

长链烷基共晶相变材料的制备及性能

吴亚楠, 王璇, 唐炳涛, 张宇昂*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 基于长链烷基良好的相容性特点, 以二十烷 (ES)、十八烷 (OC)、月桂酸 (LA) 和十六醇 (HD) 为原料, 通过熔融共混法制备了 ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 共晶相变材料。通过施罗德公式预测理论共晶点的组成及相变温度, 结合步冷曲线与 DSC 结果, 共同确定共晶点最佳质量比分别为 $m(\text{ES}) : m(\text{LA}) = 0.61 : 0.39$ 、 $m(\text{OC}) : m(\text{LA}) = 0.74 : 0.26$ 和 $m(\text{OC}) : m(\text{LA}) : m(\text{HD}) = 0.61 : 0.21 : 0.18$, 共晶温度分别为 30.3、25.4、21.9 °C, 与理论计算结果吻合。采用 FTIR、XRD、TGA 及 DSC 对共晶相变材料的化学结构、结晶行为、热稳定性和储热能力进行了表征。结果表明, 3 种共晶相变材料通过物理作用进行复合, 无化学反应发生。其相变温度均在 18~32 °C 之间, 且低于其任意单一组分, 相变焓值均 >190 J/g, 具有良好的热稳定性和循环稳定性。

关键词: 烷烃; 脂肪酸; 脂肪醇; 共晶相变; 复合材料; 热能存储; 建筑用化学品

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1504-07

Preparation and properties of long chain alkyl eutectic phase change materials

WU Yanan, WANG Xuan, TANG Bingtao, ZHANG Yuang*

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

Abstract: Based on the good compatibility of long-chain alkyl groups, with eicosane (ES), octadecane (OC), lauric acid (LA) and hexadecanol (HD) as raw materials, three eutectic phase change materials (ES-LA, OC-LA and OC-LA-HD) were prepared by melt blending method. The optimum mass ratio of eutectic points was calculated by Schröder formula, and was determined as $m(\text{ES}) : m(\text{LA}) = 0.61 : 0.39$, $m(\text{OC}) : m(\text{LA}) = 0.74 : 0.26$ and $m(\text{OC}) : m(\text{LA}) : m(\text{HD}) = 0.61 : 0.21 : 0.18$, combining the results of step-cooling curve and DSC analysis. The eutectic temperatures were 30.3, 25.4, 21.9 °C, respectively, which were consistent with the theoretical calculation results. The chemical structure, crystallization behavior, heat storage capacity, and thermal stability of eutectic phase change materials were evaluated and analyzed by FTIR, XRD, TGA and DSC. The results showed that three eutectic phase change materials were combined by physical interaction without chemical reaction. The phase transition temperatures were between 18~32 °C, lower than any single component, while the phase transition enthalpy values were >190 J/g, indicating good thermal stability and cycle stability.

Key words: alkanes; fatty acids; fatty alcohols; eutectic phase change; composites; thermal energy storage; building chemicals

近年来, 随着经济的快速增长和人民生活水平的不断提高, 人们对能源的需求急剧增加, 而化石能源的使用所带来的能源危机和环境压力也迅速增加^[1-2]。在中国, 建筑能耗约占社会总能耗的 40%^[3],

且呈逐年上升趋势^[4]。如何推进建筑领域的节能减排, 构建低碳建筑, 是当前的重要课题^[5]。基于此, 建筑的被动热管理进入了人们的视野。所谓被动热管理是指通过使用热导率较低的保温材料, 以减缓

收稿日期: 2023-06-28; 定用日期: 2023-08-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230520

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB3806500); 国家自然科学基金项目 (22108026、22108050)

作者简介: 吴亚楠 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: WuYN@mail.dlut.edu.cn。联系人: 张宇昂 (1993—), 女, 助理研究员, E-mail: zhangyuang@dlut.edu.cn。

室内温度波动, 并利用夜间丰富的谷电和日间的太阳能资源及家用仪器的散热, 为建筑内部提供热源, 减少主动能源的使用, 在提高能源利用效率的同时使建筑物内部达到人体舒适的温度范围^[6-8]。相变材料可利用相态转变过程实现热能的存储与利用, 具有成本低廉、相变潜热大、相变过程温度变化小、化学性质稳定等优点^[9], 与屋顶^[10]、墙壁^[11]、混凝土^[12]、窗户^[13]等结合, 在建筑的被动热管理领域展现出广阔的应用前景^[14]。

人体舒适的温度范围在 18~32 °C, 处于该温度范围内常见的相变材料主要有癸酸、石蜡及部分无机相变材料。YANG 等^[15]将相变温度在 18~28 °C 的石蜡与半透明塑料外壳结合, 制备了一种建筑外墙, 并将其应用于塑料温室中, 通过跨季节分析和热环境评价, 表明含有石蜡的塑料温室有效降低了室内温度并减弱了室内日光强度。但传统相变材料的相变温度和相变焓值通常为定值且不连续, 适宜的相变温度和较高的相变焓值往往不能同时出现, 难以满足多样化的应用需求。因此, 探索新型相变材料(如共晶相变材料)是解决此问题的有效途径^[16]。共晶相变材料是由 2 种及 2 种以上的分子或离子化合物以化学计量比组成的结晶单相物质^[17], 其重要意义是在确定的温度和压力下拓宽了相变温度的范围, 同时产生单个相变材料无法提供的新相变温度。确定压强下的共晶点处自由度为零, 该点处的温度和组成具有唯一确定值, 因此, 共晶物具有与单相物质相似的熔化性质且相变温度低于其任意单一组分。在该点处直接由固态向液态转变, 在二元组分的固-液相图中表现为温度最低点, 在 DSC 相图中表现为单一的相变峰^[18-19]。RAMANAN 等^[20]采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备了无机共晶相变材料, 相变温度 35.6 °C, 相变焓值为 230.5 J/g。但结晶水合盐类相变材料存在相分离、过冷度高、不稳定等特性, 在实际应用中需要添加成核剂和增稠剂。JIAO 等^[21]采用质量分数分别为 64.27%、26.38%、9.35% 的 Fe、Si、B 制备了共晶合金 Fe-26.38Si-9.35B, 相变温度为 1157 °C。该共晶合金在 1057~1257 °C 内显示出良好的热稳定性。共晶合金材料具有高潜热和高热导率等优点, 但相变温度高, 难以应用于建筑保温领域。与之相比, 有机相变材料具有化学性质稳定、过冷度低、无相分离、材料易得和制备工艺简单等特点。HASSAN 等^[22]将 Schröder 公式计算的结果通过二元或伪二元共晶的形式绘制相图, 从而确定共晶质量比和共晶温度, 据此制备了多种基于脂肪酸的低共熔相变材料, 用于中、低温领域的热能存储。此前研究中的共晶材

料多为同系化合物, 如脂肪酸间的共晶、脂肪醇间的共晶, 但不同种类有机相变材料的共晶研究较少。开展不同种类有机相变材料的共晶研究, 对于扩充有机共晶相变材料的种类和拓展应用场景具有重要意义。

针对上述问题, 基于石蜡、脂肪酸和脂肪醇的长链烷基结构, 本研究拟利用其相容性, 设计以二十烷(ES)、十八烷(OC)、月桂酸(LA)、十六醇(HD)为原料, 构建 ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 长链烷基共晶相变材料。通过理论计算预测共晶组成与共晶温度, 减少试错概率, 经步冷曲线及 DSC 测试, 进一步确定共晶点的组成及相变温度。旨在赋予材料适宜的相变温度和较高的相变焓值, 为其应用于建筑节能领域提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

OC、ES、LA、AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; HD (质量分数 99%), 上海麦克林生化科技股份有限公司。

TP700-2P-W 多路数据记录仪, 深圳拓普瑞电子有限公司; RET Basic 磁力搅拌器, 艾卡仪器设备有限公司; VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SmartLab 9 kW 型智能 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学株式会社; Q20 型差示扫描量热仪 (DSC)、Q500 型热重分析仪 (TGA), 美国 TA 仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 二元共晶相变材料的制备

向 25 mL 烧杯中加入 6.1 g (0.022 mol) ES 和 3.9 g (0.019 mol) LA, 加热待其完全熔化后, 在 50 °C 和 400 r/min 的条件下磁力搅拌 2 h 使相变材料充分混合, 将其在室温下冷却, 得到 ES-LA 二元共晶相变材料。

向 25 mL 烧杯中加入 7.4 g (0.029 mol) OC、2.6 g (0.013 mol) LA, 加热待其完全熔化后, 在 50 °C 和 400 r/min 的条件下磁力搅拌 2 h 使相变材料充分混合。将其在室温下冷却, 得到 OC-LA 二元共晶相变材料。

1.2.2 三元共晶相变材料的制备

向 25 mL 烧杯中加入二元共晶 8.2 g (0.034 mol) OC-LA 和 1.8 g (0.007 mol) HD, 加热待其完全熔化后, 在 50 °C 和 400 r/min 的条件下磁力搅拌 2 h 使相变材料充分混合。将其在室温下冷却, 得到 OC-LA-HD 三元共晶相变材料。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 步冷曲线测试

采用多路数据记录仪绘制步冷曲线, 样品置于样品瓶中并将温度探头插入其中, 探头位置不碰瓶底、壁, 在 50 °C 恒温水浴中加热熔化后, 将样品瓶放入冰水混合物中缓慢冷却, 每隔 2 s 记录 1 个温度点, 并绘制温度随时间的变化曲线。

1.3.2 FTIR 测试

采用 FTIR 对材料进行测试, 溴化钾压片, 波数范围 4000~400 cm⁻¹。

1.3.3 XRD 测试

采用 XRD 对材料的结晶性能进行表征, 靶材 Cu, 管电压 45 V, 管电流 200 mA, 扫描范围为 5°~60°, 步长 0.02°, 扫描速率 20 (°)/min。

1.3.4 热性能测试

采用 DSC 表征材料的热性能, 温度范围-20~70 °C, 升温速率 5 °C/min。

1.3.5 循环稳定性测试

将共晶相变材料在 50 °C 加热 30 min 后, 在 0 °C 的冰水混合物中冷却 30 min, 此过程为 1 个循环。

1.3.6 热稳定性测试

采用 TGA 在 N₂ 下对材料的稳定性进行测试, 温度范围 25~500 °C, 升温速率 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 理论计算与预测

理想状态下, 组分 A 和 B 的最低共熔点的组成和熔点可以根据施罗德^[23]公式〔式(1)〕进行计算:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right) \quad (i = A, B) \quad (1)$$

式中: T 为熔化温度, K; x 为摩尔分数, %; H 为相变潜热, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

该公式对于多元共晶体系仍然适用, 将 $n-1$ 元共晶组分视为 A, 第 n 个纯组分视为 B, 可以得到理论组成与相变温度。

对于相对分子质量 (M) 较大的有机物 ($M > 200$), n 元组分最低共熔点的相变焓值如式(2)所示:

$$H_m = T \sum_{i=1}^n \frac{X_i \Delta H_i}{T_i} \quad (i = A, B) \quad (2)$$

式中: T 为熔化温度, K; X 为摩尔分数, %; H 为相变潜热, J/mol。

将 ES、OC、LA 和 HD 的相变温度和相变焓值代入式(1), 通过 Matlab 软件计算, 得到共晶相变材料的理论质量比、相变温度和相变焓值, 见表 1。由表 1 可知, 在 $m(\text{ES}) : m(\text{LA}) = 0.64 : 0.36$ 、 $m(\text{OC}) : m(\text{LA}) = 0.71 : 0.29$ 和 $m(\text{OC}) : m(\text{LA}) : m(\text{HD}) =$

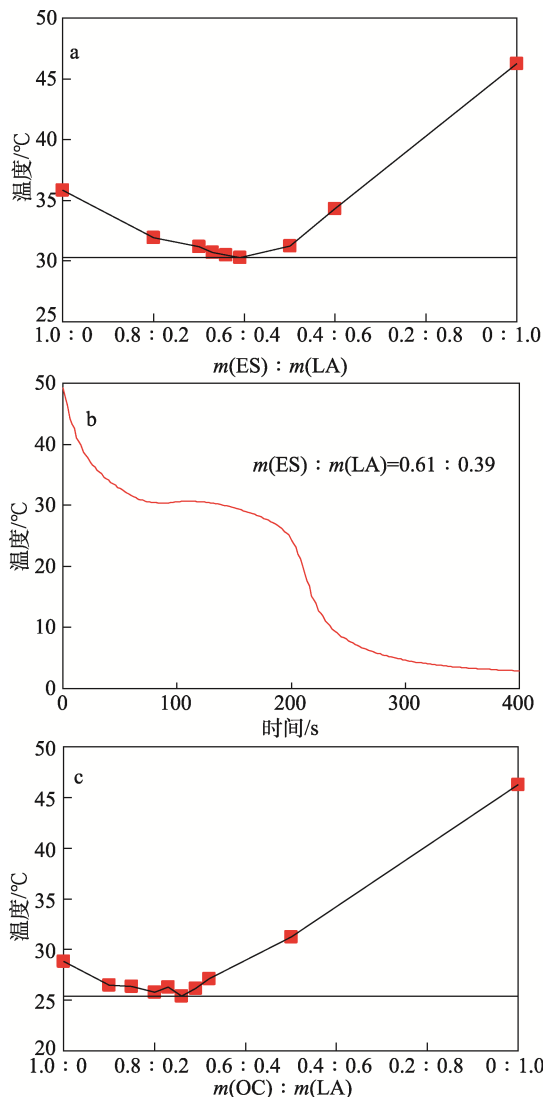
0.63 : 0.22 : 0.15 的条件下, 其理论相变温度分别为 28.3、23.3、22.2 °C, 理论相变焓值分别为 191.9、210.0、206.2 J/g。

表 1 共晶相变材料的理论计算性能
Table 1 Theoretical calculation performance of eutectic phase change materials

样品	质量比	相变温度/°C	相变焓值/(J/g)
ES-LA	0.64 : 0.36	28.3	191.9
OC-LA	0.71 : 0.29	23.3	210.0
OC-LA-HD	0.63 : 0.22 : 0.15	22.2	206.2

2.2 共晶体系低共熔点的确定

步冷曲线是表征凝聚态体系实验相图的重要手段, 通过降温过程中的温度转折点和停歇点可以表征体系的相变性质。为进一步验证理论预测共晶点的组成, 根据表 1 的理论计算结果, 制备质量比为 1 : 0~0 : 1 的混合物, 并测定其步冷曲线, 将不同组分混合物步冷曲线的拐点及停歇点与纯组分的熔点连接在一起, 绘制 3 种共晶体系的实验相图, 结果见图 1。



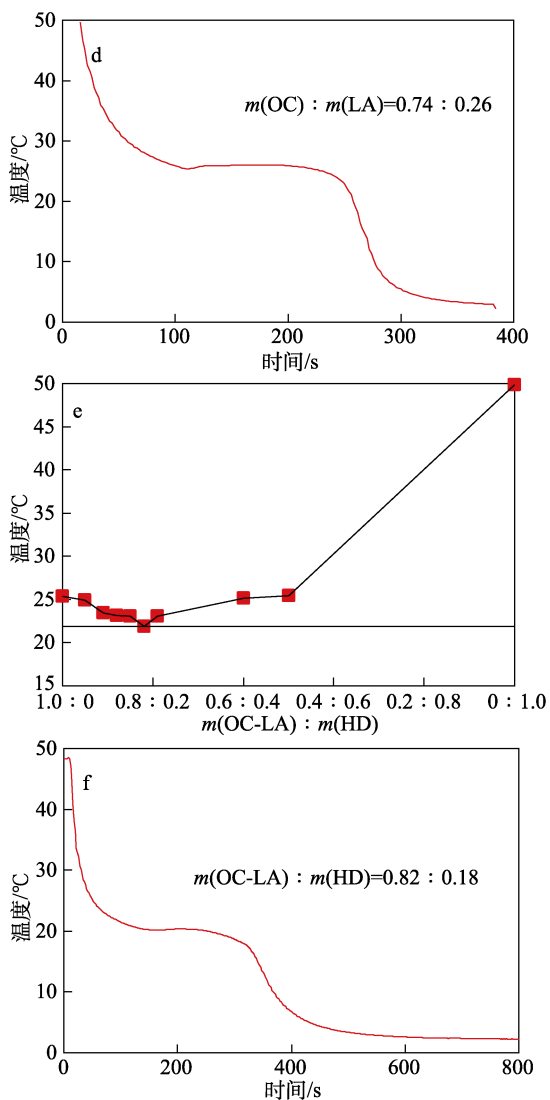


图 1 ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 的实验相图 (a、c、e) 及步冷曲线 (b、d、f)

Fig. 1 Experimental phase diagrams (a, c, e) and step cooling curves (b, d, f) of ES-LA, OC-LA and OC-LA-HD

由图 1a、c 和 e 可知, 随着质量比的不断增加, 样品相变温度均呈现先下降后上升的趋势。当 $m(\text{ES}) : m(\text{LA}) = 0.61 : 0.39$ 、 $m(\text{OC}) : m(\text{LA}) = 0.74 : 0.26$ 和 $m(\text{OC}) : m(\text{LA}) : m(\text{HD}) = 0.61 : 0.21 : 0.18$ 即 $m(\text{OC-LA}) : m(\text{HD}) = 0.82 : 0.18$ 时, 共晶相变材料的相变温度最低, 分别为 30.3 、 25.4 、 21.9 °C。由图 1b、d 和 f 共晶点处的步冷曲线可知, 样品均具有唯一的相变平台, 进一步说明该质量比下的混合物具有与纯物质相似的熔化性质。实验得到的相变温度与根据施罗德公式计算得到的结果接近, 表明施罗德公式可以有效地指导多元共晶体系的设计。

2.3 FTIR 分析

通过 FTIR 表征材料的结构。共晶相变材料 ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, ES、OC、LA、HD 及其 3 种共

晶混合物均在 2954 和 2871 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 的反对称和对称伸缩振动峰; 1476 和 712 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 弯曲及面内摇摆振动峰。这是由于长链烷烃晶体呈 Z 字形排列, 烷烃链排列有序, 具有良好的生物相容性。 1706 cm^{-1} 处为 LA 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰; 1303 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰。这些峰表明 $-\text{COOH}$ 的存在。HD 在 1473 cm^{-1} 处的特征峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 719 cm^{-1} 处的特征峰为 $-\text{OH}$ 的面内弯曲振动峰。从图 2 还可以看出, LA-OC-HD 1473 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 特征峰出现在 1465 cm^{-1} 处, 这是由于 LA 与 HD 分子间氢键的影响。ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 的特征峰仅为其单一组分的叠加, 未见新特征峰的产生。这表明共晶相变材料中温度和焓值的改变是由于各组分之间分子间力相互作用, 而不是生成新的物质。

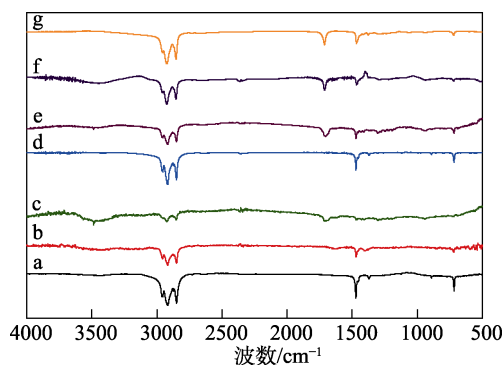


图 2 ES (a)、OC (b)、LA (c)、HD (d)、ES-LA (e)、OC-LA (f) 和 OC-LA-HD (g) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of ES (a), OC (b), LA (c), HD (d), ES-LA (e), OC-LA (f) and OC-LA-HD (g)

2.4 XRD 分析

图 3 为有机物及其共晶相变材料的 XRD 曲线。

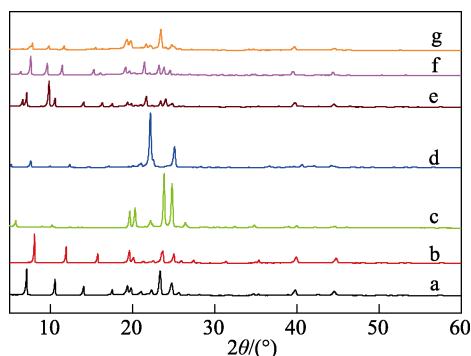


图 3 ES (a)、OC (b)、LA (c)、HD (d)、ES-LA (e)、OC-LA (f) 和 OC-LA-HD (g) 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of ES (a), OC (b), LA (c), HD (d), ES-LA (e), OC-LA (f) and OC-LA-HD (g)

由图 3 可知, ES 在 $2\theta = 7.2^\circ$ 、 10.4° 、 13.9° 、 39.6° 和 44.5° 处的特征峰与 α 晶面对应, 在 $2\theta = 19.3^\circ$ 、 20.9° 、 23.4° 、 24.6° 和 25.6° 处的特征峰与 β 晶面对

应。OC 在 $2\theta=11.8^\circ$ 、 15.6° 和 40.0° 处的特征峰与 α 晶面对应, $2\theta=19.5^\circ$ 、 23.5° 和 24.8° 处的特征峰与 β 晶面对应。LA 的特征衍射峰出现在 $2\theta=19.7^\circ$ 、 20.3° 、 23.9° 和 24.7° 。HD 的特征衍射峰出现在 22.1° 和 25.0° 。共晶相变材料中的衍射峰是其单一组分衍射峰的叠加, 分子间氢键的作用对混合物的极性及其结晶性能产生一定影响, 具体表现在结晶峰相对强度发生变化。

2.5 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 对制备的 3 种共晶相变材料的储热能力进行测试, 结果见图 4。

由图 4a~c 可知, ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 共晶相变材料的熔化和结晶温度区间均明显左移且为单峰, 表明该比例下的共晶混合物中的组分同时熔化和结晶, 具有与单相物质相似的性质, 这与二元体系的实验相图结果相符。

相变材料的相变焓值和相变温度见表 2, 其中, 相变温度为 DSC 曲线与基线的切点温度。

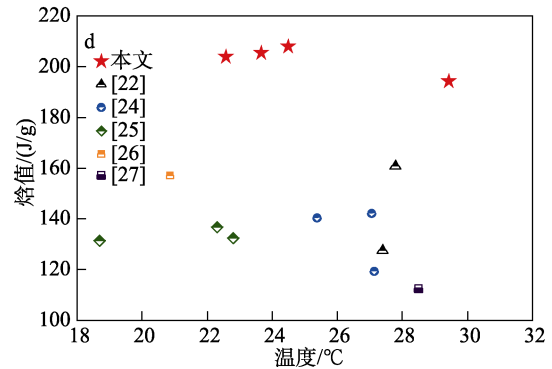
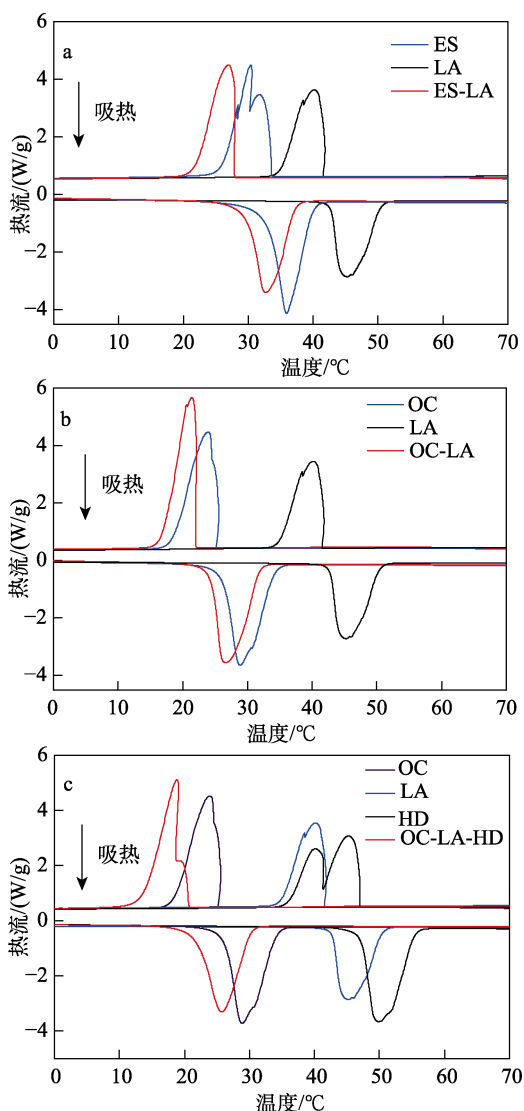


图 4 ES-LA (a)、OC-LA (b) 和 OC-LA-HD (c) 共晶相变材料的 DSC 曲线; 最新报道的共晶相变材料焓值 (d)

Fig. 4 DSC curves of ES-LA (a), OC-LA (b) and OC-LA-HD (c) eutectic phase change materials; The latest reported enthalpy of eutectic phase change materials (d)

表 2 相变材料的相变温度和焓值

Table 2 Phase transition temperatures and enthalpies of phase change materials

样品	相变温度/ $^\circ\text{C}$		相变焓值/(J/g)	
	熔融	结晶	熔融	结晶
ES	33.1	30.4	217.4	214.6
OC	26.3	23.9	223.0	219.9
LA	42.8	42.0	183.2	182.8
HD	47.3	47.1	228.7	224.2
ES-LA	30.2	28.6	192.3	204.3
OC-LA	25.4	23.2	218.1	221.4
OC-LA-HD	22.6	19.3	202.8	195.6

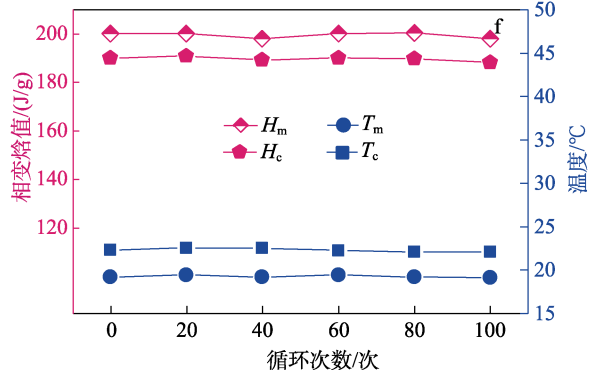
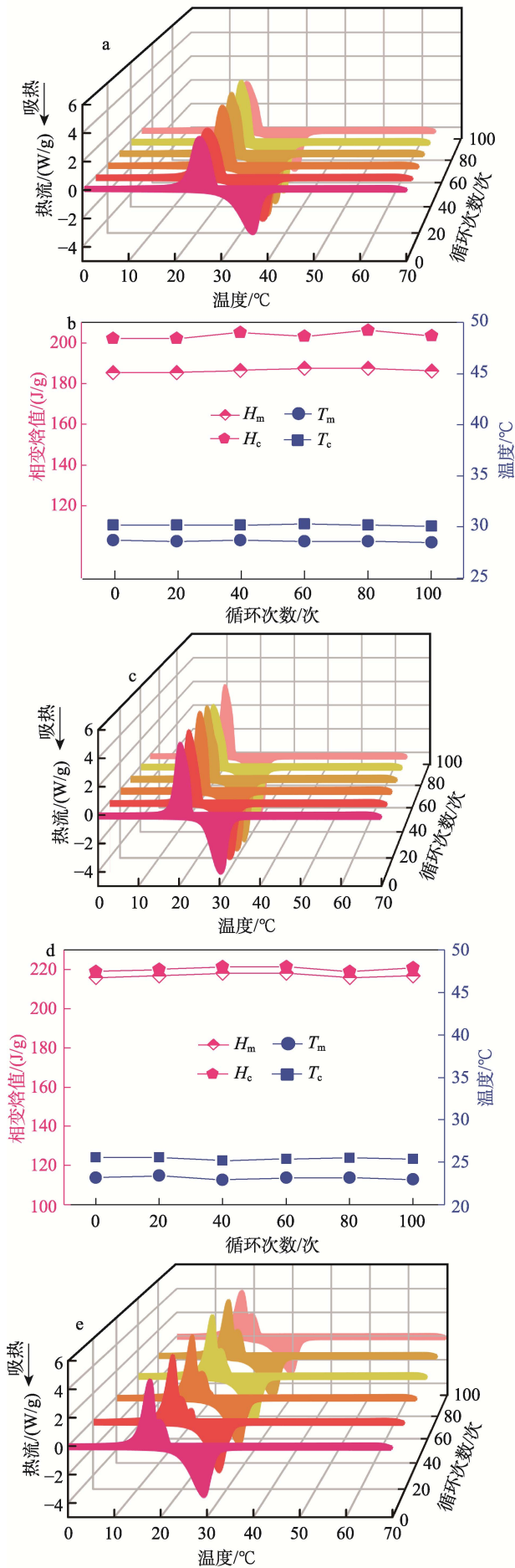
由表 2 可以看出, ES、LA 和 HD 虽然具有优异的储热能力, 但其相变温度较高不适用于建筑保温领域。通过熔融共混制备的共晶相变材料熔化温度区间和结晶温度区间均为 $18\sim 32^\circ\text{C}$, 处于人体舒适的温度范围, 3 种共晶复合材料的熔化焓值均 $>190\text{ J/g}$ 。如图 4d 所示, 将其与最新报道的共晶相变材料焓值相比^[22,24-27], 在相同的温度范围具有更加优异的储热性能。

通过对比 OC-LA 和 OC-LA-HD 可知, 向 OC-LA 体系中增加 HD 组分, OC-LA-HD 相变温度降低, 相变温度和相变焓值与理论计算结果相符, 也进一步说明了施罗德公式可以应用于多元共晶体系。将表 2 与表 1 结果对比, 实验测得的相变温度和相变焓值与理论计算数值相差不大。因此, 借助施罗德公式指导, 将有效降低共晶实验的试错成本。

2.6 循环稳定性分析

3 种有机共晶相变材料进行 100 次热循环, 考察其在长时间使用中的稳定性。

图 5a、c 和 e 为 3 种共晶相变材料分别进行 0~100 次循环后的 DSC 曲线。



H_m 、 H_c 分别代表熔融焓值和结晶焓值； T_m 、 T_c 分别代表熔融温度和结晶温度
 图 5 ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 共晶相变材料的热循环曲线 (a、c、e) 及相变性质变化曲线 (b、d、f)
 Fig. 5 Thermal cycle curves (a, c, e) and phase change curves (b, d, f) of ES-LA、OC-LA and OC-LA-HD eutectic phase change materials

结果表明, 共晶相变材料在进行 100 次循环后仍然能保持相变特性。由图 5b、d 和 f 共晶相变材料的相变性质变化曲线可知, 相变温度的波动范围在 1 °C 以内, 相变焓值的波动范围在 3 J/g 以内, 说明 3 种长链烷烃共晶体系具有优异的循环稳定性。

2.7 热稳定性分析

ES、OC、LA 和 HD、ES-LA、OC-LA、OC-LA-HD 的热重曲线如图 6 所示。

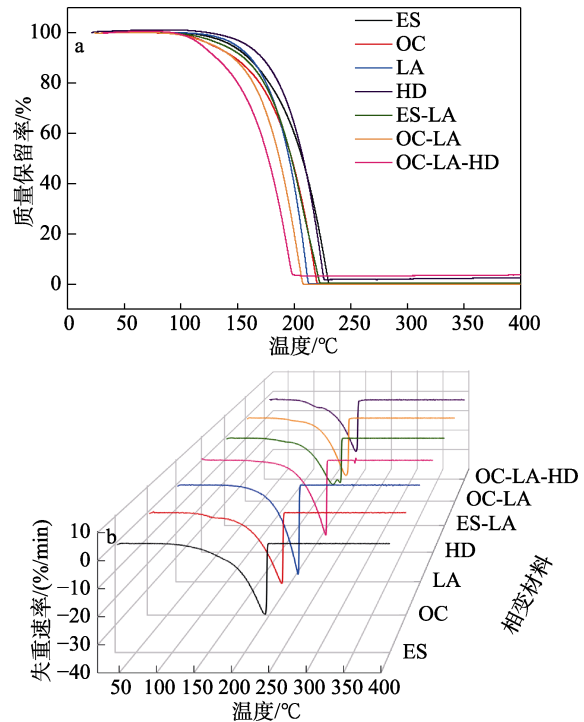


图 6 ES、OC、LA、HD、ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 相变材料的 TGA (a) 及 DTG (b) 曲线
 Fig. 6 TGA (a) and DTG (b) curves of ES, OC, LA, HD, ES-LA, OC-LA and OC-LA-HD

3 结论

以高相变焓值的 ES、OC、LA 和 HD 为原料, 采用施罗德计算公式, 确定 ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD 共晶点的理论质量比, 由理论计算结果进一步绘制步冷曲线以及 DSC 测试共同确定了共晶相变材料的最佳质量比。通过熔融共混法制备了二元及三元共晶相变材料 ES-LA、OC-LA 和 OC-LA-HD, 相变温度和相变焓值与理论计算结果相符, 表明理论计算结果可以应用于指导实际生产。共晶相变材料各组元之间以物理作用进行复合, 制备工艺简单, 可以产生单个相变材料无法提供的相变温度和相变焓值, 拓宽了相变材料的应用范围。相变材料具有优异的热稳定性, 在 100 °C 下保持稳定, 在进行 100 次冷热循环后理化性质没有发生变化。3 种共晶相变材料的相变温度均在 18~32 °C 之间, 相变焓值均 >190 J/g。该共晶相变材料可以应用于建筑的被动热管理领域, 有利于减缓室内温度波动, 提高居住舒适度并降低能耗。

参考文献:

- [1] WANG W T, MALIK M U, QIU J J, *et al.* Electromagnetic and solar energy conversion and storage based on Fe₃O₄-functionalised graphene/phase change material nanocomposites[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 196: 1299-1305.
- [2] LI Y X, LI C C, LIN N Z, *et al.* Review on tailored phase change behavior of hydrated salt as phase change materials for energy storage[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 22: 100866.
- [3] LIU L, ZHANG Y A, ZHANG S F, *et al.* Advanced phase change materials from natural perspectives: Structural design and functional applications[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(22): 2207652.
- [4] XU Z K, CHEN Y, LIN P C. Leakproof phase-change glass window: Characteristics and performance[J]. *Building and Environment*, 2022, 218: 109088.
- [5] HAO Y P (郝玉鹏), LIU L (刘璐), ZHANG Y A (张宇昂), *et al.* Preparation and properties of electrically driven PEG/EG composite phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 513-518.
- [6] LI Z, LU Y J, HUANG R, *et al.* Applications and technological challenges for heat recovery, storage and utilisation with latent thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2021, 283: 116277.
- [7] FENG Q (冯茜), LIU X J (刘先杰), PENG Z G (彭志刚), *et al.* Preparation and application of microcapsule type thermal control material for low hydration heat cement slurry[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(7): 1453-1458.
- [8] BEATRIZ A, LETZAI R V, MARLIX P, *et al.* Comprehensive experimental assessment of an industrialized modular innovative active glazing and heat recovery system[J]. *Energy*, 2020, 212: 118748.
- [9] WANG W T (王文涛), GENG W W (耿伟伟), GUO X L (郭小龙), *et al.* Preparation and properties of flexible phase change composite films with photo/electric-thermal conversion[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2023, 81(6): 595-603.
- [10] DNYANDI K B, MANISH K R, JYOTIRMAY B. Numerical model for evaluating thermal performance of residential building roof integrated with inclined phase change material (PCM) layer[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 28: 101018.
- [11] MÜSLÜM A, FEYZA B, SANDRO N, *et al.* PCM integrated to external building walls: An optimization study on maximum activation of latent heat[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 165: 114560.
- [12] SHIMA P, VINH D C, ANNA M, *et al.* Mechanical properties and microscale changes of geopolymer concrete and portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100: 341-349.
- [13] ABUBAKAR K S, ISAAC O O, RAO M S. Assessment of impregnating phase change materials into lightweight aggregates for development of thermal energy storage aggregate composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 305: 124683.
- [14] QUDAMA A Y, MÁRTA S. Energetic and thermal comfort assessment of phase change material passively incorporated building envelope in severe hot climate: An experimental study[J]. *Applied Energy*, 2022, 314: 118957.
- [15] YANG R T, LI D, MÜLÜM A, *et al.* Photothermal performance of plastic greenhouse embedded with phase change materials in translucent envelopes: A dynamic experimental study[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 58: 106375.
- [16] SINGH P, SHARMA R K, ANSU A K, *et al.* A comprehensive review on development of eutectic organic phase change materials and their composites for low and medium range thermal energy storage applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 223: 1-25.
- [17] YU D K, XUE Z M, MU T C. Eutectics: Formation, properties, and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(15): 8596-8638.
- [18] MA G X, SUN J H, ZHANG Y, *et al.* Preparation and thermal properties of stearic acid-benzamide eutectic mixture/expanded graphite composites as phase change materials for thermal energy storage[J]. *Powder Technology*, 2019, 342: 131-140.
- [19] GU Q J (顾庆军), FEI H (费华), WANG L Y (王林雅), *et al.* Phase transition properties of capric acid-hexadecanol as phase change energy storage material[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2019, 38(11): 5033-5039.
- [20] RAMANAN P, KALIDASA M K, KARTHICK A, *et al.* Performance enhancement of photovoltaic module by integrating eutectic inorganic phase change material[J/OL]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2020. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1817185>.
- [21] JIAO J, GRORUD B, SINDLAND C, *et al.* The use of eutectic Fe-Si-B alloy as a phase change material in thermal energy storage systems[J]. *Materials*, 2019, 12(14): 2312.
- [22] HASSAN N, MARIAH B, MAJID A, *et al.* Fatty acids based eutectic phase change system for thermal energy storage applications [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 142: 466-475.
- [23] ZHANG Y P (张寅平), SU Y H (苏跃红), GE X S (葛新石). Prediction of the melting temperature and the fusion heat of (quasi-) eutectic PCM[J]. *China Academic Journal Electronic Publishing House (中国科学技术大学学报)*, 1995, 4: 474-478.
- [24] DU W Q (杜文清). Study on properties of capric acid-stearic acid-based composite phase change material and its application in building energy saving[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology (江西理工大学), 2022.
- [25] KE H Z, WEI Q F. Using co-electrospinning method to regulate phase change temperatures of fatty acid eutectic/polystyrene/fatty acid eutectic form-stable phase change composite nanofibrous membranes for thermal energy storage[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 683: 178438.
- [26] EANEST J B, VALAN A A. Characterization and stability analysis of eutectic fatty acid as a low cost cold energy storage phase change material[J]. *The Journal of Energy Storage*, 2020, 31: 101708.
- [27] XING D X, DONG C H, LI Z R, *et al.* Preparation and characterization of sodium sulfate decahydrate-sodium acetate trihydrate shape-stabilized phase change materials[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36: 4947-4956.