

石膏基复合相变储能材料的研究进展

汤建伟^{1,4,5}, 王续¹, 刘咏^{2,4,5}, 王保明^{1,4,5},
游韶玮^{3*}, 刘鹏飞^{1,4,5*}

(1. 郑州大学 生态与环境学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 3. 中节能工程技术研究院有限公司, 北京 100082; 4. 国家钙镁磷复合肥料技术研究推广中心, 河南 郑州 450001; 5. 河南省减污降碳协同工程技术研究中心, 河南 郑州 450001)

摘要: 建筑能耗、工业能耗和交通能耗是能源消耗的主要方式。其中, 建筑能耗约占能源消耗的 40%, 建筑能耗的持续上升会增加碳排放和加速化石能源的消耗, 因此, 如何提升建筑材料的保温节能性能逐渐成为建筑材料领域的研究热点。储热技术不仅可以降低建筑能耗, 还可以减少环境污染。相变储能材料具有优异的储放热能力, 是实现热能储存以及温度控制的重要手段, 在建筑节能领域具有广阔的应用前景。该文主要综述了石膏基相变储能材料的研究进展; 根据石膏基相变材料的不同, 分析归纳了石膏基有机相变材料和石膏基复合相变材料; 介绍了浸渍法、多孔材料吸附法、微胶囊法等制备石膏基复合相变储能材料的方法和机理及影响石膏基相变储能材料的因素; 展望了石膏基相变储能材料的研究方向。

关键词: 相变储能材料; 天然石膏; 磷石膏; 储放热; 建筑能耗

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1424-11

Research progress on gypsum-based composite phase change energy storage materials

TANG Jianwei^{1,4,5}, WANG Xu¹, LIU Yong^{2,4,5}, WANG Baoming^{1,4,5},
YOU Shaowei^{3*}, LIU Pengfei^{1,4,5*}

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 3. CECEP Engineering Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China; 4. National Centre of Research & Popularization on Calcium, Magnesium, Phosphate and Compound Fertilizer Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China; 5. Research Centre of Engineering and Technology for Synergetic Control of Environmental Pollution and Carbon Emissions of Henan Province, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Building energy consumption, industrial energy consumption and traffic energy consumption are main ways of energy consumption, of which building energy consumption accounts for about 40%. The continuous rise in building energy consumption will increase carbon emissions and accelerate the fossil energy consumption. Therefore, how to improve the thermal insulation and energy saving performance of building materials has gradually become a research hotspot in the field of building materials. Heat storage technology can reduce building energy consumption as well as environmental pollution. Phase change energy storage material exhibits excellent heat storage and release capacity, which is important in achievement of thermal energy storage and temperature control, and shows broad application prospects in the field of building energy conservation. Herein, the research progress on gypsum-based composite phase change energy storage materials was introduced. Gypsum-based organic phase change materials and gypsum-based composite phase change materials were then analyzed and summarized, followed by description on the preparation methods and mechanisms of gypsum-based composite phase change energy

收稿日期: 2023-08-16; 定用日期: 2023-09-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230674

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21576246); 国家重点研发计划项目 (2021YFD17009、2016YFD0300800)

作者简介: 汤建伟 (1964—), 男, 教授, E-mail: tangjw@126.com。联系人: 游韶玮 (1987—), 男, 高级工程师, E-mail: yushaowei09@mails.ucas.ac.cn; 刘鹏飞 (1991—), 男, 助理研究员, E-mail: pfliu@zzu.edu.cn。

storage materials, such as impregnation method, porous material adsorption method and microcapsule method, as well as the influence factors. Finally, the research directions of gypsum-based phase change energy storage materials were discussed.

Key words: phase change energy storage materials; natural gypsum; phosphogypsum; heat storage and release; building energy consumption

能源是人类活动的基础, 在中国 2030 年实现“碳达峰”、2060 年实现“碳中和”目标的政策背景下, 能源绿色高效利用技术的开发迫在眉睫。太阳能作为“最清洁能源”的可再生能源受到广泛关注, 但其成本及生产与供给的不稳定性成为不被首选的原因之一^[1-2]。而建筑能耗、工业能耗和交通能耗是世界上能源消耗的主要方式, 其中, 建筑能耗约占能源消耗总量的 40%。因此, 减少建筑能耗可以显著减少温室气体排放和缓解能源危机。美国 2009 年 10 月发布了“在环境、能源、经济效益的联邦领先措施”, 要求自 2020 年起, 所有计划新建或租赁的联邦建筑须以建筑物达到零能耗为导向进行设计, 使建筑物可在 2030 年达到净零能耗。欧盟 2010 年修订的建筑能效指令提出, 到 2020 年欧洲大陆所有新建建筑都必须达到近零能耗水平。

从 20 世纪 60 年代开始, 相变储能材料因优异的储放热能力引起了人们的广泛关注, 相变储能材料主要应用于建筑、化工、航天、电子等领域, 在被动式太阳房及建筑物的集中采暖等领域的应用较多^[3-5]。相变储能材料与石膏基体复合, 可以制得石膏基相变储能建筑材料, 将这种石膏基相变储能材料用于墙体施工, 可以提高建筑能效, 增加人体舒适度, 符合当前节能环保的发展理念。由此可见, 石膏基相变储能材料应用前景广泛, 意义重大。以下将从石膏基相变储能材料的分类及石膏基相变储能材料的性能研究展开概述。

1 石膏基相变储能材料

储热技术 (TES) 主要有直接热储存技术、相变潜热储存技术、热化学储存技术等。直接热储存和热化学储存技术经济成本高, 而相变潜热技术已有较为成熟的理论体系, 经济上也较为可行^[3,6]。相变潜热技术利用相变材料的吸热和放热特性来实现温度调节和热能储存等应用。相变储能材料又称为相变材料 (PCM), 是利用其在熔化或凝固过程中吸收或放出大量热能的特性, 实现对环境温度进行调节的物质, 是相变潜热技术的核心材料。相变材料的储热能力由材料的相变潜热决定, 其储能原理如图 1 所示^[7]。从液相到气相的相变潜热最大, 但相变前后材料的体积变化巨大, 使材料的存储复杂且不符合实际需要; 固相到气相也是如此。所以在相

变前后体积变化较小的固相到固相、固相到液相的相变过程成为研究热点^[3,8]。相变储能材料按化学成分可分为无机、有机和复合相变储能材料^[8]。

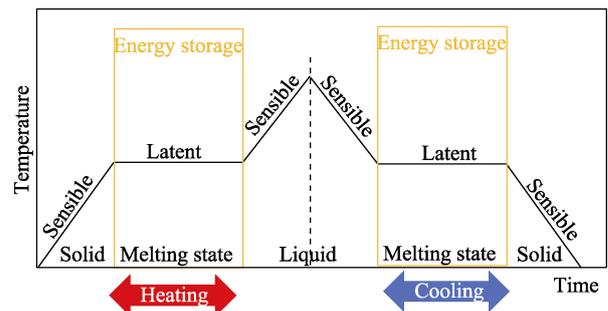


图 1 相变材料的储能原理示意图^[7]

Fig. 1 Schematic diagram of energy storage principle of phase change materials^[7]

无机相变储能材料主要是水合盐 ($\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等), 具有成本低、原料易得、化学性能稳定等优点, 但其在相变过程中存在相变温度高、过冷性强、相分离严重、腐蚀金属等问题, 严重制约了材料的实际应用范围, 针对这些问题, 国内外学者也展开了大量的研究^[9-11]。以石膏为基体, 将相变储能材料在一定条件下与石膏混合, 可制备石膏基相变储能材料。普通相变材料的相变潜热高, 但其自身强度低; 石膏本身具有一定的抗压抗折性能, 但储热能力较差。以石膏耦合一定掺量的相变材料, 就可以得到具有良好的储放热性能和显著抗折、抗压性能的石膏基相变储能材料。目前, 对于石膏耦合无机相变储能材料的研究较少, 石膏基储能相变材料主要分为石膏基有机相变材料和石膏基复合相变材料。

1.1 石膏基有机相变材料

有机相变材料有石蜡类、脂肪酸类和多元醇类化合物等。大多数有机相变储能材料无腐蚀性且化学稳定性高, 没有或很少表现出过冷现象, 与大多数建筑材料兼容。但其缺点是导热系数低, 相变潜热低, 相变时体积变化大^[12]。常见的有机相变材料如石蜡、十七烷、十八烷、癸酸、硬脂酸等在常温下即可熔化, 但导热系数较低 [$<0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]^[13-17]。其中, 石蜡的共晶混合物很容易形成, 其相变潜热和相变温度在一般情况下会随着碳链的增长而增大^[18]。但石蜡的熔化温度和熔化热较高, 密度很大, 导热

系数很低,所以通常以石蜡为相变材料时会添加其他添加剂进行改性。

有研究^[19]将发泡磷石膏浸渍于熔融石蜡中,得到以石膏为基体的相变储能磷石膏(PG)材料,发泡磷石膏有显著的抗压性能,在最佳条件下其抗压强度可达 3.58 MPa,发泡储能磷石膏也具有较好的储放热性能。研究表明^[3],将 PG 耦合商用级石蜡,得到的 PG 基相变储能材料在最佳条件下的最大潜热为 75 J/g,最佳平均比热容为 1.54 J/(g·K),其热导率高达 0.46 W/(m·K),比纯石蜡高 75%。KHADIRAN 等^[20]以十八烷为封装材料与石膏基体混合,制备了相变储能石膏板,该材料在最佳条件下的熔化温度为 29.5 °C,凝固温度为 24.6 °C。另外,添加高导热颗粒或金属翅片,可增加 PCM 内部的导热,也可克服 PCM 导热系数低的问题^[21-23]。

由于有机相变材料具有导热系数低、相变潜热较低、相变前后体积变化大等缺点,相变材料在相变过程中容易发生渗漏。因此,相变材料的封装是制约其应用的一个重要问题,如何制备性能稳定、处于气相、液相、固相时不泄漏的相变材料,是该领域的研究热点和难点。

1.2 石膏基复合相变材料

复合相变材料是由不同材料混合制成具有储放热能力的材料。常见的复合材料如十六烷-十八烷、癸酸-棕榈酸、癸酸-十二(烷)醇、癸酸-硬脂酸等的熔化温度很低,在常温下都可熔化^[15,24-27]。以石蜡-膨胀珍珠岩复合材料为基础,可制备力学性能良好、保温储热能力较高的氧化镁水泥(MOC),为节能建筑的可持续发展带来了巨大的潜力^[28]。石蜡还可以嵌入膨润土对其改性,从而提高石蜡-膨润土复合相变材料的传热速率^[29]。

以石膏为基体的混合复合相变材料可有效提高石膏的热导率和储能效果,如以十六烷-蜂蜡复合材料混合石膏制备混合稳定型相变材料,可使复合相变材料热导率显著增加^[30]。常见的石膏基相变储能材料如表 1 所示。KARAIPEKLI 等^[31]将十八烷(C₁₈)和二十四烷(C₂₄)的共晶混合物直接浸渍到石膏中,制备出石膏耦合有机复合材料的有机-无机形态稳定复合相变材料(FSCPCM),其性能较为显著。相变微胶囊可以很好地解决渗漏问题,WANG 等^[32]使用石膏耦合相变储能微胶囊制备出石膏/LA-SA-SiO₂材料(LA 为月桂酸,SA 为硬脂酸),其相变温度为 27.90 °C,相变潜热高达 170.30 J/g。此外,还有石膏/椰子油-蛭石、石膏/石蜡-膨胀珍珠岩、石膏/石蜡-VAE 乳液-膨胀珍珠岩(VAE 乳液为醋酸乙烯-乙烯共聚物乳液)等石膏基复合相变材料。这些材料制备成本低,具有良好的热学和力学性能。

PG 作为一种被“闲置”的资源,具有十分广阔的研究前景。将 α-半水石膏与乙酸钠(CH₃COONa)和十水合硫酸钠(Na₂SO₄·10H₂O)二元共晶水合盐制备的定形相变材料复合,制备了 PG 基相变材料,该材料相变温度为 28.50 °C,相变焓为 82.60 J/g^[33]。

表 1 常见可耦合石膏作 PCM 的材料及参数

Table 1 Materials and parameters of commonly couplable gypsum as PCM

石膏基复合相变材料组成	熔化温度/°C	熔化热/(J/g)	参考文献
石膏/C ₁₈₋₂₄	26.74	43.31	[31]
石膏/LA-SA-SiO ₂	27.90	170.30	[32]
石膏/CH ₃ COONa-Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	28.50	82.60	[33]
石膏/椰子油-蛭石	22.29	24.21	[34]
石膏/石蜡-VAE 乳液-膨胀珍珠岩	50.14	60.10	[35]

复合相变储能材料可以提高传热速率、减少相变材料的泄漏,有效克服无机或有机相变材料的缺点,比无机和有机相变材料具有更好的环境稳定性,极大地改善了相变材料在各领域的应用效果,并拓展其应用范围。因此,下文主要针对石膏基复合相变材料展开介绍。

2 石膏基复合相变材料的制备

相变储能材料与天然石膏基体经过某种技术手段复合,可制得石膏基复合相变储能建筑材料。将这种具有储存和释放热量功能的石膏基复合相变储能材料制成相变石膏板用于墙体施工,可提高建筑能效、增加人体舒适度,符合当前节能环保的发展理念。如何制备储热能力好、温度调节能力强、抗折抗压强度高的石膏基复合相变储能材料,是目前研究的热点。

PG 是湿法磷酸制备过程中产生的固体废弃物,主要成分是二水合硫酸钙(CaSO₄·2H₂O),每生产 1 t 磷酸会产生 4~6 t 的 PG^[36]。目前,中国 PG 的增长率约为 8000 万 t/a。虽然中国 PG 已经应用于工业、建筑业等众多行业,如制备水泥缓凝剂、石膏砌块、石膏板、建筑石膏粉、石膏砖、生态修复材料等^[37],但其每年的利用率仍然不到 50%^[38]。大量堆存的 PG 不仅浪费大量的土地资源,还对周围的土地、空气、水环境造成严重污染^[39]。有研究^[40]将脱水后的 PG 经水造粒、间歇压水后制成无纸、无纤维的二水合物石膏晶体,从而获得较高的机械强度,由于石膏板不含纸张、纤维和添加剂,有望成为具有良好的防火性、经济性和环保性的新型墙体材料。在该过程中的唯一原料是固体废弃物 PG,其抗折强度为 14.7 MPa。将其与相变材料复合,制备 PG 基相变

材料,也是回收利用磷石膏的一种途径。相变储能PG板的制备工艺简单,通常以PG为基体,加入不同掺量的相变复合材料,以一定的水灰配比注模成型,成本低廉、易于推广。LOU等^[41]以PG为原料,可控地制备了由纳米硫酸钙薄片堆叠而成的二维层状无水硫酸钙;然后以乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)诱导,制备层状无水硫酸钙相变复合纳米材料(LAHPCMs)。经测试表明,该材料具有较高的相变潜热(92.99 J/g)、良好的热稳定性和耐久性、结构稳定性好、抗液体渗漏性能好等优点,为PG在储能和保温方面的应用提供了科学依据。

相变材料主要是根据外界温度的变化而发生固态-熔融态-液态相变,来实现能量的储存与释放。相变潜热与相变材料的能量储存能力有关,不同相变材料的相变潜热不同。复合相变材料的制备过程通常会选一些相变潜热、导热系数不同或差异极大的载体,使材料优势互补,对相变材料进行耦合。为了保证其储放热能力和形态稳定性,复合相变材料一般为定形相变材料,以减少相变材料的泄漏。复合相变材料的主要制备方法有浸渍法、多孔材料吸附法和微胶囊法等。

2.1 浸渍法

浸渍法是将普通建筑材料在相变材料溶液中浸泡,利用建筑材料本身内部微孔吸附液态相变材料,待吸附过程稳定后取出晾干^[42-43]。

XIAO等^[44]采用真空浸渍法制备了石蜡/泡沫镍和石蜡/泡沫铜复合相变材料,与纯石蜡相比,多孔泡沫金属的存在使相变温度发生轻微变化,导热系数大幅提高,其中石蜡/泡沫镍复合材料的导热系数几乎是纯石蜡的3倍。PY等^[45]以天然石墨为基体,使用浸渍法将石蜡填充至压缩膨胀后的石墨中,制备了石墨-石蜡复合材料。结果表明,该复合材料有更稳定的储热能力,与纯石蜡的导热系数〔0.24 W/(m·K)〕相比,石墨-石蜡复合材料的导热系数提高至4~70 W/(m·K),与基体石墨相当。

1995年,FELDMAN等^[46]采用浸渍法制备了石膏基有机相变储能复合石膏板。当温度升高时,墙板在23.0~26.5℃之间进行吸热,冷却通过的空气;当温度下降时,墙板会在22.0~23.0℃进行放热,此时潜在的储存热量会被释放到夜晚凉爽的空气中。在3.5℃的温差内,这种浸渍墙板的总存储热量至少比单独墙板的存储热量高出12倍。若将这种浸渍墙板用于墙体建造,既可以提高建筑能效,又符合当前节能环保的发展理念。KARAIPEKLI等^[31]使用浸渍法将十八烷(C_{18})和二十四烷(C_{24})的共晶混合物直接浸渍到石膏中,制备了有机-无机形态稳定复合相变材料(FSCPCM),差示扫描量热

(DSC)分析表明,FSCPCM具有可逆的熔化和冻结行为,其相变潜热为43.31 J/g,具有较为满意的建筑热性能。一般情况下,使用浸渍法制备的相变石膏板比直接混合的石膏板具有更高的储能密度,但在相变过程中,相变材料易从建筑材料基体中渗漏^[42]。研究表明^[47],用直接混合法制备的相变储能石膏板的PCM含量越高,有效导热系数越低。KHAMOOSHI等^[34]以膨胀蛭石为基体,制备了椰子油-蛭石复合相变材料,将该复合材料与石膏混合,制备了一种石膏基储热材料,该材料的相变温度和相变潜热分别为22.29℃和24.21 J/g,测试结果表明,该石膏基复合相变材料具有良好的热学性能、抗压强度和吸水率。陈芳等^[19]通过一定水灰配比和泡沫掺杂,创新性地制备了改性发泡PG,经彻底烘干后直接浸渍于常压下的熔融石蜡中,即可制得发泡相变储能PG,经测试,发泡相变储能PG的调温控温性能要优于普通PG,而且质量轻,在最佳条件下其抗压强度可达3.58 MPa。

浸渍法主要是利用多孔材料易吸附的物理特性,方法简单、易操作,可以得到分布均匀、热物理性能良好的相变储能石膏板,但是相变材料容易从多孔材料中泄漏,且生产效率低;熔融浸渍法制备的石膏板储热性能好,缺点是制备工艺复杂、成本高,需要高温熔融和浸渍处理等步骤,同时石膏板的性能易受其他因素如温度、时间等的影响。

2.2 多孔材料吸附法

多孔材料吸附法是将相变材料分散成细小微粒,借助毛细管效应,使细小的相变材料能够更加稳定地吸附在多孔材料内部,并且在相变过程中不会发生渗漏,其原理示意图如图2所示。常见的载体材料有膨润土、膨胀珍珠岩、多孔陶粒、膨胀石墨等。

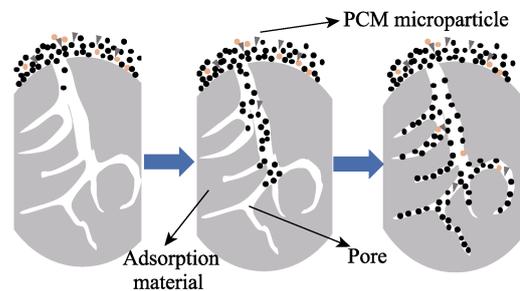


图2 吸附法原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of adsorption principle

赵亮等^[48]通过将熔融态的石蜡吸附在 γ -氧化铝(载体)的孔道和外表面,制得石蜡/ γ -氧化铝复合储能材料,由于吸附后的石蜡与 γ -氧化铝间具有很强的表面张力,可防止熔化后的石蜡从载体材料中流失,该储能材料具有良好的机械强度、储热性能

及化学稳定性,其中石蜡与 γ -氧化铝质量比3:1的复合材料的相变温度和相变潜热可达62.9℃和112.9 J/g。WANG等^[49]利用聚乙二醇(PEG)与多孔SiO₂共混,制备了固-液稳态相变材料PEG/SiO₂复合相变材料,PEG分散在作为支撑材料的固体SiO₂网络中,为整个化合物提供了较好的机械强度,该复合材料导热系数高,PEG(85%)/SiO₂复合材料(百分数以PEG/SiO₂复合相变材料的质量为基准)的热焓为162.9 J/g,在测试过程中没有PEG渗漏,能保持固态形状。

JIANG等^[35]以相变材料(石蜡)、存储介质(膨胀珍珠岩)和涂层材料(VAE乳液)为原料,利用研磨后的膨胀珍珠岩吸附石蜡并混合VAE乳液作涂层材料,制备了复合相变材料,将该复合储能材料与石膏混合,制备了具有良好热物理性能的石膏基储能材料(GESM),DSC测试结果表明,最佳样品的相变温度为50.14℃,相变焓为60.10 J/g。LI等^[50]采用真空吸附法(VA),将石蜡吸附到膨胀珍珠岩孔隙中,制备了石蜡/膨胀珍珠岩形状稳定的相变材料,然后将其与石膏混合,制备了石膏基相变储能材料,石蜡在膨胀珍珠岩内部孔隙中分布均匀,并且该材料具有良好的形状稳定性。李紫瑞等^[33]以PG为原料,采用常压盐溶液法,在硝酸镁溶液中制备了 α -半水石膏,以凹凸棒土和聚氨酯为载体、结晶CH₃COONa和Na₂SO₄·10H₂O二元共晶水合盐为相变材料,采用真空吸附法,制备了定形相变材料,然后将 α -半水石膏与定形相变材料复合,制备了PG基相变材料,其抗折、抗压强度分别为8.9、36.8 MPa,相变温度为28.50℃,相变焓为82.60 J/g。

多孔材料吸附法操作简单、成本较低、几乎无废液产生,且多孔材料种类繁多、价格低廉,在相变材料相变过程中不易发生渗漏,易规模化生产,因此受到广泛关注。但多孔材料使用寿命短、热稳定性差的缺点制约了其进一步的发展。

2.3 微胶囊法

微胶囊是由保护性基质(壳)和一种或多种活性物质(核心物质)组成的粒子^[51]。微胶囊的保护基质或外壳是天然或合成聚合物,其核心物质是分散成细小微粒的相变材料,由于保护壳的存在,可避免相变材料在相变过程中发生渗漏,其原理如图3所示。相变微胶囊的优点是微胶囊比表面积大,增加了换热面积,提高了能量吸收和释放速率^[52];相变过程在微胶囊内部完成,克服了固相相变材料在相变过程中的体积变化和液相渗漏问题^[52-53];相变微胶囊颗粒较小且粒径均匀,方便加工利用^[53]。但微胶囊法存在导热系数较小、抗弯折强度低、制作成本高、工艺复杂、不利于推广等缺点。以下介

绍几种常用的相变微胶囊的制备方法。

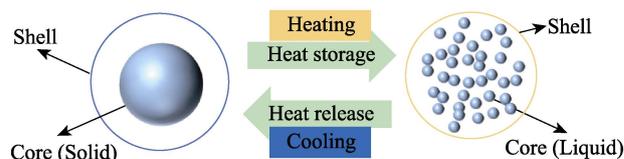


图3 相变微胶囊的储能原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of energy storage principle of phase change microcapsules

2.3.1 界面聚合法

界面聚合法是在适量稳定剂的存在下,分散相和连续相中的反应性单体向其存在多官能团的界面聚合,在液滴或颗粒表面形成胶囊壳^[54]。在界面聚合法制备微胶囊的过程中,亲水性和亲脂性的反应性单体在油水界面两相连接处快速聚合,形成微胶囊壁^[51]。

PASCU等^[54]以环氧树脂双缩水甘油醚和多功能羧酸为原料,采用界面聚合法制备了由可溶性聚合物组成的微胶囊,并研究了搅拌速率与微胶囊体积的关系。杨欣^[55]和YANG等^[56]采用界面聚合法制备了LA/SiO₂微胶囊,系统研究了合成条件对复合材料的热性能和包封效果的影响,其合成路线如图4所示。DSC结果表明,在最佳工艺条件下制备的微胶囊的熔化焓和包封率分别高达186.6 J/g和78.6%;热重分析表明,微胶囊具有良好的热稳定性。此外,微胶囊化相变材料在60℃加热60 min后没有明显的泄漏。一般地,界面聚合法中反应性单体需要具备高活性,但对其纯度要求不高,反应条件比较温和。

BORREGUERO等^[57]在对3种不同微胶囊含量的石膏进行测试时发现,掺有5%微胶囊(以石膏基相变材料的质量为基准)的块体可以将石膏厚度降低8.5%,并能保持相同的绝缘效果。所以墙板中PCM含量越高,墙板储能容量越大、厚度越低。将包裹了相变材料的微胶囊分散在石膏板中,保证了相变材料的稳定性和表面的光滑度,但也限制了相变材料在储能效率和储能容量等方面的性能^[57]。可运用界面聚合法,添加不同种类的含相变材料的微胶囊,制成智能石膏复合材料^[58],经在3 cm厚的石膏板房间内(3 m×4 m×2.5 m)测试发现,相对于半水石膏,掺混15%微胶囊(以石膏基相变材料的质量为基准)的1 m²智能石膏复合材料每个操作周期可节省4.5 kW·h的能量,相当于3个60 W的白炽灯24 h照明所需要的能量。WANG等^[32]以LA和SA的二元共晶为芯材,二氧化硅为壳材,采用界面聚合法制备了低共晶温度微胶囊相变材料(MPCMs),研究了微胶囊的形貌、结构和热学性能。结果表明,

最佳 MPCM 的熔化温度为 27.9 °C, 熔化焓为 170.3 J/g, 凝固温度为 28.3 °C, 凝固焓为 155.7 J/g, 并制备了 PG 基相变微胶囊 (PG-MPCM), 其合成路

线如图 5 所示。热重分析结果表明, 微胶囊具有良好的热稳定性, 储热性能表明, PG-MPCMs 具有良好的储热能力和温度调节能力。

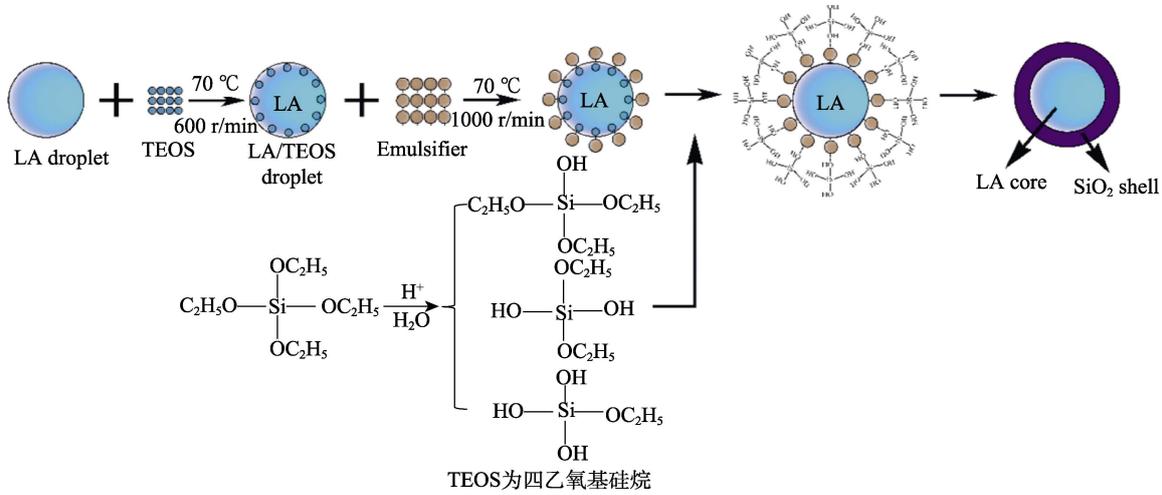


图 4 界面聚合法制备 LA/SiO₂ 微胶囊^[56]

Fig. 4 Schematic diagram of LA/SiO₂ microcapsules prepared by interfacial polymerization^[56]

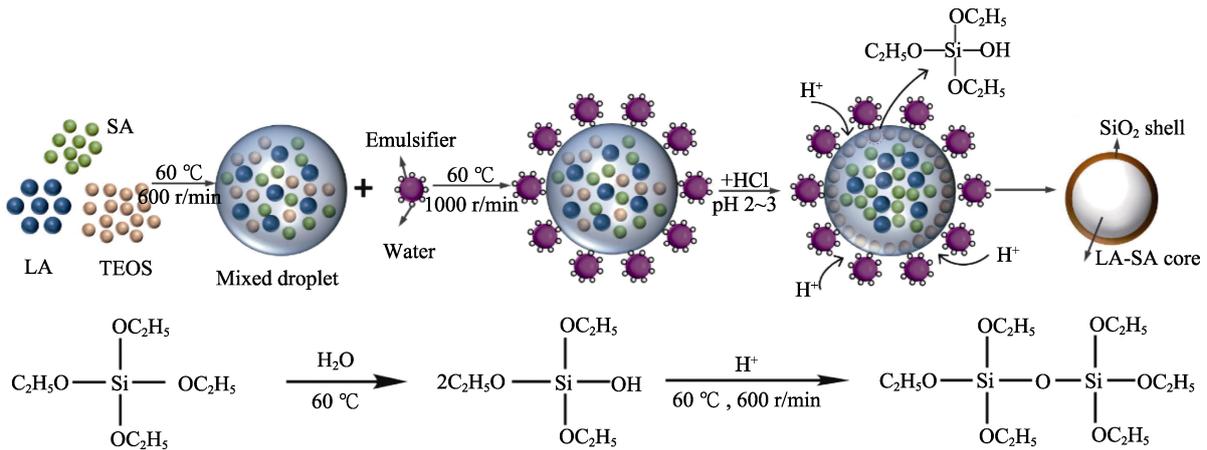


图 5 界面聚合法制备低共晶温度微胶囊^[32]

Fig. 5 Schematic diagram of low eutectic temperature microcapsules prepared by interfacial polymerization^[32]

2.3.2 原位沉淀法

在原位沉淀法中, 微胶囊壳的形成是由于加入到反应器中的单体沉淀聚合而形成的。沉淀下来形成囊壳的单体起封装作用, 囊壳的质量决定了微胶囊是否会发生泄露, 对包封率有影响。

LV 等^[59]以 ZnO 为壳材料、石蜡为芯材料, 采用原位沉淀法制备了微囊化相变材料 (MPCM), 其合成路线如图 6 所示。乳化剂十二烷基苯磺酸钠 (SDS) 用量、吸附时间、乳化速率等都会影响微胶囊的形成。结果表明, 在最佳工艺条件下制备的微胶囊具有良好的热稳定性, 其相变焓和包封率分别为 63.62 J/g 和 40.06%。

2.3.3 复合凝聚法

复合凝聚法是将 2 种电荷相反的物质在芯材周围聚集, 形成化合物壁材。

将含有阴离子乳化剂的乳液添加到溶液中, 然后加入海藻酸盐等合适的电解质可制备微胶囊, 为了维持复合材料的稳定性, 往往还需要加入交联剂^[60]。TIAN 等^[61]以明胶 (GE) 与海藻酸钠 (SA) 复合材料为壁材, 通过复合凝聚法制备了石蜡微胶囊。均质乳化的明胶可有序地包覆在石蜡液滴的表面, 明胶中的—NH₃⁺与海藻酸钠中的—COO⁻发生静电相互作用, 交联固化形成性质稳定的微胶囊, 其原理如图 7 所示。所制备的微胶囊具有合适的储热性能和热稳定性, 微胶囊的包封率可达 82.12%, 可应用于热能存储系统, 提高能源利用率。

复合凝聚法主要是利用静电驱动的相互作用, 由于 pH 会影响电离程度, 电离程度越低越不会发生凝聚反应, 所以常通过改变体系的温度和 pH 实现相分离。此法操作简单、成本低、包封率高, 应用广泛。

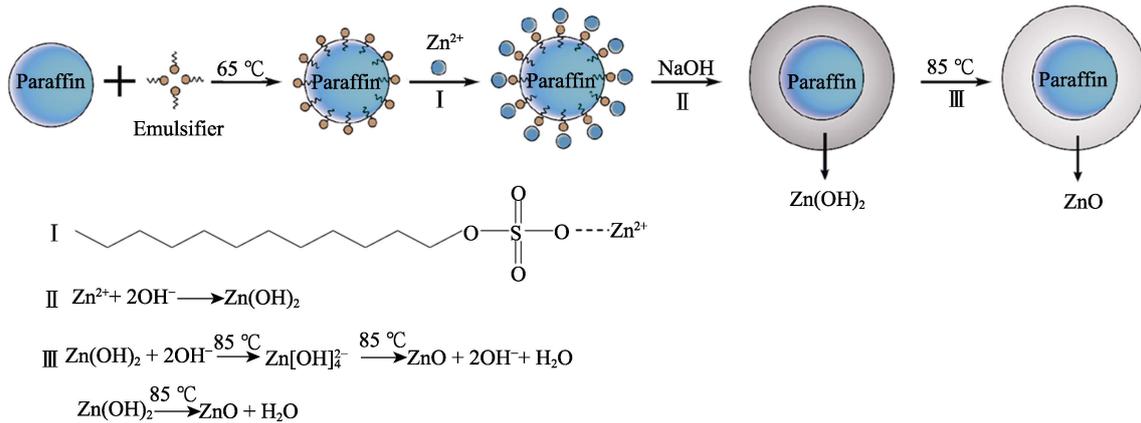


图 6 原位沉淀法制备 Paraffin@ZnO 微胶囊相变材料示意图^[59]

Fig. 6 Schematic diagram of Paraffin@ZnO microcapsule phase change material prepared by *in-situ* precipitation method^[59]

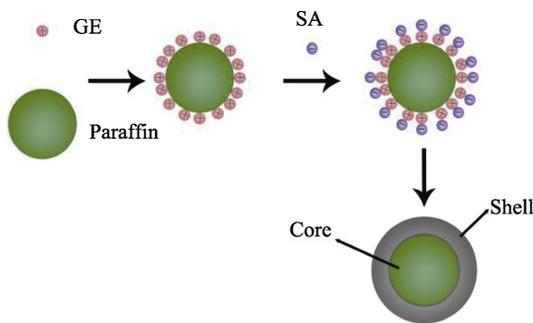


图 7 复凝聚法制备石蜡微胶囊的原理示意图^[61]

Fig. 7 Principle diagram of preparing paraffin microcapsules by complex coacervation method^[61]

2.4 其他方法

直接掺入法是在石膏材料制备阶段直接掺入相变材料。曾令可等^[62]以石膏板为基体，选取癸酸和十二酸与二氧化硅制备相变复合材料，并采用直接掺入法将相变复合材料加入石膏基体中，制备相变储能石膏板，在最佳条件下相变石膏板的抗压强度和相变焓分别为 1.25 MPa、9.52 J/g。直接掺入法操作简单，是早期制备石膏基材料常选取的方法之一。封装嵌入法是将相变材料封装至一定尺寸的“容器”内，定向排列后嵌入石膏内部，即可得到相变储能石膏材料^[63]。赵之贵等^[64]采用一定规格的毛细管封装 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，并与石膏结合制备了相变储能石膏板，测试结果表明，其有良好的控温效果，最高温度较纯石膏板降低 8.4 °C，最低温度提高了 3.0 °C。封装嵌入法基本无渗漏现象，操作比较简单，但相变材料与环境接触面积较小，降低了能量传递效率。

相比其他储能材料，相变储能石膏板具有较高的储能密度和抗压强度、良好的储能性能和热稳定性，并且相变储能石膏板和现有的建筑材料相容性良好^[41]。但是，相变储能石膏板的相变材料种类较少，缺乏机理方面的研究，制备方法较为单一，而

且受到相变材料使用寿命的限制，在使用过程中需要更换或维护相变材料，增加了生产成本。总之，相变储能石膏板是一种创新的建筑材料，相变储能技术正在蓬勃发展，材料科学领域不断涌现出新型相变材以及更高效的储能方式和控制手段，跨学科合作将进一步推动其技术创新和应用领域的拓展。

3 石膏基相变材料性能的影响因素

3.1 材料对石膏基相变材料性能的影响

研究表明^[44]，将石蜡浸渍于泡沫金属制备的复合相变材料中，可显著提高复合材料的导热系数，如石蜡/泡沫镍复合相变材料的导热系数是纯石蜡的近 3 倍，而石蜡/泡沫铜复合相变材料的导热系数是纯石蜡的近 15 倍，相变潜热虽有所降低，但孔径约为 1 mm 的石蜡/泡沫镍复合材料 PCM 的石蜡单位质量相变潜热 (LHPC) 仍可达 182.4 J/g。由此可知，不同材料的加入会对相变材料的性能产生影响。采用碳纤维 (CF) 可以增强石墨-石蜡石膏基复合材料 (EGPG) 的热学和力学性能。当加入质量分数 1% 的 CF 时 (以 EGPG 的质量为基准)，EGPG 的导热系数可提高 36.0%，抗弯强度和抗压强度分别可提高 65.6% 和 6.4%，在经过 500 次加热/冷却循环后，由于 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱水，EGPG 的力学性能提高了约 1 倍^[65]。GARG 等^[66]在制造纤维石膏板过程中，利用剑麻纤维或椰棕纤维来增强石膏浆料的强度，进而提升石膏板的强度，经测试纤维石膏板的性能符合国际认证标准 (IS) 的规范要求。

陈芳等^[19]比较了 PG、发泡 PG、发泡相变储能 PG 从 80 °C 降至 20 °C 的放热曲线，见图 8。从图 8 中可以看到，发泡 PG 的放热时间略长于 PG，而发泡相变储能 PG 的放热时间远远长于普通 PG 和发泡 PG，这表明发泡相变储能 PG 具有更好的储放热性能。

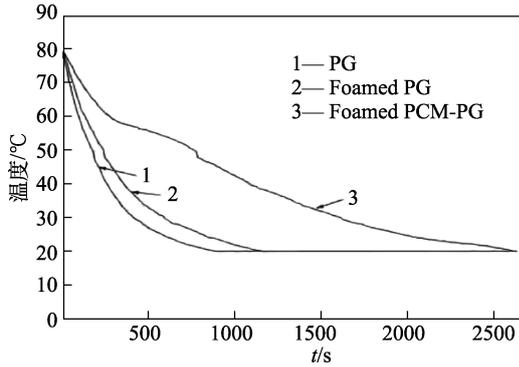
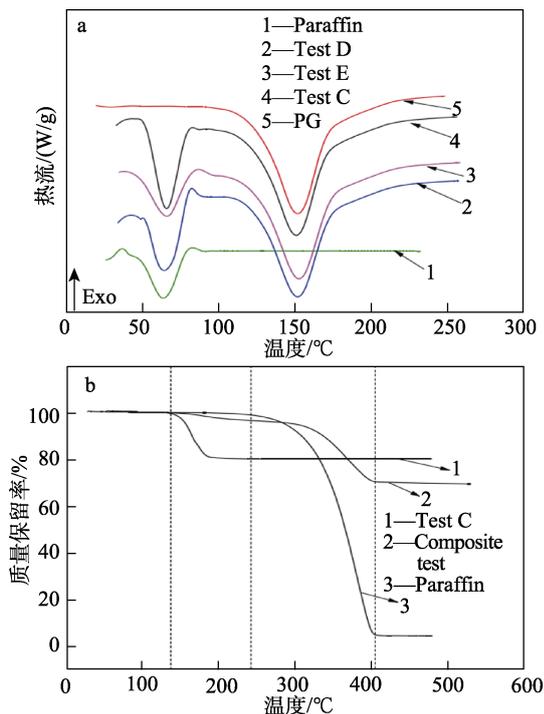


图 8 不同类型 PG 的放热曲线^[19]

Fig. 8 Exothermic curves of different types of phosphogypsum^[19]

张占彦^[67]采用化学造孔法(圆盘造粒)处理 PG, 分别以一定质量比的 NH_4HCO_3 、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、十二烷基硫酸钠(SDS)与 PG 混合搅拌, 用配制的溶液进行造粒, 得到的试样进行烘干处理。结果表明, 对孔隙率的影响顺序为: $\text{CMC-Na} > \text{NH}_4\text{HCO}_3 > \text{SDS}$; 对抗压强度的影响顺序为: $\text{CMC-Na} > \text{NH}_4\text{HCO}_3 > \text{SDS}$ 。相变储能材料及其他对照材料的 DSC/TG 分析结果如图 9 所示。



试样 C 组成为磷石膏、 CaCO_3 、柠檬酸、硬脂酸钙、粉煤灰; 试样 D 组成为磷石膏、樟脑粉、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、粉煤灰、木钠; 试样 E 为空白试样

图 9 PG、石蜡及其他复合材料的 DSC 曲线 (a) 和 TG 曲线 (b)^[67]

Fig. 9 DSC curves (a) and TG curves (b) of phosphogypsum, paraffin wax and other composite materials^[67]

由图 9a 可以看出, 试样 D、E、C 和石蜡的相变温度相差不大。由图 9b 可以看出, 试样 C 和复

合试样(试样 C 与熔融石蜡混合制备复合试样)在 140 °C 左右质量开始减少, 试样 C 在 160 °C 左右质量不再变化, 复合试样在 400 °C 左右质量不再变化; 石蜡在 240 °C 质量开始减少, 400 °C 左右质量不再变化。其中复合试样的质量变化分 2 个阶段, 第一阶段主要失去材料中的结晶水, 第二阶段主要失去材料中的石蜡。综合分析, 以 PG 为基体制备的 PG 基相变储能材料抗压强度良好, 相变温度较高, 与天然石膏基相变材料相比基本无差距。

3.2 掺量对石膏基相变材料性能的影响

众多研究表明, 相变材料的掺量越高, 石膏板的控温效果越好、导热系数越高, 但石膏板强度会降低。

王辉^[68]制备的陶粒/石蜡(CE/PA-PCMs)和膨胀珍珠岩/石蜡(EP/PA-PCMs)复合相变材料分别与石膏混合, 得到石膏基相变复合石膏板, 2 种石膏板对模型房内温度的影响测试结果如图 10 所示。

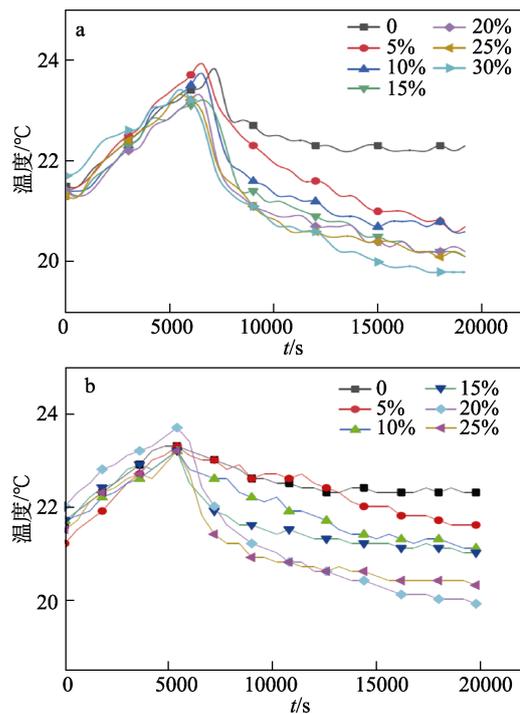


图 10 CE/PA-PCMs 相变储能石膏板 (a) 和 EP/PA-PCMs 相变储能石膏板 (b) 对模型房间温度的影响^[68]

Fig. 10 Effect of CE/PA-PCMs phase change energy storage gypsum board (a) and EP/PA-PCMs phase change energy storage gypsum board (b) on the temperature of model room^[68]

由图 10 可以看出, 掺量越高的石膏板控温效果越明显, 其中 CE/PA-PCMs 掺量为 0~30% 时(以 CE/PA-PCMs 石膏板质量为基准), 控温效果逐渐递增; EP/PA-PCMs 掺量为 0~20% 时(以 EP/PA-PCMs 石膏板质量为基准), 控温效果逐渐递增, 在 12500 s 后掺量 20% 的控温效果较掺量 25% 好。JEONG 等^[30]

研究发现,混合稳定性相变材料(SSPCM)可使复合相变石膏板的热导率显著增加,其质量分数为10%、20%、30%(以SSPCM石膏板质量为基准)的SSPCM石膏板导热系数分别为0.43、0.49、0.60 W/(m·K)。杨欣^[55]以一定配比的LA-SA/SiO₂相变微胶囊、玻璃纤维以及预处理过的磷石膏为原料制备了磷石膏基相变复合材料。结果发现,随着相变微胶囊掺量的增加,磷石膏基复合相变材料的抗压强度逐渐减小,掺量高达50%的相变复合材料(以磷石膏基相变复合材料的质量为基准)的抗压强度依然能达到5.66 MPa;储热性能分析表明,复合材料具有减小温度波动和调节温度的能力。

BAKE等^[69]研究发现,相变材料的加入量越大,抗压强度越低,添加质量分数5%和15%的PCM(以石膏基相变材料的质量为基准)可使石膏板的抗压强度分别提高到5.36和4.34 MPa,添加质量分数15%的PCM导热系数为0.139 W/(m·K)。

陈小龙等^[70]以月桂酸和癸酸的二元混合酸为相变材料制备了稳定的复合相变材料,进一步与石膏混合,制备了石膏基相变储能材料,并研究了不同复合材料掺量与石膏抗压强度的关系和20次冷热循环时储放热稳定性,结果见表2。

表2 不同掺量复合相变材料试体的抗压强度^[70]
Table 2 Compressive strength of composite phase change materials with different content^[70]

	复合相变材料质量分数/%			
	0	30	40	50
抗压强度/MPa	15.7	4.0	3.0	1.6

由表2可知,随着复合相变材料掺量的增加,抗压强度逐渐降低;当复合相变材料掺量达40%时(以石膏基复合相变材料的质量为基准),石膏仍保持3.0 MPa的抗压强度,基本满足石膏建筑材料的使用要求;在20次冷热循环过程中,材料储热过程为1000~1800 s,相变温度为22~28 °C,放热时间为1000~1500 s,如图11所示。由图11可知,经过20次冷热循环测试后,材料的蓄放热性能基本保持不变,表明石膏基相变储能材料的相变稳定性较好。

石膏基相变储能材料的设计合成应考虑:(1)制备方法。浸渍法操作简单,制备的材料性能良好,但相变材料在相变过程中易渗漏;吸附法制备的材料不易渗漏且价格低廉,但使用寿命短且热稳定性差,是限制其发展的重要因素;微胶囊法是解决相变材料渗漏的普遍方法之一,但其制备的材料抗弯折强度低、制作成本高、工艺复杂且不利于推广。因此,应结合储能材料的应用场景,有针对性地选

择制备方法。(2)材料的选择。单一的相变储能材料的导热、储能、强度等性能并不完美,绝大多数材料在1~2个性能上有显著优势,但实际需要的是各性能均显著的综合性能材料,这就需要不同优势性能的材料合成制备。比如:引入质量分数1%的碳纤维材料可以使石墨-石蜡石膏基复合材料抗弯强度和抗压强度分别提高65.6%和6.4%^[65];再如:纯石蜡的熔化温度和熔化热较高,具有一定的储/放热优势,但其导热系数很低,约为0.24 W/(m·K),而将PG耦合商用级石蜡,可将该复合材料的导热系数提高近1倍,为0.46 W/(m·K)^[3]。(3)掺量的控制。研究表明,相变材料的掺量越高,石膏板的控温效果越好、导热系数越高,但石膏板强度会降低。而引入相变微胶囊后,相变微胶囊自身材料和结构以及其在基体材料中的分布都会成为影响石膏基相变材料性能的关键因素,其机理有待于进一步研究。

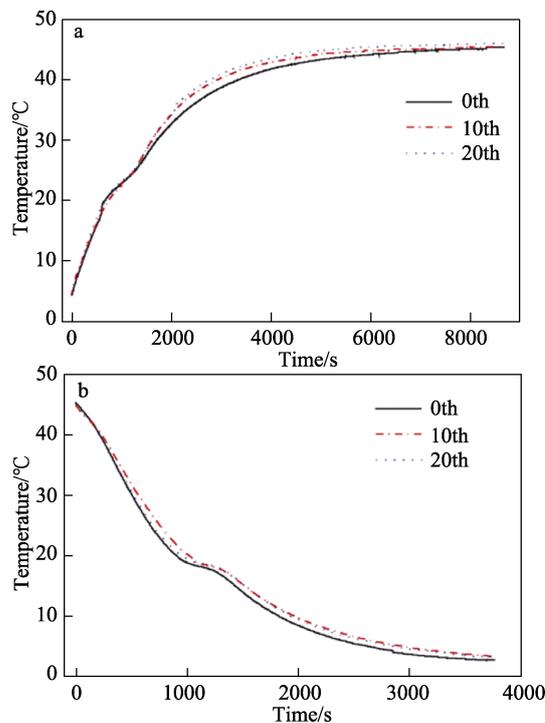


图11 20次冷热循环的储热(a)和放热(b)曲线^[70]
Fig. 11 Heat storage (a) and heat release (b) curves of 20 cycles^[70]

综上,选择成本低、操作简单的方法,运用材料、化学、物理等科学知识,结合石膏基材料的性质和具体应用环境,选择合适的1种或多种材料进行设计合成,并通过相变材料掺量的精确控制,可合成具有优势性能的石膏基相变储能材料;还可引入更精确的数学模型,通过模型深入探究石膏基相变材料性能的影响机制,从而有针对性地设计合成更理想的石膏基相变材料。

4 结束语与展望

随着科技的不断发展, 相变储能材料在环境保护领域有广泛的应用前景, 为保护环境、节能环保、可持续发展等方面做出重要贡献。中国国家发展改革委、国家能源局于2022年联合印发了《“十四五”新型储能发展实施方案》, 中国对石膏基相变储能材料积极支持和推动, 并通过政策和规范的制定、产业发展的促进、环境保护的要求等方面来推动相关技术的研究、应用和发展。(磷)石膏基相变储能材料在建筑节能领域也有广泛的应用前景, 将耦合复合相变储能材料的(磷)石膏板应用于建筑中, 不但能有效改善建筑的温度调节能力, 使建筑的储/释能力得到提高, 减少夏季、冬季的空调和供暖的使用^[53], 还可以将工业固废磷石膏作为建筑材料回收再利用。虽然石膏基相变储能材料已经取得了很好的应用效果, 但是应用规模有待提高。

相变过程受到多种因素的影响, 包括温度、压力、物质结构等。热力学和动力学研究能够从理论上解释和控制相变过程, 为材料设计和应用提供基础, 是相变储能材料研究的重点。相变储能材料的制备和表征技术比较复杂, 并且相变材料的性能与结构密切相关, 因此, 在新材料的探索发现过程中可能涉及到材料、化学、物理、计算、先进制备技术等多种领域的研究。未来石膏基相变储能材料的研究与应用还需进一步揭示石膏基相变储能材料的储能机理, 探究其相变机理与材料微观结构的关系; 寻找低碳环保、价低易得、高相变潜热、高导热系数、性能稳定的复合相变材料; 改善相变材料的制备方法和制备工艺, 提高相变材料的稳定性与结合率; 简化生产工艺, 降低相变材料的使用和维护成本, 实现规模化生产并扩大其实际的应用规模。

参考文献:

- [1] KOÇAK B, FERNANDEZ A I, PAKSOY H. Review on sensible thermal energy storage for industrial solar applications and sustainability aspects[J]. *Solar Energy*, 2020, 209: 135-169.
- [2] KOÇAK B, PAKSOY H. Packed-bed sensible thermal energy storage system using demolition wastes for concentrated solar power plants[C]. *E3S Web of Conferences*, 2019: 01014.
- [3] ANAGNOSTOPOULOS A, NAVARRO M, AHMAD A, *et al.* Valorization of phosphogypsum as a thermal energy storage material for low temperature applications[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130839.
- [4] WANG Y B (王迎斌), ZHANG H F (张海峰), HE X Y (贺行洋), *et al.* Research progress and application of phase change materials[J]. *The World of Building Materials (建材世界)*, 2020, 41(2): 6-8.
- [5] ZHANG L (张莉), ZHAO X W (赵修文), LI B (李博), *et al.* Brief talk on application research progress of phase change materials[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials (化学推进剂与高分子材料)*, 2021, 19(2): 24-30.
- [6] AMAGOUR M E H, BENNAJAH M, RACHEK A. Numerical investigation and experimental validation of the thermal performance enhancement of a compact finned-tube heat exchanger for efficient latent heat thermal energy storage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 280: 124238.
- [7] DU K, CALAUTTI J, WANG Z, *et al.* A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges[J]. *Applied Energy*, 2018, 220: 242-273.
- [8] ALVA G, LIU L K, HUANG X, *et al.* Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 68: 693-706.
- [9] CABEZA L F, SVENSSON G, HIEBLER S, *et al.* Thermal performance of sodium acetate trihydrate thickened with different materials as phase change energy storage material[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23(13): 1697-1704.
- [10] PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 65: 67-123.
- [11] WANG X (王璇), LI Z C (李再超), WU Y N (吴亚楠), *et al.* Preparation and application of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ composite shape-stabilized phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(3): 623-629, 656.
- [12] 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.
- [13] ABHAT A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials[J]. *Solar Energy*, 1983, 30(4): 313-332.
- [14] DINCER I, ROSEN M A. *Thermal energy storage: Systems and applications*[M]. Oshawa: John Wiley & Sons, 2021.
- [15] KONG X F, LU S L, HUANG J Y, *et al.* Experimental research on the use of phase change materials in perforated brick rooms for cooling storage[J]. *Energy and Buildings*, 2013, 62: 597-604.
- [16] KOSCHENZ M, LEHMANN B. Development of a thermally activated ceiling panel with PCM for application in lightweight and retrofitted buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2004, 36(6): 567-578.
- [17] LANE G A. Low temperature heat storage with phase change materials[J]. *International Journal of Ambient Energy*, 1980, 1(3): 155-168.
- [18] FANG G H (方桂花), SUN P B (孙鹏博), YU M H (于孟欢), *et al.* Research progress and application about paraffin-nanoparticle composite phase-change materials[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2022, 42(5): 68-71.
- [19] CHEN F (陈芳), LU L M (芦雷鸣), HAI B (海彬), *et al.* Research on the preparation of phase change energy storing material on phosphogypsum matrix using foaming[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2018, 46(7): 97-100.
- [20] KHADIRAN T, HUSSEIN M Z, SYAMSI H W, *et al.* Laboratory-scale studies on smart gypsum composite boards incorporated with nano-encapsulated organic phase change material for thermal comfort building application[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2016, 28(3): 04015137.
- [21] FUKAI J, HAMADA Y, MOROZUMI Y, *et al.* Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(24): 4781-4792.
- [22] METTAWEE E B S, ASSASSA G M R. Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system[J]. *Solar Energy*, 2006, 81(7): 839-845.
- [23] XU B, LI P W, CHAN C. Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments[J]. *Applied Energy*, 2015, 160: 286-307.
- [24] BAETENS R, JELLE B P, GUSTAVSEN A. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review[J]. *Energy and Buildings*, 2010, 42(9): 1361-1368.
- [25] SAYYAR M, WEERASIRI R R, SOROUSHIAN P, *et al.* Experimental and numerical study of shape-stable phase-change nanocomposite toward energy-efficient building constructions[J]. *Energy and Buildings*, 2014, 75: 249-255.

- [26] YAN Q Y. The thermal properties of shape-stabilized fatty acid mixtures used for wallboard[J]. *International Journal of Sustainable Energy*, 2011, 30(1): 47-54.
- [27] ZHOU X F, XIAO H N, FENG J, *et al.* Preparation and thermal properties of paraffin/porous silica ceramic composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(7/8): 1246-1249.
- [28] LU Z Y, ZHANG J R, SUN G X, *et al.* Effects of the form-stable expanded perlite/paraffin composite on cement manufactured by extrusion technique[J]. *Energy*, 2015, 82: 43-53.
- [29] LI M, WU Z S, KAO H T, *et al.* Experimental investigation of preparation and thermal performances of paraffin/bentonite composite phase change material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(11): 3275-3281.
- [30] JEONG S G, CHANG S J, WI S, *et al.* Energy performance evaluation of heat-storage gypsum board with hybrid SSPCM composite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 51: 237-243.
- [31] KARAIPEKLI A, SAR A, BIÇER A. Thermal regulating performance of gypsum/(C₁₈-C₂₄) composite phase change material (CPCM) for building energy storage applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 107(1): 55-62.
- [32] WANG B M, SHI M, YAO H, *et al.* Preparation and application of low-temperature binary eutectic lauric acid-stearic acid SiO₂ phase change microcapsules[J]. *Energy and Buildings*, 2023, 279: 112706.
- [33] LI Z R (李紫瑞), XING D X (邢冬娴), TANG J W (汤建伟), *et al.* Study on preparation and heat storage performance of phosphogypsum-based composite phase change materials[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2022, 54(4): 34-39.
- [34] KHAMOOSHI A, KANI E N. Development of a phase-change material for heat storage in gypsum-based building materials[J]. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Energy*, 2019, 172(2): 79-88.
- [35] JIANG C C, LI G Z, GAO Z D. Study on preparation and application of a novel composite phase change material[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 197: 1117-1120.
- [36] RASHAD A M. Phosphogypsum as a construction material[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 166: 732-743.
- [37] CUI R Z (崔荣政). Status of comprehensive utilization of phosphogypsum in China in 2021 and suggestions[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer (磷肥与复肥)*, 2022, 37(11): 1-3.
- [38] YELIZAVETA C, OLENA Y, VIKTORIIA C, *et al.* Phosphogypsum recycling: A review of environmental issues, current trends, and prospects[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(4): 1575.
- [39] VALANIUS Z, VAICKELIONIENĖ R, VAICKELIONIS G, *et al.* Use of an industrial by-product phosphogypsum in the production of white textured paints[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380(P1): 134888.
- [40] ZHOU J, LI X Q, ZHAO Y, *et al.* Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243: 118091.
- [41] LOU J F, ZHANG K, QIN S H, *et al.* Two-dimensional lamellar phosphogypsum/polyethylene glycol composite PCM: Fabrication and characterization[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 113: 431-438.
- [42] LIU Y M (刘永明), LI D X (李东旭). Progress in researches of gypsum paraffin phase change energy storage wallboard[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2011, 25(23): 59-64.
- [43] NEEPER D. Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage[J]. *Solar Energy*, 2000, 68(5): 393-403.
- [44] XIAO X, ZHANG P, LI M. Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material[J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1357-1366.
- [45] PY X, OLIVES R, MAURAN S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001, 44(14): 2727-2737.
- [46] FELDMAN D, BANU D, HAWES D. Development and application of organic phase change mixtures in thermal storage gypsum wallboard[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, 36(2): 147-157.
- [47] BARRENECHE C, DE GRACIA A, SERRANO S, *et al.* Comparison of three different devices available in Spain to test thermal properties of building materials including phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2013, 109: 421-427.
- [48] ZHAO L (赵亮), MA R Y (马蕊英), MENG X L (孟祥兰), *et al.* Characterization and preparation of paraffin/ γ -Al₂O₃ composites as phase change energy storage materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2011, 30(S1): 759-761.
- [49] WANG W L, YANG X X, FANG Y T, *et al.* Preparation and performance of form-stable polyethylene glycol/silicon dioxide composites as solid-liquid phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2009, 86(2): 170-174.
- [50] LI M, WU Z S, CHEN M R. Preparation and properties of gypsum-based heat storage and preservation material[J]. *Energy & Buildings*, 2011, 43(9): 2314-2319.
- [51] CHO J S, KWON A, CHO C G. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2002, 280: 260-266.
- [52] HAWLADER M, UDDIN M, KHIN M M. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system[J]. *Applied Energy*, 2003, 74(1/2): 195-202.
- [53] JIN C L (靳春磊), LIU Z B (刘志彬), LUO T Y (罗婷倚), *et al.* Research progress of composite phase change materials in the field of building energy saving[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(5): 24-29, 41.
- [54] PASCU O, GARCIA-VALLS R, GIAMBERINI M. Interfacial polymerization of an epoxy resin and carboxylic acids for the synthesis of microcapsules[J]. *Polymer International*, 2008, 57(8): 995-1006.
- [55] YANG X (杨欣). Study on preparation and thermal properties of fatty acids phase change microcapsules[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2021.
- [56] YANG X, LIU Y, LV Z H, *et al.* Synthesis of high latent heat lauric acid/silica microcapsules by interfacial polymerization method for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 102059.
- [57] BORREGUERO A M, SÁNCHEZ M L, VALVERDE J L, *et al.* Thermal testing and numerical simulation of gypsum wallboards incorporated with different PCMs content[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(3): 930-937.
- [58] BORREGUERO A M, GARRIDO I, VALVERDE J L, *et al.* Development of smart gypsum composites by incorporating thermoregulating microcapsules[J]. *Energy and Buildings*, 2014, 76: 631-639.
- [59] LV Z H, TANG J W, TIAN Y T, *et al.* Preparation and characterization of paraffin@ZnO microcapsule phase-change material by an *in situ* precipitation method[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17940-17947.
- [60] CHÁVARRI M, MARAÑÓN I, ARES R, *et al.* Microencapsulation of a probiotic and prebiotic in alginate-chitosan capsules improves survival in simulated gastro-intestinal conditions[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, 142(1/2): 185-189.
- [61] TIAN Y T, LIU Y, ZHANG L, *et al.* Preparation and characterization of gelatin-sodium alginate/paraffin phase change microcapsules[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586: 124216.
- [62] ZENG L K (曾令可), WANG H (王慧), CHENG X S (程小苏), *et al.* Research on the preparation and properties of phase change thermal storage plasterboard[J]. *New Building Materials (新型建筑材料)*, 2012, 39(12): 27-29.
- [63] LIU F L (刘凤利), ZHU J Q (朱教群), MA B G (马保国), *et al.* Research progress on preparation and application of gypsum phase change wallboard in building wall[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2016, 44(8): 1178-1191.