

相变材料在建筑元件中用于热能存储的封装：综述

亚历杭德罗·里维拉·穆尼奥斯，罗德里戈·拉斐尔·孔特雷拉斯，莫伊塞斯·阿罗约·皮农，
何塞·雷耶兹·阿拉伊扎，胡安·卡洛斯·洛佩兹·罗梅罗，路易斯·米格尔·加斯卡·蒂拉多
隶属机构：调查研究中心，36000，墨西哥

摘要：能源部门是世界各地不同国家感兴趣的领域之一。由于当前的化石燃料危机，科学界开发了新的节能经验来解决这一问题。建筑物是高能耗的元素之一，因此知识的产生和技术的发展可能会为这种能源需求提供解决方案，这是非常受欢迎的。用于加热和冷却应用的建筑元件（例如墙板、砌块、面板或涂层）中包含的相变材料（PCM）已被证明在加热时通过以潜热的形式吸收热量来增加储热能力。因此，使用相变材料（PCM）的潜热存储系统的使用在过去的二十年中得到了研究。在本综述中，综述了建筑材料的宏观和微观封装方法，前者是将PCM包含在建筑元素中的最可行方法。此外，基于对现有关于PCM封装过程的论文的分析，表明了更多关注生物基PCM的重要性，因为需要更多的研究来处理此类PCM。为了确定其在微观和宏观层面的热物理和机械性能，为了了解用更环保的生物基PCM替代石油基PCM的可行性，本节专门介绍了具有轻质骨料的优异PCM（PCM-LWA）具体是由于缺乏其他评论中给出的描述而呈现的。

关键词：建筑元素；蓄热；相变材料

Encapsulation of Phase Change Materials in Building Elements for Storage of Thermal Energy: A Review

Alejandro Rivera Munoz, Rodrigo Rafael Contreras, Moises Arroyo Pinon, Jose Reyez Araiza,
Juan Carlos Lopez Romero, Luis Miguel Gasca Tirado
Affiliation: Research Centre of Investigation, 36000, Mexico

Abstract: The energy sector is one of the fields of interest for different nations around the world. Due to the current fossil fuel crisis, the scientific community develops new energy-saving experiences to address this concern. Buildings are one of the elements of higher energy consumption, so the generation of knowledge and technological development may offer solutions to this energy demand, which are more than welcome. Phase change materials (PCMs) included in building elements such as wall panels, blocks, panels or coatings, for heating and cooling applications have been shown, when heating, to increase the heat storage capacity by absorbing heat as latent heat. Therefore, the use of latent heat storage systems using phase change materials (PCMs) has been investigated within the last two decades. In the present review, the macro and micro encapsulation methods for construction materials are reviewed, the former being the most viable method of inclusion of PCMs in construction elements. In addition, based on the analysis of the existing papers on the encapsulation process of PCMs, the importance to pay more attention to the bio-based PCMs is shown, since more research is needed to process such PCMs. To determine its thermophysical and mechanical behavior at the micro and macro levels, in order to see the feasibility of substituting petroleum-based PCMs with a more environmentally friendly bio-based one, a section devoted to the excellent PCM with lightweight aggregate (PCM-LWA concrete) is presented due to the lack of description given in other reviews.

Keywords: Construction elements; heat storage; phase change materials

引言:

影响全球电能消耗增加的一个因素是世界人口的增加。据估计,在大多数发达国家,总电能消耗的20%至40%归因于商业和住宅建筑,而约50%与室内空间的热调节有关。降低这些高电能消耗率的策略具有多个方面。其中大多数通过提高热调节设备的效率来解决问题。其他策略试图开发材料以促进要调节的空间的密封性。最近,各个工程领域都开展了考虑“相变材料”(PCM)的研究。这些与相变和潜热(由材料的相变吸收或释放的能量)的物理现象有关。Ventolà, L., M.等人很好地说明了与材料的融合和结晶相关的状态转变过程(固-液和液-固)。相变材料必须具备两个基本要求:合适的相变温度和大的熔化焓(与显热存储相比,实现更高的存储密度)。然而,根据应用的不同,必须满足更多的物理、技术和经济要求,才能使建筑物的调节功能充分发挥作用。主要要求是可重现的相变(循环稳定性),以避免由于循环不稳定性而导致的“相分离”。过冷度小(温度明显低于熔化温度)保证凝固和熔化可以在最低温度范围内继续;良好的导热性允许以足够的加热或冷却功率存储或释放潜热。由于PCM反复从固态变为液态,因此需要将它们保存在基质中。对于此类PCM的设计,这些必须涵盖以下技术要求(机械、化学、安全限制、经济等):低蒸气压、小体积变化、PCM的化学稳定性、PCM与其他材料的兼容性,无毒,不易燃材料,寿命长,丰富可用,性价比高。如何包含PCM取决于热存储应用。任何应用的热存储系统的可靠设计还必须考虑每个PCM制造商提供的纯度水平;否则,包含PCM的材料可能会出现热物理性质的变化。除了PCM,潜热蓄热系统必须包含两个或更多组件才能正常运行:(a) PCM容器(PCM封装);(b) 将热量从热源传递到PCM以及从PCM传递到散热器所需的热交换表面。热能存储系统可以对热存储或潜热存储敏感,或者两者的组合,并且材料的存储容量取决于其比热和潜热值以获得足够的相变过程,如固-固、固-液、固-气、液-气。

一些研究工作和论文报道了以下将PCMs整合到建筑材料和结构中的方法或过程,以防止PCMs在熔化状态下逸出:(a) 微封装(PCMs封装在一个小胶囊中);(b) 宏观封装(PCM密封在容器中);(c) 形状稳定的PCM;(d) 多孔建筑材料的浸渍。因此,从对先前论文中提到的结果的分析可以看出,通过浸渍在多孔建筑材料(石头、木材、混凝土等)中加入PCM的主要缺点是难以将PCM保持在处于液态,因为一些有机PCM可以蒸发或

释放它们的一些化合物。此外,盐水合物因其含水量而特别不适合这种密封方式。在波特兰水泥和碱活化材料(即地质聚合物)基体中的混合物的特定情况下,PCM的加入可能会干扰水泥水化过程,从而对力学性能造成不利影响。关于宏观封装过程,PCM不与原材料(混凝土、石膏等)混合,有几篇论文提到了一种将PCM掺入建筑元件(尤其是预制墙和屋顶)中的合适方法。此外,PCM微胶囊或形状稳定的PCM可用于制备宏观封装的PCM构件。轻质骨料中的PCM浸渍有时称为宏观封装。然而,这个过程可以归因于另一种封装技术。

这种限制的优点是PCM填充的微胶囊可以与其他材料(例如混凝土、石膏灰泥、地质聚合物和木塑复合材料)混合。微胶囊层可以在芯材和产品的其他组分之间提供物理屏障。与建筑材料一起使用时,PCM需要用坚硬且更有弹性的外壳进行封装。但是,从前面提到的论文中提供的信息分析可以看出,缺点是大多数用于微胶囊的材料的热导率较低,并且由于质量分数相对较小,总储热容量较小。PCM的混凝土、砂浆和灰泥必须满足特定的力学性能要求,并且包含大量的微胶囊会降低这些性能。关于形状稳定的PCM,使用具有高导热性的多孔支撑材料实现了稳定。在不同的研究中,提出了以下材料:石墨粉、硅灰、膨润土、硅藻土和高岭土。此外,他们提出了三种获得形状稳定的PCM的方法(直接吸收法、真空浸渍法和溶胶-凝胶法)。这种制造方法的特点是熔融的PCM被吸收到主体材料的多孔结构中。真空浸渍法是将最大量的熔融PCM吸收在多孔结构中的绝佳替代方法,而溶胶-凝胶工艺是一种制造有机和无机形状稳定的PCM的技术。石墨粉和硅粉由于其较高的吸收能力和更好的适用性与胶凝复合材料结合而被经常使用。硅灰传统上被用作水泥复合材料(砂浆和混凝土)中的微填料火山灰添加剂。然而,各种工作已经报道,可以添加形状稳定的PCM以降低水泥、砂浆、混凝土和路面材料的抗压强度和弹性模量。一些研究人员还在实验室和实际规模样本中将不同形状稳定的PCM复合材料应用于非结构建筑元件,例如墙壁和建筑围护结构,以调节室内温度变化。

今天,在任何科学和工程学科中,开发环保材料都是必不可少的。在PCM中,各种研究工作已经研究了使用生物质原料的相关性,这些原料可以转化为PCM材料的高附加值产品。例如,Ryms等人。分析将废生物质热解分解得到的相变材料使用新载体的可能性。在这种情况下,添加生物质炭作为PCM载体。生物质来自不可食

用的栗子 (*Aesculus hippocastanum*) 的果实, 尽管炭的一般来源可能来自任何废弃生物质。这项工作报告了在实验室级别获得炭的过程和初步的热研究。该研究包括获取PCM的热力学特性, 由炭和Rubitherm RT22纯PCM组成, 并将这些特性与Micronal 5040X微封装PCM进行比较。从结果来看, 很有趣的是, 从热力学的角度来看, 作为PCM载体的char可能是有益的, 并且可以作为商业产品的替代品。然而, 尚未进行将这种生物基PCM与建筑材料相结合的测试, 以证实其机械和热性能。Nazari等人的其他工作研究了不同有机生物基PCM的热物理性质。对比了三种石蜡基PCM (德国Rubitherm GmbH的RT24、RT25和RT26) 和一种生物基PCM (美国明尼苏达州明尼阿波利斯的PureTemp LLC的PureTemp25) 的热行为。法比亚尼等人。使用来自屠宰场残渣的脂肪废物, 无需进一步化学处理来生产PCM复合材料。这项工作使用热重分析技术 (TGA) 和差示扫描量热法 (DSC) 来评估它们的热物理性能并确定它们的热能存储能力。根据这些论文中提出的结果, 显示了用更环保的生物基PCM替代石油基PCM的可行性。然而, 值得指出的是, 在它们可用于实际应用之前, 应根据热性能评估包括生物基PCM在内的建筑材料的机械性能。此外, 这些研究工作可以为建立表征和分析有机PCM的标准贡献知识。自1970年以来一直在开展关于在建筑应用中使用PCM进行热能存储的研究。此外, 与我们的评论不同的是, 自那时以来发表的几篇评论论文都集中在分析和讨论各种材料的热性能。系统类型, 例如PCM墙板 (石膏等)、PCM百叶窗、PCM积木、空气加热系统、地板采暖和天花板。总的来说, 他们报告了使用商业PCM材料并描述了最近开发新相变材料的努力。不同的讨论集中在通过数值模拟技术和实验技术进行的热特性表征、长期稳定性和封装以及传热的方法上。

一、PCM材料的一般分类

相变蓄热材料必须具有大的潜热和高的热导率。它们应具有在实际操作范围内的熔化温度、与最小过冷度一致地熔化、化学稳定、成本低、无毒且无腐蚀性。PCM分为有机、无机和低共熔化合物混合物, 它们可以产生不同的相变温度。这种分类是从40到50年的研究中产生的, 在此期间, 其他作者已经展示了PCM的优点和缺点。已经报道了不同的实验技术, 并用于确定这些材料在熔化和凝固中的行为。因此, 根据分析的论文, 得出的结论是, 没有材料具有PCM所需的所有最佳特性, 为给定应用选择PCM需要仔细考虑各种物质的特性。差

示扫描量热法 (DSC) 广泛用于确定PCM的热物理性质 (熔化热、比热和熔点), 并用于对其进行分类。然而, 也有人建议使用其他方法, 例如T历史方法和传统的量热法。这些特性的分析是通过热谱图进行的, 我们可以在其中确定熔化和冷冻过程中的相变温度值。但是, 由于使用小样本来确定这些属性的值, 它们可能会随大样本而变化。

二、有机PCM

在有机相变材料中可以突出显示三种亚型: 石蜡、脂肪酸和聚乙二醇 (PEG)。一般来说, 这些化合物具有良好的热性能和方便的化学稳定性。因此, 可以看出目前有多少研究与不同种类的石蜡在建筑构件中的用途有关, 因为它们的化学稳定性有助于材料的合成和产品的制造。有机无石蜡材料有机PCM的两大类是石蜡和非石蜡材料。由于它们的高可燃性, 大多数石蜡尚未用于PCM。然而, 使用合适的容器石蜡由于其潜热大和良好的热特性 (最小的过冷度、变化的相变温度、熔体中的低蒸气压、良好的热稳定性和化学稳定性以及自成核行为) 而被广泛使用。相比之下, 文献表明生物基 (非石蜡) PCM的易燃性明显低于石蜡。生物基PCM是有机脂肪酸酯PCM, 由未充分利用和可再生的原料制成, 例如植物油、动物脂肪、工业或农业废物, 主要由高度可持续的生物来源组成。一些研究人员专注于这些生物基 (非石蜡) PCM, 以测试它们在相变焓、比热容和熔化温度方面的热物理性质和储热能力的适用性。然而, 文献中现在只有有限的热数据可用。此外, 没有规范或标准来表征基于生物基的PCM。

三、无机PCM

与有机PCM相比, 可用于建筑行业的无机化合物较少。两种最广泛使用的类型是水合盐和金属盐, 其中水合盐在与PCM相关的所有研究领域研究中最多。

四、共晶PCM

共晶PCM是两种或多种PCM的混合物, 以达到理想的熔点。共晶几乎总是在没有偏析的情况下熔化和冻结, 因为选择了同时冻结和熔化的组分。由于具有不同特性的各种共晶化合物可以使热能存储系统受益, 因此这些PCM变得非常重要。总的来说, 从文献中可以清楚地看出, 非有机相变材料具有更好的蓄热特性; 但是, 它们往往比石蜡贵。

五、PCM的封装过程

一个成功的PCM蓄热系统应该有一个合适的PCM容器 (PCM的封装) 和一个用于将热量从热源传递到PCM

以及从PCM传递到散热器的热交换表面。封装必须具有强度、柔韧性、耐腐蚀性、热稳定性、结构稳定性和易于处理,才能正常运行。罐中的大容量存储(具有更广泛传热的罐式热交换器)、宏观封装和微封装是PCM分析最多的限制类型。

六、宏封装

最常见的PCM密封类型是宏观封装,其中大量的PCM封装在一个离散的单元中(封装在直径通常大于1厘米的容器中)。封装壳的形状可以是任何形式(管状、圆柱状、袋状和立方体状)。最具成本效益的容器是塑料瓶(高密度和低密度聚乙烯瓶和聚丙烯瓶)、镀锡金属罐和低碳钢罐。每单位PCM的质量可能从几克到一公斤不等。对修订论文的分析表明,宏封装的PCM如何可以轻松制备成任何形状和尺寸以适应不同的应用。与使用各种方法和技术来封装PCM的微封装不同,PCM的宏封装不需要任何预定义的过程。通过仔细选择胶囊几何形状和胶囊材料,宏封装可用于各种能量存储需求,并可轻松融入任何形状、大小和尺寸的建筑围护结构中。然而,外壳材料与建筑材料和PCM的相容性仍是需要进一步研究的领域。宏观封装的优点是它适用于液体和空气作为传热流体,并且更易于运输和处理。通常,由于建筑物的外墙与天气条件直接接触并暴露在太阳辐射下,因此在外墙和预制板中加入了宏观胶囊。其操作取决于几个因素:1.大胶囊的位置(内表面或外表面或构造元件内);2.该地区当地的天气状况(环境温度、太阳辐射);3.施工部位(混凝土墙体、隔墙砌体)的几何特征;4.通过建筑材料的导热特性和PCM的类型。

七、微胶囊化

微胶囊化是指将小的PCM颗粒或液滴(球形或棒状)包含在密封的连续外壳(薄且高分子量的聚合物膜或无机膜)内的技术。该技术是防止潜热蓄热系统中熔化的PCM泄漏、降低PCM与外部环境的反应的绝佳解决方案。对文献的批判性分析表明,微封装如何通过其大的表面积与体积比改善向周围环境的热传递,并提高循环稳定性,因为相分离仅限于微观距离;然而,与其他蓄热方法相比,微胶囊系统的成本较高。然后可以将涂覆的颗粒以粉末形式掺入或分散到与封装膜相容的任何基质中的载液中。因此,薄膜必须与PCM和矩阵兼容。微胶囊的可能形态(形状)可以是多种多样的(不规则形状、球形、管状、多壁、多核和基质颗粒),并且取决于核材料的排列和壳的沉积过程。可以有四种分布类型:单核(核/壳)、多核(许多核涂有连续壳材料)、基

质包封(核材料分布均匀)和多膜(连续核涂有多层连续壳)材料)。有机PCM芯材在20℃左右的人体热舒适范围附近具有合适的熔点,并且与其他类型的PCM材料相比具有多个优势。有机PCM包括不同的类别,如石蜡(正烷烃)、脂肪酸、醇、酯和聚乙二醇(PEG)。有机PCM石蜡类材料是最流行的芯材选择。另一方面,聚乙二醇(PEG)难以封装。同样,由于无机盐在水中的溶解度,它们也很少被封装。壳材料形成包含PCM的胶囊,并且可以由有机或无机材料或由有机-无机组合制成的混合壳材料制成。大多数壳是有机的,通过聚合等化学方法制备。壳材料不应与PCM芯发生化学反应,并应具有良好的化学和热稳定性。它的表面形态必须是光滑的,它应该具有最小的孔隙率并防止在高于PCM熔点的温度下发生任何PCM泄漏。外壳提供机械强度(因此较厚的层表现出更好的机械性能)和形状稳定性,并且具有高导热性的外壳材料是合乎需要的。关于封装过程,从文献中可以指出,微封装PCM有三种不同的方法,最合适的技术取决于所用材料的物理和化学性质:(a)物理方法:泛包衣、空气悬浮包衣、离心挤压、振动喷嘴、喷雾干燥和溶剂蒸发;(b)物理-化学方法:离子凝胶法、凝聚法、溶胶-凝胶法;(c)化学方法:界面聚合、悬浮聚合、乳液聚合。研究报告提到,PCM的平均直径、壳的厚度以及胶囊总质量相比的质量百分比与微胶囊化过程PCM的质量有关。这种用于PCM的方法仍然需要改进,因为在有源系统中使用时,微胶囊在与其他微胶囊碰撞时会破裂。在其他地方,据报道,由具有PCM微胶囊的复合材料制成的建筑材料中的集成碳添加剂提高了效率和传热率。综上所述,在目前修订的文献中,我们可以观察到很多研究人员对微胶囊进行了研究,但文献比较零散。借助用于建筑的微封装相变材料产品,两家公司(BASF和Microteklab)设计了用于家庭和办公应用的微胶囊;此外,Rubitherm GmbH(德国)、Cristopia(法国)、TEAPEnergy(澳大利亚)、PCMPProducts(英国)、Climator(瑞典)和三菱化学(日本)已经提供商用PCM。无论采用何种掺入方法,在砂浆和混凝土中使用PCM的目的之一是提高其可持续性和耐久性。魏等人。使用Microteklab和Micronal-BASF制造的微胶囊评估了波特兰水泥基砂浆的耐久性。他们的结果表明相变熔降低了大约25%。这种减少不是由于微胶囊在混合过程中的机械作用,而是与硫酸根离子的化学反应。此外,这项研究表明PCM和离子之间的化学反应不会影响砂浆的耐久性。

八、带有轻量级骨料的PCM

迄今为止,在现有文献中观察到的另一种有趣的方法是将PCM包含在建筑材料中,即将PCM与轻质骨料(PCMLWA)结合使用。PCM可以通过形状稳定的PCM、直接掺入和浸入和封装来添加到混凝土中。这种PCM化合物的制造技术将PCM引入轻质骨料(浮石、珍珠岩、膨胀页岩/粘土、膨胀板岩、膨胀珍珠岩、膨胀蛭石。)。这种技术与形状稳定方法相当,但有一些显著的区别。在这种情况下,支撑材料是轻骨料;相比之下,形状稳定的PCM使用粉末材料(细骨料),例如石墨粉或硅粉。真空浸渍和直接浸渍是用于获得PCMLWA复合材料的方法。在真空浸渍中,使用泵将空气从LWA的孔隙中去除,从而提高聚集体的吸收能力。梅蒙等人。据报道,使用真空浸渍的LWA的吸收能力为74%,而使用直接浸入的吸收能力为18%。然而,分析这个过程似乎复杂且耗时;这种技术通常被认为是不切实际的。获得这种PCM-LWA并被视为砂浆或混凝土混合比例的组成部分有一些基本因素,例如轻质骨料的类型及其吸收能力(孔隙率、孔径、骨料尺寸和表面积),液体PCM的温度和粘度),浸渍方法,涂层和支撑材料,以及表征和性能测试。许多研究人员提出了几种多孔聚集体作为PCM主体、不同的浸渍工艺以及各种涂层和支撑材料。据观察,孔隙度不是LWA的PCM吸收能力的唯一可测量参数。此外,孔隙和聚集体尺寸也会影响这一特性。尽管如此,Aguayo等人。考虑到小颗粒的表面吸附,并建议从LWA中去除小于150mm的颗粒,以防止PCM的表面吸附代替其吸收到LWA孔中。此外,研究人员提出了添加支撑材料和其他涂层(水泥浆、硅树脂涂料、沥青乳液、环氧树脂、石墨粉、硅灰)来缓和泄漏熔融PCM并使PCM的热和机械性能更好。

在与波特兰水泥的混合比例中,从LWA的孔隙中逐渐形成的PCM可以对水泥水化反应产生影响,从而影响混凝土的抗压强度。关于放置在PCM浸渍的多孔材料颗粒上的覆盖物,已发现其低热导率会导致封装内相变潜热的短暂性能。因此,出现了两种利用蓄热能力的研究方法:(a)确定应覆盖骨料的最佳厚度和面积,以减少混合过程中的损坏并改善热传递;(b)在盖子上使用较小的颗粒。卡尔维特等人。和王等人。观察到当石墨被掺入PCM时,加载和卸载热能时间的减少而不影响储存能量的能力。然而,对于粒径为5至10毫米的砂浆混合物,这些结果不能完全复制。其他作品,如Dumas等人、Joulin等人的作品。Sierra和Sierra报告了关于PCM材料

的热力学和热传递过程的研究。Sierra的工作展示了由硬脂酸丁酯和大豆蜡组成的有机PCM的差示量热分析,该有机PCM被真空浸渍在粉碎的浮石颗粒中。此外,还添加了石墨粉以提高导热性。这项工作的主要目的是评估使用Peltier电池进行100个温度变化的工作循环时,具有不同石墨粉百分比的样品中存储的热导率和潜热的影响。分析表明,有机PCM-LWA储存热能。一些研究已经进行了PCM-LWA的微观结构分析(SEM、DSC、TGA和FTIR)以及混凝土的热力学性能(热性能、导热性、抗压强度、收缩应变和冻融循环的影响)的分析,以及含有PCM的砂浆。无论在混凝土中混合PCM的方法如何,大多数研究都认为它会降低抗压性。在其他地方,据报道,当将素混凝土的封装技术与其他技术进行比较时,掺入微胶囊的混凝土的抗压强度降低可能归因于两个因素:微胶囊的内在强度与混凝土成分之间的显著差异,以及混合过程中微胶囊的损坏导致PCM泄漏。由于这些原因,具有坚固外壳的宏封装是首选。因此,可以推断需要更多的研究来获得具有有用的机械、热和储热性能的结构PCMLWA混凝土,以及了解它们对具有不同涂层的PCM-LWA的热和机械性能的影响和辅助材料。

九、结论

基于在当前工作中讨论和批判性审查的大量参考文献列表,关于建筑材料的宏观和微囊化方法,前者是将PCMs包含在建筑元素中的最可行方法,建议更多地关注生物-基于PCM。然而,需要更多的研究来处理这种PCM,并在微观和宏观层面确定它们的热物理和机械行为,以了解它们用更环保的生物基PCM替代石油基PCM的可行性。PCM与轻质骨料(PCMLWA混凝土)的出色结合为在混凝土中引入PCM带来了另一种有用的替代方案。然而,需要更多的研究来获得和理解具有有用的机械、热和蓄热性能的结构PCM-LWA混凝土,了解它们对具有不同涂层和支撑材料的PCM-LWA的影响。因此,本综述可能代表了一个宝贵的指标,即在获得PCM的技术和方法方面建立研究和开发机会,并有助于优化方法和新的封装技术,以实现最终产品的理想热和机械性能,从而实现成本效益高的应用。MPCM具有最高的热能存储容量。

参考文献:

- [1]Ventolà, L.; Vendrell, M.; Giraldez, P. Newly-designed traditional lime mortar with a phase change material as an additive. *Constr. Build. Mater.* 2013, 47, 1210 – 1216.
- [2]Sharifi, N.P.; Mahboub, K.C. Application of a PCM-

rich concrete overlay to control thermal induced curling stresses in con-crete pavements. *Constr. Build. Mater.* 2018, 183, 502 – 512.

[3]Dincer, I.; Rosen, M.A. Thermal energy storage. In *Systems and Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2002.

[4]Hadorn, J.C. Thermal Energy Storage for Solar and Low Energy Buildings; Universitat de Lleida: Lleida, Spain, 2005.

[5]Paksoy, H.O. Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies and Design; Kluwer Academic Publishers Group: New York, NY, USA, 2007.

[6]Mehling, H.; Cabeza, L.F. Heat and cold storage with PCM. In *An up to Date Introduction into Basics and Applications*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008.

[7]Hasnain, S. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: Heat storage materials and techniques. *Energy Convers. Manag.* 1998, 39, 1127 – 1138.

[8]Ibrahim, D.; Marc, A.R. Thermal Energy Storage; Wiley: New York, NY, USA, 2002.

[9]Regin, A.F.; Solanki, S.; Saini, J. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2008, 12, 2438 – 2458.

[10]Kuznik, F.; David, D.; Johannes, K.; Roux, J.J. A review on phase changematerials integrated in building walls, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15, 379 – 391.

[11]Özonur, Y.; Mazman, M.; Paksoy, H.Ö.; Evliya, H. Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material. *Int. J. Energy Res.* 2006, 30, 741 – 749.

[12]Hunger, M.; Entrop, A.G.; Mandilaras, I.; Brouwers, H.J.H.; Founti, M. The behavior of self-compacting concrete containing mi-cro-encapsulated phase change materials. *Cem. Concr. Compos.* 2009, 31, 731 – 743.

[13]Cui, H.; Tang, W.; Qin, Q.; Xing, F.; Liao, W.; Wen, H. Development of structural-functional integrated energy storage concrete with innovative macro-encapsulated PCM by hollow steel ball. *Appl. Energy* 2017, 185, 107 – 118.