的快速发展, 传统化石能源持续消耗, 能源短缺问题日益突出, 同时现有新能源开发利用技术尚未成熟, 因此提高能源利用效率显得尤为重要^[1]。热能存储技术是提高能源利用效

率的有效途径之一, 可以有效解决能量供应与需求在时间和空间上的不匹配问题。热能存储主要有 3 种方式, 分别是显热存储、热化学能存储和潜热存储^[2-3]。与显热存储和热化学能存储相比, 潜热存储

收稿日期: 2021-10-25; 定用日期: 2021-12-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211089

基金项目: 国家自然科学基金 (22108026, 22178050)

作者简介: 郝玉鹏 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: HaoYuPeng@mail.dlut.edu.cn。联系人: 张宇昂 (1993—), 女, 博士后, E-mail: zhangyuang@dlut.edu.cn。

利用材料的相态转变进行吸热和放热,具有温度变化小、储能密度大的优点,因而在热能存储中应用最为广泛。其中,有机固-液相变材料,如石蜡^[4]、脂肪酸/醇^[5]、聚乙二醇^[6]和酯类化合物^[7]等,具有相变焓值高、相变温度适宜、自成核、无相分离以及过冷度低等优点,在热能存储领域得到广泛关注^[8]。然而,有机固-液相变材料在实际应用中往往受到相变漏液、导热性差以及缺乏能量转换功能等问题的限制^[9-11]。

针对以上问题,研究者们通过物理或化学方法将有有机固-液相变材料与无机支撑材料^[12]相结合,在提高材料导热性、加强材料形状稳定性的同时,赋予其光热^[13-14]、磁热^[15]和电热转换^[16-17]功效,从而提高能源利用效率。MALKEI 等^[18]将碳纳米管(CNTs)与苯乙烯掺杂,原位聚合得到聚苯乙烯/碳纳米管(PS/CNTs)泡沫,并以其为支撑骨架负载石蜡,制备了具有光热转换特性的复合相变材料。但是,在光热转换过程中,太阳能具有不连续与不稳定性缺点以及复合材料存在光耐疲劳度低的问题,限制了其发展和应用。FAN 等^[15]以聚乙二醇(PEG)为相变材料,SiO₂为支撑材料,通过溶胶-凝胶法,原位掺杂纳米 Fe₃O₄,制备了 Fe₃O₄/PEG-SiO₂复合相变材料,虽然该材料具有优异的磁热转换与热能存储性能,但磁热转换过程繁杂,所需设备体积庞大,实现磁热能量转换技术的应用仍面临巨大挑战。与之相比,电热转换与热能存储技术具有连续性、稳定性好的特点,电热相变储热装置体积小、寿命周期长,具备电热转换能力的相变材料可以高效地将电能转换为热能^[17]。因此,电驱动相变材料^[19]在动力汽车^[20]、电子器件^[21]和非峰电存储系统^[22-23]的热管理方面展现出巨大的应用潜力。

相变材料的导电性和导热性是影响其电热转换能力的两个重要因素^[24]。多孔碳材料因其比表面积大、孔径分布宽,具有良好的吸附、导热和导电性能,所以,以碳基支撑材料为载体的电驱动相变复合材料的合成及其性能得到广泛研究^[25]。GUO 等^[26]制备了由 PEG、CNTs、氧化石墨烯(GO)组成的电驱动复合相变材料,CNTs 提供导电路径,GO 对 PEG 进行封装,使得复合材料在 5.8 V 电压下便可实现电热转换,其电热转换效率最高达 70%。ZHOU 等^[27]将埃洛石纳米管(HNTs)杂化的氧化石墨烯气凝胶(GA)作为相变材料支撑骨架,并与聚氨酯(PU)复合,负载 PEG,制备了 PEG/HTNs-GA/PU 复合相变材料,HTNs 通过非均相成核效应提高了 GA 导热和导电性能。UMAIR 等^[28]以炭化棉布(CC)为导电支撑材料,石蜡(PW)作为相变储能材料,

热塑性聚氨酯(TPU)作为保护层封装 PW/CC 复合材料,制备了电驱动柔性 CC/PW/TPU 复合相变材料,该复合材料表现出良好的电热转换和应变传感性能。但是 CC 和 CNTs 生产成本较高,难以实现广泛应用。膨胀石墨(EG)^[29]是一种多孔而弯曲的蠕虫状物质,具有结构松散、比表面积大、吸附能力强、价格低廉等优点,同时 EG 还具有优异的导热和导电性能。

基于此,本研究以 PEG 为相变主体,EG 为支撑材料,采用真空浸渍法^[30]制备了形状稳定的 PEG/EG 电热转换相变储能材料,并研究了复合材料的相变行为,对其导热和电热转换性能进行分析。以期得到一种具有优异热性能和电热转换性能的相变材料,将其应用于电子器件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PEG(相对分子质量 8000),天津市光复精细化工有限公司;EG(100 目,膨胀体积 400~600 mL/g,质量分数 99.8%),青岛岩海碳材料有限公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器、JJ-1 精密增力电动搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;DHG-9053A 电热鼓风干燥箱、DZF-6030A 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;WK-06 智能温度控制器,科迪博有限公司;FTIR-6700 傅里叶变换红外光谱仪,日本 JASCO 公司;DSC 204 差示扫描量热仪,美国 TA 仪器公司;SK-130 RD 数控测温仪,江苏苏科仪表有限公司;D 7000 数码相机,日本尼康株式会社;D/Max 2400 X 射线衍射仪,荷兰 PANalytical 公司;2450 数字源表,美国吉时利仪器公司;SB 手扳式制样机,湘潭湘仪仪器有限公司。

1.2 复合相变材料的制备

采用真空浸渍法,以 PEG 为相变主体,EG(质量分数 1%~10%)为支撑骨架制备高性能的 PEG/EG 复合相变材料。

将 PEG 和 EG 放入真空干燥箱中在 80 °C 下干燥 12 h。然后称取 1.0 g EG 置于三口烧瓶中,向恒压漏斗(温度设置为 80 °C)中加入 9.0 g PEG;启动真空泵,待真空表读数稳定在 -0.1 MPa 时,打开恒压漏斗和搅拌器,搅拌 1 h,使 PEG 和 EG 均匀混合。反应完成后,冷却至室温,得到 PEG 质量分数为 90%(以材料总质量计,下同)PEG/EG 的复合相变材料,记为 90% PEG/EG。按照此方法,分别制备了 PEG 质量分数为 95%、96%、97%、98%、99%的复合相变材料。

1.3 性能表征

1.3.1 XRD 表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料的结晶形态进行分析, 扫描范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描速率 $10 (^{\circ})/\text{min}$ 。

1.3.2 FTIR 表征

采用傅里叶变换红外光谱仪表征材料结构, 扫描范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.3 热分析测试

利用差示扫描量热仪测定相变材料的相变温度和相变焓值, 升降温范围 $0\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升降温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气氛围。

1.3.4 储热、放热速率测试

利用数控测温仪采集样品在不同时刻的温度, 采集间隔为 4 s。将样品研磨成粉末, 各称取 8.0 g 放入直径 2.0 cm、高度 4.0 cm 的样品瓶中, 将温度探头固定于样品中用于测试其温度变化。储热过程: 将装有不同复合材料的样品瓶置于温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中进行加热, 记录每个样品温度升高到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所用时间; 放热过程: 将初始温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的样品放入 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中, 记录其冷却至到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所用时间。每个样品按此方法各循环 5 次, 记录其储放热数据。

1.3.5 定形效果测试

分别称取 2.5 g 不同 EG 质量分数的样品, 置于手板式制样机中, 在 10 MPa 压力下, 压制成直径 2.5 cm、厚度 2.0 mm 的圆片状固体, 然后将其置于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱中, 用数码相机记录相变材料形状的变化。

1.3.6 电热转换效率测试

将样品研磨成粉末, 称取 5.0 g 放入压片模具内, 压制成直径 2.5 cm、厚度 4.0 mm 的圆片。如图 1 所示, 将温度探头及铜片固定于样品中, 并将样品瓶放入保温模具内。采用数字源表向复合材料提供恒定电压, 记录复合材料相变过程中电流变化, 循环测试 5 次。电热转换与热能存储效率 (η) 可以通过公式 (1) 计算得到^[31]:

$$\eta/\% = \frac{m\Delta H}{UI(t_2 - t_1)} \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为材料的电热转换与热能存储效率, %; m 为样品质量, g; ΔH 为通过 DSC 曲线积分得到的样品相变焓值 (相变温度同种方法求得), J/g; U 为测试条件下所用电源电压, V; I 为相变过程中的电流, A; t_1 和 t_2 分别是由切线法 (图 7 的附图)^[32]获得的样品开始发生相变和相变结束所对应的时间, s。

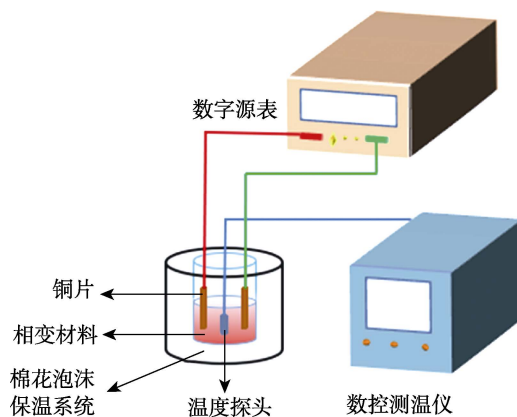


图 1 电热转换与热能存储测试装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of electro-thermal conversion and heat storage test device

2 结果与讨论

2.1 PEG/EG 红外光谱分析

图 2 为 EG、95% PEG/EG 和 PEG 的 FTIR 谱图。

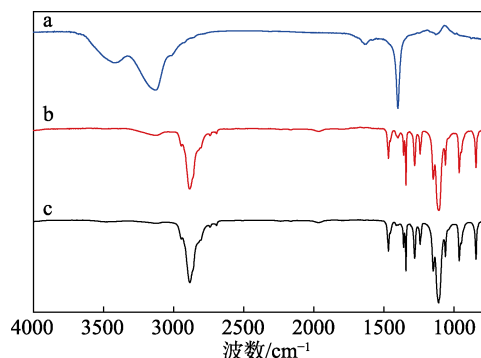


图 2 EG (a)、95% PEG/EG (b) 和 PEG (c) 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of EG (a), 95% PEG/EG (b) and PEG (c)

如图 2 所示, EG 在 3425 cm^{-1} 处出现较宽的吸收峰是由样品中微量的水分造成的, 3121 cm^{-1} 处为 EG 中 $=\text{CH}$ 键的伸缩振动峰, 1633 cm^{-1} 处为 EG 中 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰。PEG 在 3446 cm^{-1} 处为 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰; 2885 、 2738 、 2693 cm^{-1} 处分别是亚甲基 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 键不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰; 1466 、 1342 cm^{-1} 处分别归属于亚甲基 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 键不对称弯曲振动峰和对称弯曲振动峰; 1280 、 1110 cm^{-1} 处分别为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。与 PEG 及 EG 的 FTIR 谱图对比发现, 95% PEG/EG 没有出现新的特征峰, 峰的位置也没有发生位移, 说明 PEG 与 EG 为物理复合, 没有形成新的化学键。

2.2 PEG/EG 结晶性能分析

图 3 为 PEG、EG 和 95% PEG/EG 的 XRD 谱图。

如图 3 所示, 95% PEG/EG 在 $2\theta=19.1^\circ$ 、 23.3° 处出现两个明显的特征峰, 与纯 PEG 相比, 衍射峰的位置基本没有发生位移, 确认其属于 PEG 中聚醚链段的特征衍射峰。PEG 的相变潜热来源于其聚醚链段的结晶与无定形状态的可逆转变。此结果说明, 复合材料中 PEG 的结晶形式没有发生变化, 但其特征峰强度比纯 PEG 低, 这是因为复合过程中 EG 对 PEG 结晶链段的结晶度产生了一定影响。此外, XRD 与 FTIR 结合分析可知, 复合材料没有新的物相产生, 各组分以物理共混方式保持自身的特性。

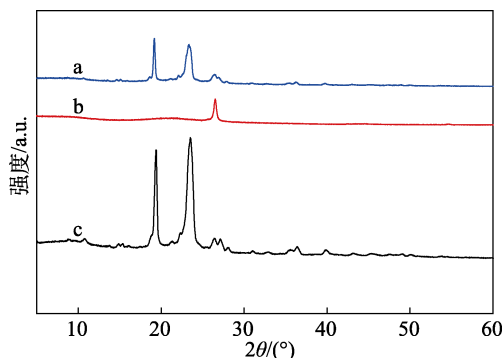


图 3 95% PEG/EG (a)、EG (b) 和 PEG (c) 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of 95% PEG/EG (a), EG (b) and PEG (c)

2.3 PEG/EG 相变储热性能分析

储热能力是衡量相变材料的一个重要指标, 采用 DSC 技术对复合相变材料进行储能测试。图 4 为 PEG 和 PEG/EG 的 DSC 曲线, 其相变焓值和相变温度数据列于表 1。

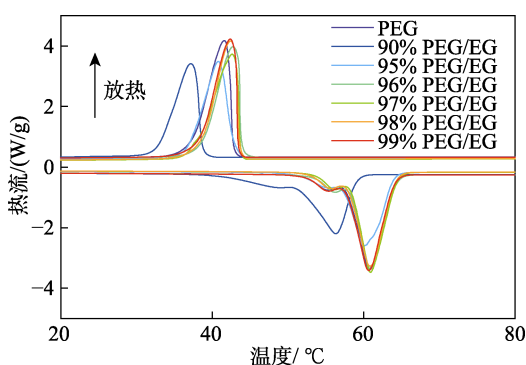


图 4 PEG、PEG/EG 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PEG and PEG/EG

从图 4 和表 1 可以看出, PEG 的熔化温度区间为 $51\sim 66^\circ\text{C}$, 结晶温度区间为 $34\sim 44^\circ\text{C}$ (正处于电子器件运行的舒适温度区), 90% PEG/EG 和 95% PEG/EG 的熔化和结晶温度区间明显左移, 相变温度明显降低, 这表明, 随着复合材料中 EG 质量分数的增加, EG 对 PEG 分子结晶过程的影响明显增强。PEG/EG 复合材料的熔化焓值和结晶焓值分别约

为 $144\sim 169$ 和 $136\sim 164$ J/g, 并且随着 EG 含量的增加, 相变焓值逐渐减小。EG 质量分数为 5% 的 PEG/EG 的理论熔化焓值约为 161.6 J/g, 实测值 (152.2 J/g) 与理论值相比降低了 5.8%。相变焓值较理论值降低的原因是 EG 的蠕虫状结构在一定程度上限制了 PEG 的结晶, 这与 XRD 的分析结果是一致的。

表 1 PEG 和 PEG/EG 样品的相变焓值和相变温度
Table 1 Transformation enthalpy and temperature of PEG and PEG/EG samples

样品	相变状态	相变焓值/(J/g)		相变温度/ $^\circ\text{C}$	
		熔融	结晶	熔融	结晶
PEG	固-液	170.1	164.2	58.0	43.2
99% PEG/EG	固-液	168.8	163.7	57.6	43.3
98% PEG/EG	固-液	166.9	161.3	57.8	43.5
97% PEG/EG	固-液	161.7	160.0	58.3	43.6
96% PEG/EG	固-液	157.0	153.2	58.1	43.7
95% PEG/EG	定形	152.2	145.2	57.0	42.8
90% PEG/EG	定形	144.3	136.3	50.8	38.6

2.4 PEG/EG 导热性能分析

在相变材料的实际应用中, 导热性能尤为重要。提高材料的导热能力可以缩短热能存储和释放所需的时间, 减少复合材料在传热过程中的热损失, 进而提高热能的利用效率。为了证明添加 EG 后复合材料的导热性能得到增强, 测试了 PEG、PEG/EG 的储放热速率曲线, 结果如图 5 所示。

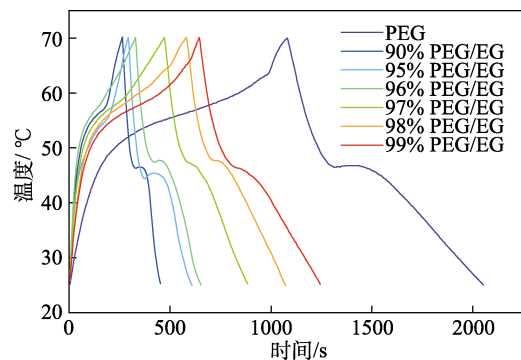


图 5 PEG、PEG/EG 样品的储放热速率曲线

Fig. 5 Heat storage and release rate curves of PEG, PEG/EG samples

由图 5 可以看出, PEG 升温到 70°C 所用时间为 1076 s, PEG 质量分数分别为 90% 和 95% 的复合材料升温到 70°C 所用时间分别为 260 和 292 s, 与纯 PEG 相比, 储热速率分别提高了 76% 和 73%。同样地, PEG 降温到 30°C 所需时间为 1928 s, 90% PEG/EG 和 95% PEG/EG 所需时间分别为 431 和 561 s, 放热过程所需时间也大幅度缩短。这说明掺杂 EG 后, 复合材料的储放热速率得到大幅提升, 复合材料的导热能力显著增强。

2.5 PEG/EG 定形效果分析

采用热记录法和称重法^[33]测得复合材料的定形相变性能。将不同质量比的 PEG/EG 分别压片后, 置于温度为 75 °C 的烘箱中加热, 用数码相机拍摄其在加热 10、20 min 后的外观变化, 观测其形状稳定性, 定形效果照片如图 6 所示。当在烘箱中加热 10 min 后, PEG 和 99% PEG/EG 开始出现轻微熔化, 加热 20 min 后 PEG 和 99%、98%、97%、96% PEG/EG 均出现明显的熔化现象, 而 90% 和 95% PEG/EG 均保持原状, 无漏液行为。

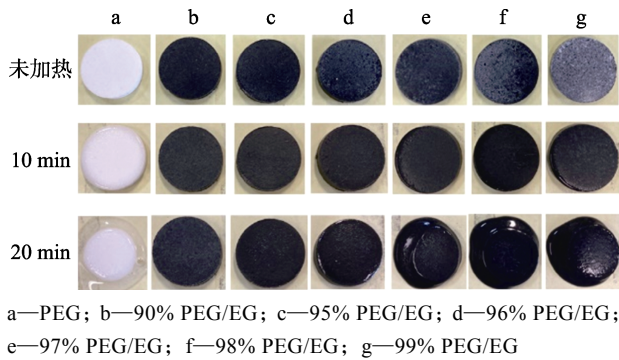


图 6 PEG 和 PEG/EG 样品的定形效果照片

Fig. 6 Form-stable photos of PEG and PEG/EG samples

此外, 将加热 10 和 20 min 的样品分别冷却至室温, 去除底部滤纸, 探究样品质量在加热过程中的变化, 具体数据如表 2 所示。PEG 和 99%、98%、97%、96% PEG/EG 在加热过程中质量均出现不同程度的损失, 损失量随 EG 质量分数的增加而减少, 90% 和 95% PEG/EG 在加热过程中质量未发生变化。这说明, 复合相变材料的定形效果随 EG 质量分数的增加而增强。其原因在于支撑材料 EG 和 PEG 间的毛细管力、分子间作用力以及表面张力, 赋予复合材料良好的形状稳定性能。结合相变焓值考虑, 95% PEG/EG 样品兼具高潜热与优异的形状稳定性。

表 2 PEG 和 PEG/EG 样品的质量
Table 2 Mass of PEG and PEG/EG samples

样品	质量/g		
	室温	加热 10 min	加热 20 min
PEG	2.50	2.43	2.31
99% PEG/EG	2.50	2.45	2.39
98% PEG/EG	2.50	2.48	2.41
97% PEG/EG	2.50	2.49	2.45
96% PEG/EG	2.50	2.50	2.47
95% PEG/EG	2.50	2.50	2.50
90% PEG/EG	2.50	2.50	2.50

2.6 PEG/EG 电热转换性能分析

相变材料在实际应用的关键在于其所具备的能量转换功能, EG 作为优异的无机导电材料, 在 PEG 基体中形成导电网络, 赋予相变材料电热转换性能,

通过施加外电压产生焦耳热, 并以潜热的形式储存于复合材料中。选取 95% PEG/EG 复合材料, 探究其在不同电压 (5、6、7 V) 下的电热转换和热能存储效率, 结果如图 7 所示。

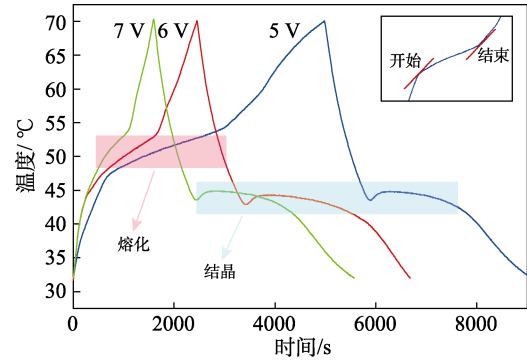


图 7 95% PEG/EG 的电热转换曲线

Fig. 7 Electro-thermal conversion curves of 95% PEG/EG

由图 7 可见, 各曲线均呈现出斜率最小的平台, 表明复合材料发生了相变。同时, 随着外电压逐步增加, 复合材料的相变储热时间缩短。通过公式 (1)^[31] 计算发现, 在外加电压为 5、6、7 V 条件下, η 分别为 40.8%、50.7%、80.6%。95% PEG/EG 的 η 值随着外加电压的升高而增大。在较高的外加电压下, 相变过程缩短, 复合材料在环境中的对流热损失减少, 因而提高了电热转换和热能存储效率。

与目前所报道的电驱动相变储能材料的热性能进行对比, 结果如表 3 所示。本研究制备的 95% PEG/EG 复合相变材料表现出优异的电热转换与热能存储效率, 这表明, EG 是一种高效、经济的电驱动复合相变材料导电载体, 为在相变材料的基础上构建高电热转换和热能存储效率的多功能复合材料提供了可行性。

表 3 不同复合相变材料的热性能数据

Table 3 Thermal properties of different composite phase change materials

样品	ΔH_m /(J/g)	ΔH_c /(J/g)	η /%	文献
90% PA/CA	121.3	115.2	71.0	[34]
55% OTC/GF	130.0	—	61.4	[35]
78% PEG/CNTs/GO	110.7	—	63.5	[26]
75% PEG/HNTs/GA	103.3	102.0	66.3	[27]
95% PEG/EG	152.2	145.2	80.6	本文

注: ΔH_m 为熔化过程的相变焓; ΔH_c 为结晶过程的相变焓。“—”代表未列出; PA 为石蜡; CA 为炭气凝胶; OTC 为十八醇; GF 为石墨泡沫。

3 结论

通过真空浸渍法, 将 PEG 与 EG 复合制备了电

驱动 PEG/EG 复合定形相变储能材料。EG 在相变材料中构建的导热、导电网络赋予复合相变材料优异的导热和导电能力。95% PEG/EG 与纯 PEG 相比, 储热速率提高了 73%, 在外加电压为 7 V 时, 其电热转换和热能存储效率达到 80.6%。此外, 该复合材料具有良好的定形效果和较高的储热能力, 相变焓值高达 152.2 J/g。综上所述, 95% PEG/EG 材料具有良好的热能存储、定形效果、导热性能和电热转换效率, 在电驱动热能存储系统和能量转换与存储领域具有应用潜力。

参考文献:

- [1] CUNHA S R L D, DE-AGUIAR J L B. Phase change materials and energy efficiency of buildings: A review of knowledge[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101083.
- [2] QIAN Y, WEI P, LIU J P, *et al.* Preparation of a novel PEG composite with halogen-free flame retardant supporting matrix for thermal energy storage application[J]. *Applied Energy* 2013, 106: 321-327.
- [3] ZHANG Y A, XIU J H, TANG B T, *et al.* Novel semi-interpenetrating network structural phase change composites with high phase change enthalpy[J]. *AIChE Journal*, 2018, 64(2): 688-696.
- [4] WANG J F, XIE H Q, XIN Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes[J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 488(1/2): 39-42.
- [5] SARI A, ALKAN C, UZUN O, *et al.* Eudragit S (methyl methacrylate methacrylic acid copolymer)/fatty acid blends as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(3): 1402-1406.
- [6] JIANG Y, DING E Y, LI G K. Study on transition characteristics of PEG/CDA solid-solid phase change materials[J]. *Polymer*, 2002, 43(1): 117-122.
- [7] ZHANG N, YUAN Y P, GUI Y W, *et al.* Latent heat thermal energy storage systems with solid-liquid phase change materials: A review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(6): 1700753.
- [8] ZHAO M Y (赵梦阳), ZHANG Y A (张宇昂), TANG B T (唐炳涛). Research process in polyurethane form-stable composite phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(11): 2182-2192, 2215.
- [9] FARID M M, KHUDHAIR A M, RAZACK S A K, *et al.* A review on phase change energy storage: Materials and applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(9/10): 1597-1615.
- [10] WANG W T, FAN X Q, TANG B T, *et al.* Extracorporeal magnetic thermotherapy materials for self-controlled temperature through phase transition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1279-1286.
- [11] HARISH S, ISHIKAWA K, CHIASHI S, *et al.* Anomalous thermal conduction characteristics of phase change composites with single-walled carbon nanotube inclusions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(29): 15409-15413.
- [12] YAN D M (鄢冬茂), CAI W R (蔡文蓉), YIN G Q (殷国强), *et al.* Preparation and properties of PEG/APS-SiO₂/O-CNTs phase change materials with enhanced thermal conductivity[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 729-735.
- [13] MALEK M, KARIMIAN H, SHOKOUHIMEHR M, *et al.* Development of graphitic domains in carbon foams for high efficient electro/photo-thermal energy conversion phase change composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 469-481.
- [14] NIU Z X, YUAN W Z. Highly efficient thermo- and sunlight-driven energy storage for thermo-electric energy harvesting using sustainable nanocellulose-derived carbon aerogels embedded phase change materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(20): 17523-17534.
- [15] FAN X Q, XIAO J Q, TANG B T, *et al.* Novel magnetic-to-thermal conversion and thermal energy management composite phase change material[J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 585.
- [16] CAO R R, CHEN S, ZHANG X X, *et al.* Functionalized carbon nanotubes as phase change materials with enhanced thermal, electrical conductivity, light-to-thermal, and electro-to-thermal performances[J]. *Carbon*, 2019, 149: 263-272.
- [17] UMAIR M M, ZHANG Y A, TANG B T, *et al.* A novel flexible phase change composite with electro-driven shape memory, energy conversion/storage and motion sensing properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26385-26392.
- [18] MALKEI M, AHAMAID P T, EMROOZ H B M, *et al.* Photo-thermal conversion structure by infiltration of paraffin in three dimensionally interconnected porous polystyrene-carbon nanotubes (PS-CNT) polyhipe foam[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 191: 266-274.
- [19] ZHANG Y A, UMAIR M M, TANG B T, *et al.* Phase change materials for electron-triggered energy conversion and storage: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(39): 22218-22228.
- [20] LIU Z P, ZOU R Q, CAO A Y, *et al.* Tailoring carbon nanotube density for modulating electro-to-heat conversion in phase change composites[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4028-4035.
- [21] ZHANG K, ZHANG Y W, NIU X F, *et al.* Recent advancements on thermal management and evaluation for data centers[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 142: 215-231.
- [22] MURPHY M D, MAHONY M J, UPTON J. Comparison of control systems for the optimisation of ice storage in a dynamic real time electricity pricing environment[J]. *Applied Energy*, 2015, 149: 392-403.
- [23] YAN C C, SHI W X, ZHAO Y, *et al.* Optimal design and application of a compound cold storage system combining seasonal ice storage and chilled water storage[J]. *Applied Energy*, 2016, 171: 1-11.
- [24] CHEN X, TANG Z D, GAO H Y, *et al.* Phase change materials for electro-thermal conversion and storage: From fundamental understanding to engineering design[J]. *iScience*, 2020, 23(6): 101208.
- [25] GE J, SHI L A, YU S H, *et al.* Joule-heated graphene-wrapped sponge enables fast clean-up of viscous crude-oil spill[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(5): 434-440.
- [26] GUO X F, LIU C, WANG Z Y, *et al.* Electrothermal conversion phase change composites: The case of polyethylene glycol infiltrated graphene oxide/carbon nanotube networks[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(46): 15697-15702.
- [27] ZHOU Y, WANG X J, YANG Y M, *et al.* Polyurethane-based solid-solid phase change materials with halloysite nanotubes-hybrid graphene aerogels for efficient light- and electro-thermal conversion and storage[J]. *Carbon*, 2019, 142: 558-566.
- [28] UMAIR M M, ZHANG Y A, TANG B T, *et al.* Form-stable phase-change composites supported by a biomass-derived carbon scaffold with multiple energy conversion abilities[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(4): 1393-1401.
- [29] FU W W, ZOU T, LIANG X H, *et al.* Thermal properties and thermal conductivity enhancement of composite phase change material using sodium acetate trihydrate-urea/expanded graphite for radiant floor heating system[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 138: 618-626.
- [30] YANG Y N, PANG Y, LIU Y, *et al.* Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite as novel form-stable phase change material for indoor energy saving[J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 220-223.
- [31] CHEN L J, ZOU R Q, XIA W G, *et al.* Electro- and photodriven phase change composites based on wax-infiltrated carbon nanotube sponges[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 10884-10892.
- [32] ZHANG Y A, WANG J S, TANG B T, *et al.* Ag-graphene/PEG composite phase change materials for enhancing solar-thermal energy conversion and storage capacity[J]. *Applied Energy*, 2019, 237: 83-90.
- [33] TAN B, HUANG Z H, YIN Z Y, *et al.* Preparation and thermal properties of shape-stabilized composite phase change materials based on polyethylene glycol and porous carbon prepared from potato[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(19): 15821-15830.
- [34] LI Y Q, SAMAD Y A, LIAO K, *et al.* From biomass to high performance solar-thermal and electric-thermal energy conversion and storage materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 7759-7765.
- [35] WU W H, YAO R M, HUANG X Y, *et al.* Dual-encapsulation of octadecanol in thermal/electric conductor for enhanced thermoconductivity and efficient energy storage[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(7): 1430-1434.