

多孔材料在相变领域的研究进展

安钧洳 王成君 刘 芳 梁卫东*

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 相变材料(PCM)具有很高的能量密度,并且可以在几乎恒定的温度范围内吸收和释放热量,所以利用 PCM 进行热能储存是提高能源利用率的有效方法。但是在广泛应用的热能储存系统中,相变材料存在泄露问题。可以利用多孔材料有效解决相变材料在固-液相变过程中的泄露问题。主要介绍了作为 PCM 支撑材料的多孔材料的研究进展,阐明了在新型多孔材料支撑下构建形状稳定复合 PCM(ss-PCM)的设计和构建,展望了未来多孔材料在相变领域的发展及应用前景。

关键词 相变材料,多孔支撑材料,形状稳定的复合相变材料

Research progress of porous material in the field of phase transformation

An Junru Wang Chengjun Liu Fang Liang Weidong

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Phase change materials (PCM) have a very high energy density and can absorb and release heat over a nearly constant temperature range. The thermal energy storage using PCM is an effective way to increase energy efficiency. However, in widely used thermal energy storage systems, phase change composites have leakage problems. Porous materials can be used to effectively solve the leakage problem of phase change materials in the solid-liquid phase transition process. The research progress of porous materials as support materials for phase-change composites was mainly introduced, and clarified the design and construction of shape-stable composite PCM (ss-PCM) under the support of new porous materials, and looked forward to the future development and application prospects of porous materials in phase transition field.

Key words phase change material, porous support material, shape-stable composite phase change material

在过去几十年中,可再生能源因其在解决温室气体排放量持续增加和化石燃料供应短缺方面的巨大潜力而吸引了越来越多的关注。储能技术可以解决时间和空间能源供需矛盾,提高能源利用效率。开发新型储能技术被认为是在节能和环保方面利用各种可再生能源最有效的策略之一。迄今为止,能量存储技术主要包括机械能、电能、化学能和热能存储等。机械能通常以动能或者势能的形式存储。大型机械储能主要采用压缩空气储存和抽水蓄能。电能主要以化学能的形式存储在电池中。热能储存是另一种重要方式,其储存和释放是通过改变材料的内部能量来实现的。在各种可再生能源中,热能因其广泛存在而引起越来越多的关注和广泛的研究^[1]。热能储存包括显热储存、热化学储能和潜热储存。潜热储存也称为相变储热,利用相变材料(PCM)的相变来储存大量潜热。相比之下,PCM

由于其高能量存储密度和在恒定温度下存储潜热焓的能力而特别具有吸引力,这对于需要在恒定温度工作的应用中非常重要^[2-3]。到目前为止,PCM 包括固体-固体、固体-液体和固体-气体,PCM 在物理存储技术中得到了广泛的发展^[4]。特别是近年来,固液 PCM 因其较大的储能密度、良好的化学稳定性和恒定的相变温度等性能而引起了广泛的关注^[5-6]。有文献列出了几种典型 PCM 的熔融温度和熔化热(如有机物、硝酸盐、碳酸盐)^[7-8]。

PCM 是一种功能材料,通过融化和冷却可逆过程储存和释放潜热。在过去的几年中,PCM 已经广泛应用于电子热管理、太阳能热能存储、工业领域废热回收和非高峰电力存储系统^[9-10]。基于化学成分,PCM 分为无机和有机材料。无机 PCM 显示出高体积储能密度、阻燃性和较高的导热性^[11],然而无机 PCM 的大规模应用受到过冷和相分离的限

作者简介:安钧洳(1989-),女,硕士,助理工程师,主要研究方向为相变储能。

联系人:梁卫东。

制,这将限制瞬间释放能量的及时利用^[12]。有机 PCM 不会发生相分离和过冷现象,但是它们的导热系数低,导致温度梯度大,因此有机 PCM 对温度变化不敏感^[13]。此外,相变过程中的可燃性、体积膨胀和泄露等问题是阻碍相变材料发展的主要问题。因此,广泛的研究主要集中在形状稳定的 PCM(ss-PCM)新型复合相变材料。过去的研究中,经常通过将 PCM 浸渍在支撑材料(例如金属泡沫、微胶囊化)内制备 ss-PCM,例如聚合物、膨胀石墨中的微胶囊化等^[14]。特别是聚合物或无机壳作为 PCM 容器的微胶囊化已经被广泛研究。但是微胶囊系统的缺点主要是传热率低、制备成本高,因此应用领域有限^[15-16]。

1 多孔材料

多孔材料通常具有比较大的比表面积、高孔容、易于传质和高储存的能力,目前已广泛应用于各种领域。基于孔径的大小,多孔材料可分为三类:微孔(即 $<2\text{nm}$)、介孔(即 250nm)和大孔(即 $>50\text{nm}$)。对于微孔基质,PCM 分子链的运动受到小孔的限制,因此微孔基会影响 PCM 的结晶。而对于大孔基质,由于孔径太大而不能通过毛细管作用封装液体态的 PCM。与微孔和大孔基质相比,介孔基质具有合适的孔径,可更好地吸附 PCM 以获得形状稳定的 ss-PCM^[17-20],为了避免相变过程中 PCM 的泄露,笔者主要综述了介孔多孔材料作为 ss-PCM 载体的发展现状。

1.1 基于金属泡沫多孔材料的 ss-PCM

作为具有连续骨架结构的金属泡沫,有大的强度-密度比、高开孔率($85\% \sim 98\%$)、大孔径($0 \sim 15\text{mm}$)、高比强度和相对高的导热率,因此,在改善系统整体的导热率和相变周期方面,金属泡沫基多孔材料具有广阔的应用空间^[21]。现已有不同种类金属泡沫基作为相变材料的支撑材料,如镍泡沫基^[22]、铜泡沫基^[23]、铝泡沫基^[24]和不锈钢泡沫基^[25],这些金属泡沫基都有高的导热率,分别为 $191.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $398\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $191.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $1237\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $16.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

Yang 等^[26]研究了金属泡沫对 PCM 的影响,结果发现与纯石蜡样品相比,加入金属泡沫基复合物的熔化时间可减少 $2/3$ 以上。Abujar 等^[27]用数值比较了翅片管和导电泡沫的影响。结果表明,金属泡沫不仅在充电时间减少方面具有最佳性能,而且在热通量均匀性方面也具有最佳性能。Zhu 等^[28]

得出结论,由于界面面积密度大,可以提高嵌入铝泡沫中石蜡的熔融速率,由于 PCM 有效导热性的显著改善,导电泡沫可以显著地提高熔化性能。

由于将 PCM 封装在多孔金属泡沫中可以提供比纯 PCM 更高的导热率,Li 等^[29]认为多孔金属泡沫可以是用于航空航天储能系统的有利候选者,研究了自然对流对热传递的抑制归因,在减重条件下传热性能严重削弱,而在超重力条件下也存在现实空间环境中的问题。因此,如何促进 PCM 的热传导成为提高整体传热性能的主要问题,对于探索航空航天热能管理的新系统和新技术具有广阔的前景和指导意义。

1.2 基于多孔碳的 ss-PCM

多孔碳具有高的比表面积,可以通过表面改性利用表面张力、毛细管力、范德瓦耳斯力或氢键作用来装载不同类型的相变材料。

1.2.1 基于膨胀石墨(EG)的 ss-PCM

EG 是石墨的合成嵌入化合物,在快速升温的环境中会膨胀或者剥落。因此其具有大的孔体积、低密度、高导热率和高温热稳定性等特点。因此,基于 EG 的 ss-PCM 具有良好的导热性和相对高的潜热,为应用领域提供了广泛的空间^[30]。

例如,Zhou 等^[31]使用 EG 制备了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 基 ss-PCM。通过改性,添加一定量的 TX-100,提高了 EG 的亲水性,将改性后的 EG 压缩成圆形块,并将块体浸入熔融的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中,吸附容量高达 80% ,比未改性 EG 的吸附率提高了 73% ,所得 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 基 ss-PCM 复合物与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有相似的熔点及潜热,其潜热值高达 116.7J/g ,导热率约为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 7.7 倍。此外,其过冷度约为 1.3°C ,远小于 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度(11.2°C),在经过 500 次冷热循环后,复合材料的相变焓仅下降了 2.7% 。这些良好的特性使得 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 基 ss-PCM 在实际应用中有巨大的应用潜力。

1.2.2 基于碳纳米管(CNT)的 ss-PCM

在室温下,多壁碳纳米管的导热系数为 $3000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$,单壁碳纳米管,轴向上具有高达 $6600\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 的导热率。CNT 这种显著的导热性能使它们成为导热和热能储存的优良材料。特别是单壁碳纳米管,具有准一维纳米结构,显著高的内在导热性能、大的比表面积与体积比以及优异的机械性能,这些都有助于在 PCM 中形成均匀的网络结构,并在质量和体积限制的应用中提高传热率^[32]。

Feng 等^[33]利用 CNT 为载体,月桂酸(LA)为相变材料,制备了 LA/CNTs 复合 PCM。研究表明,因为 LA 被限制在 CNT 中,其分子在孔壁附近形成液体层并结晶,当 LA 的填充率降低到一定值时,所有 LA 分子都会附着在 CNT 的内壁上,阻碍结晶,使得 LA/CNTs 相变复合物的熔点和潜热均低于 LA 本身,并且随着 CNT 直径和 LA 填充率的降低而降低。但是导热系数为纯 LA 的 4 倍。

1.2.3 基于石墨烯气凝胶的 ss-PCM

石墨烯是一种二维(2D)网络芳香单层碳原子,具有一些独特的性质,例如大的比表面积、高的电导率和热稳定性。然而,疏水性石墨烯仅能分散在几种有机溶剂中,与众多 PCM 无法均匀混合,这将在很大程度上限制了石墨烯在相变领域中的应用。石墨烯气凝胶使用氧化石墨烯(GO)这种具有大量亲水性含氧基团的物质为前驱体,构成三维(3D)骨架和多孔碳材料。由于独特的结构,相变复合材料在相变期间能够保持形状的稳定^[34]。

Liang 等^[34]通过还原反应制备石墨烯/GO 复合气凝胶,通过真空浸渍法成功制备了基于相变材料 LA 和石墨烯/GO 气凝胶的复合相变材料。所得 LA/复合气凝胶复合材料不仅具有良好的形状稳定性和热稳定性,而且还具有高的导电性和导热性。最重要的是,由于复合气凝胶中 LA 的加载速率超过 97%(质量),LA/复合气凝胶复合材料的相变焓高达 198J/g,因此它们表现出良好的热能储存能力、高的充放电效率、优异的循环稳定性和良好的相变可逆性。结晶动力学研究表明,气凝胶骨架可对 LA 的结晶产生异相成核作用。因此,在非等温和等温过程中,加载在复合气凝胶中的 LA 的结晶速率显著提高,这使得 LA 对环境温度具有迅速的热响应。

Fu 等^[35]选用氧化石墨烯作为固定相变材料聚乙烯醇 4000(PEG4000)的辅助材料,使用简单的一步水热法构造三维石墨烯气凝胶(GA),合成 PEG/GA 复合相变材料。在水热过程中,将 GO 片材还原成石墨烯片并堆叠在一起形成三维网络结构的 GA,大量的 PEG 分子链被吸收在三维的 GA 孔隙中。与传统两步法制备支撑材料,然后将其与相变材料混合得到的复合相变材料比较,这种方法使复合相变材料混合得更加均匀,有更好的负载率和结构稳定性。在泄露测试过程中,当 GA 质量含量达到 9.8%,甚至更大的值时,PEG/GA 依然能够保持稳定的形态,并且储热能的焓值高达 164.9J/g,这

将为相变材料稳定形貌领域开拓了研究方向。

1.3 基于多孔氧化物的 ss-PCM

除上述常见的多孔基材料以外,还有一些多孔氧化物材料,有很好的化学相容性、大的比表面积、好的稳定性,可以作为相变储能材料的优良载体。

1.3.1 介孔 SiO₂ 基 ss-PCM

介孔 SiO₂ 作为一种重要的无机非晶体材料,由于其优异的性能,例如低密度、大的比表面积、独特的孔结构、大的表面渗透性、绿色环保且有很好的耐火性^[36-38],表明 SiO₂ 可以被认为是一种很好的支撑材料。

纳米花状褶皱介孔 SiO₂ (NFMS) 具有很多优良的特性,例如特殊的孔结构、大的比表面积和孔体积,易于制造且成本低,这意味着介孔 SiO₂ 是一种良好的支撑材料^[39]。Gao 等^[40]以 NFMS 为载体,聚乙二醇(PEG)为相变材料,制备了形状稳定的相变复合材料 PEG/NFMS。由于其独特的褶皱结构及径向孔径,使得进入 NFMS 内部孔径的 PEG 分子不易泄露。结果表明,PEG 通过物理吸附完全被吸附在 NFMS 的内部孔隙中,NFMS 不影响 PEG 的晶体结构,正如差示量热(DSC)测试所说明的,尽管 NFMS 对 PEG 分子的活性具有一定的限制作用,但是 PEG/NFMS 的熔化焓高达 136.6J/g。此外,热重分析结果表明,在 20~190℃ 没有观察到明显的质量损失,说明复合物有很好的热稳定性。这些结果表明,NFMS 有望成为合成稳定相变材料载体的候选者。

Min 等^[41]通过使用十六烷基三甲基溴化铵作为主要模板,正硅酸乙酯作为 SiO₂ 前驱体,合成了径向介孔 SiO₂ (RMS) 球体,用于形状稳定复合材料的载体。通过真空浸渍法制备了由 PEG 和 RMS 组成的新型 ss-PCM。DSC 测试结果表明,PEG/RMS ss-PCM 具有较大的潜热、适宜的相变温度、良好的热稳定性以及优异的化学相容性和热稳定性。其中,值得一提的是,纤维状结构的 SiO₂ 纳米球由于其径向大孔径,比其他介孔材料更容易使分子到达吸附位点。表明介孔 SiO₂ 是很好的支撑材料。

1.3.2 多孔矿物基 ss-PCM

大多数黏土矿物材料都具有多孔结构、相当的比表面积、高的热稳定性和好的化学相容性。PCM 与黏土矿物材料可以利用真空浸渍法和熔融吸附法,通过毛细管力、表面张力、氢键、范德华力等有效地加载 PCM 并且防止泄露。

海泡石(SEP)因为其吸附活性、脱水、孔隙率和比表面积与其纤维结构密切相关^[42],所以被认为是一种特殊的矿物材料。SEP 具有良好的物理性能,例如无毒、具有多孔结构和耐火性,并且与有机 PCM 有很好的化学相容性^[43-44]。然而,SEP 的缺点是天然黏土矿物的孔隙通常会被杂质堵塞。黏土矿物可以通过适当的改性而提高其吸附能力,可增加其与 PCM 的相容性。近来 Shen 等^[45]首先通过煅烧、碱浸和盐酸处理 SEP,之后通过真空浸渍法将 LA 填入改性的 SEP 中。改性后的 SEP 内可填充质量分数高达 60% 的 LA,比未改性 SEP 高了 50%。在经过 200 次冷热循环以后,LA/SEP 复合相变材料的焓值高达 113.3J/g,归功于改性后的 SEP 具有更好的孔道结构。此外,LA/SEP 复合相变材料的导热系数为 0.59W/(m·k),比纯 LA 提高了 59%。结果表明,SEP 可以应用于储热领域作为形状稳定复合材料的支撑材料。

膨胀蛭石(EV)作为一种在混凝土中的天然化合物,具有独特的多孔结构、低密度、耐火且无毒等特性,已在石膏所用的轻质骨料和墙板填料中得到广泛的应用^[46-47]。Zhang 等^[48]通过真空浸渍法将癸酸-棕榈酸-硬脂酸(CA-PA-SA)低共熔混合物掺入 EV 中,制备了形状稳定的相变复合材料。其中 CA-PA-SA 作为热能存储材料,EV 用作支撑材料。扫描电子显微镜结果表明 CA-PA-SA 被 EV 的多孔网络充分吸收,由于是靠毛细管和表面张力吸附,因此即使加热到大约 70℃,也可防止熔融的 CA-PA-SA 泄露。70% CA-PA-SA/EV 复合相变材料在 19.3℃ 下熔化,潜热值为 117.6J/g,经过 200 次的冷热循环,复合相变材料依然有很高的潜热值,除此之外,在加入 5% 铜粉后,CA-PA-SA/EV 的导热率大约能够增加 49.58%。通过以上表征说明,EV 作为相变支撑材料具有巨大的潜力。

2 结语

纳米多孔状支撑材料可有效解决液相 PCM 的泄露问题,提高储能密度和导热系数。简单介绍了几类多孔材料的研究进展,为其以后商业化提供了理论依据。虽然在形状稳定的复合 PCM 中已经取得了一些重要成果,但对 ss-PCM 的研究仍处于研究阶段,后期还需要付出巨大的努力来改善其性能。

参考文献

[1] Kousksou T, Bruel P, Jamil A, et al. Energy storage; applica-

tions and challenges[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120: 59-80.

- [2] Raoux S. Phase change materials[J]. Mrs Bulletin, 2012, 37(2): 118-123.
- [3] Pielichowska K, Pielichowski K, Pmatsci J, et al. Phase change materials for thermal energy storage[J]. Progress in Materials Science, 2014, 65(10): 67-123.
- [4] Rathod M K, Banerjee J. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: a review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 18(2): 246-258.
- [5] 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.
- [6] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, et al. Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage[J]. Energy Conversion & Management, 2015, 95: 193-228.
- [7] Abokersh M H, Osman M, Omnia E, et al. Review of the phase change material (PCM) usage for solar domestic water heating systems (SDWHS)[J]. International Journal of Energy Research, 2017, 41(7), DOI: 10.1002/er.3765.
- [8] Mehling H, Cabeza L F. Heat and cold storage with PCM[M]. Berlin Heidelberg, Springer, 2008.
- [9] Lai C C, Chang W C, Hu W L, et al. A solar-thermal energy harvesting scheme; enhanced heat capacity of molten HITEC salt mixed with Sn/SiO_x core-shell nanoparticles [J]. Nanoscale, 2014, 6(9): 4555.
- [10] Merlin K, Soto J, Delaunay D, et al. Industrial waste heat recovery using an enhanced conductivity latent heat thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2016, 183: 491-503.
- [11] Cabeza L F, Castell A, Barreneche C, et al. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: a review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(3): 1675-1695.
- [12] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [13] Zalba B, Marin J M, Cabeza L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change; materials, heat transfer analysis and applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(3): 251-283.
- [14] Kenisarin M M, Kenisarina K M. Form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(4): 1999-2040.
- [15] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Farid M. A review of micro-encapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014, 31(2): 531-542.

- [16] Liu L, Alva G, Huang X, et al. Preparation, heat transfer and flow properties of microencapsulated phase change materials for thermal energy storage[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 66: 399-414.
- [17] Zhou M, Zhang S, Sun Y, et al. C-oriented and {010} facets exposed BiVO₄ nanowall films: template-free fabrication and their enhanced photoelectrochemical properties[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2010, 5(12): 2515-2523.
- [18] Li J, He L, Liu T, et al. Preparation and characterization of PEG/SiO₂ composites as shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 118(11): 48-53.
- [19] Isaacson S G, Lioni K, Volksen W, et al. Fundamental limits of material toughening in molecularly confined polymers[J]. *Nature Materials*, 2015, 15(3): 294-298.
- [20] Konuklu Y, Ostry M, Paksoy H O, et al. Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications[J]. *Energy & Buildings*, 2015, 106: 134-155.
- [21] Zhao C Y. Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells[J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2012, 55(13-14): 3618-3632.
- [22] Xiao X, Zhang P, Li M. Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2014, 81: 94-105.
- [23] Yang X, Feng S, Zhang Q, et al. The role of porous metal foam on the unidirectional solidification of saturating fluid for cold storage[J]. *Applied Energy*, 2017, 194: 508-521.
- [24] Zhu F, Zhang C, Gong X. Numerical analysis and comparison of the thermal performance enhancement methods for metal foam/phase change material composite[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 109: 373-383.
- [25] Li W Q, Qu Z G, Zhang B L, et al. Thermal behavior of porous stainless-steel fiber felt saturated with phase change material[J]. *Energy*, 2013, 55(1): 846-852.
- [26] Yang J, Yang L, Xu C, et al. Experimental study on enhancement of thermal energy storage with phase-change material[J]. *Applied Energy*, 2016, 169: 164-176.
- [27] Abujar C R, Jové A, Prieto C, et al. Performance comparison of a group of thermal conductivity enhancement methodology in phase change material for thermal storage application[J]. *Renewable Energy*, 2016, 97: 434-443.
- [28] Zhu F, Zhang C, Gong X. Numerical analysis and comparison of the thermal performance enhancement methods for metal foam/phase change material composite[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 109: 373-383.
- [29] Li Xinyi, Ma Ting, Liu Jun, et al. Pore-scale investigation of gravity effects on phase change heat transfer characteristics using lattice Boltzmann method[J]. *Applied Energy*, 2018, 222: 92-103.
- [30] Lv Y, Zhou W, Jin W. Experimental and numerical study on thermal energy storage of polyethylene glycol/expanded graphite composite phase change material[J]. *Energy and Buildings*, 2016, 111: 242-252.
- [31] Zhou S, Zhou Y, Ling Z, et al. Modification of expanded graphite and its adsorption for hydrated salt to prepare composite PCMs[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 133: 446-451.
- [32] Takenobu T, Takano T, Shiraishi M, et al. Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(10): 683-688.
- [33] Feng Y, Wei R, Huang Z, et al. Thermal properties of lauric acid filled in carbon nanotubes as shape-stabilized phase change materials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, DOI:10.1039/C7CP08557E.
- [34] Liang K, Shi L, Zhang J Y, et al. Fabrication of shape-stable composite phase change materials based on lauric acid and graphene/graphene oxide complex aerogels for enhancement of thermal energy storage and electrical conduction[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 664: 1-15.
- [35] Fu Y, Xiong W, Wang J, et al. Polyethylene glycol based graphene aerogel confined phase change materials with high thermal stability[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(5): 3341-3347.
- [36] Feng L, Zhao W, Zheng J, et al. The shape-stabilized phase change materials composed of polyethylene glycol and various mesoporous matrices (AC, SBA-15 and MCM-41)[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(12): 3550-3556.
- [37] Kim H J, Lee S J, Park S Y, et al. Detection of Cu(II) by a chemodosimeter-functionalized monolayer on mesoporous silica[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(17): 3229-3234.
- [38] Wu Z, Zhao D. Ordered mesoporous materials as adsorbents[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(12): 3332.
- [39] Brady R, Woonton B, Gee M L, et al. Hierarchical mesoporous silica materials for separation of functional food ingredients a review[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2008, 9(2): 243-248.
- [40] Gao J, Tao W, Chen D, et al. High performance shape-stabilized phase change material with nanoflower-like wrinkled mesoporous silica encapsulating polyethylene glycol: preparation and thermal properties[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(6): 385.
- [41] Min X, Fang M, Huang Z, et al. Enhanced thermal properties of novel shape-stabilized PEG composite phase change materials with radial mesoporous silica sphere for thermal energy storage[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12964.
- [42] Shen Q, Ouyang J, Zhang Y, et al. Lauric acid/modified sepiolite composite as a form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 146: 14-22.
- [43] Li X, Yang Q, Ouyang J, et al. Chitosan modified halloysite nanotubes as emerging porous microspheres for drug carrier[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 126: 306-312.