

综述与专论

相变蓄冷材料研究进展

秦威南¹ 何 强^{2*} 祝 强¹ 朱 凯¹ 贺兰山¹ 江 川¹

(1. 国网浙江省电力有限公司金华供电公司, 金华 321000;

2. 全球能源互联网研究院有限公司, 北京 102209)

摘 要 相变蓄冷技术在能源平衡和资源节约等方面潜力巨大, 因此相变蓄冷材料的开发备受关注。介绍了相变蓄冷材料的作用机理、类型、特点及物性评价方法, 综述了相变蓄冷材料在纺织品、食品及农产品冷链、建筑、空调制冷等领域的应用, 指出了相变蓄冷材料及应用过程中存在的问题并展望了其未来发展方向。为扩大相变蓄冷技术的应用范围, 开发高性能、高稳定性、可循环使用的多级相变蓄冷材料将成为研发重点。

关键词 相变蓄冷材料, 分类, 评价方法, 应用领域

中图分类号 TK02

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2021)05-0001-06

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.001

Research progress on phase change cold storage material

Qin Weinan¹ He Qiang² Zhu Qiang¹ Zhu Kai¹ He Lanshan¹ Jiang Chuan¹

(1. Jinhua Power Supply Company, State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd., Jinhua 321000;

2. Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209)

Abstract Phase change cold storage technology possesses great potential in energy balance and resource conservation, so the development of the materials with phase change cold storage has become a very attractive topic. The mechanisms, types, characteristics, and property evaluation of phase change cold storage materials were introduced, and summarized the applications of phase change cold storage materials in the textiles, food and agricultural products cold chain, buildings, and air conditioning and refrigeration etc, pointed out the existent problems of the materials and in the application process. The development direction in the future was predicted. To expand the application range of the technology, exploiting the recycled multi-level phase change cold storage materials with perfect performance and good stability will become the research focus.

Key words phase change cold storage material, classification, evaluation method, application field

随着世界经济的快速发展, 能源问题变得越来越突出, 储能技术逐渐成为关注的焦点^[1-2]。能量存储方式主要有显热储能、化学储能以及相变储能等^[3-4]。利用材料相变进行潜热存储是一种最有潜力的储能方法, 而对应的蓄冷技术(相变蓄冷)成为研究热点。相变蓄冷技术是依靠物质的物理相变调控能量的转换和存储, 实现将冷能蓄存到相变介质中并在需要时平稳提取出来, 这样可以有效提供稳

定的能源需求^[5-6]。与显热蓄冷相比, 相变蓄冷技术提供了更高、更稳定的蓄冷能力, 在减少能源浪费, 提高能量利用率, 缓解能源供应压力以及降低成本和保护资源等方面具有重要作用^[7]。

根据化学结构相变蓄冷材料分为有机化合物、无机化合物以及复合材料^[8-9]。由于相变蓄冷材料种类繁多, 因此可以非常方便地进行开发和制备, 使得相变蓄冷技术在建筑、制冷、冷链运输、电力、食品

收稿日期: 2020-11-12; 修回日期: 2021-03-11

基金项目: 国网浙江省电力有限公司双创示范基地双创项目(B711JZ200007)

作者简介: 秦威南(1987-), 男, 工程师, 从事输电线路检修、试验、技术管理工作, E-mail: k_meetup@163.com。

通讯作者: 何强(1990-), 女, 工程师, 从事电工新材料研发与应用工作, E-mail: heqiang0927@163.com。

等领域得到广泛应用^[10-14]。

1 相变蓄冷材料的作用机理

一定条件下,物相有着统一的聚集状态和理化性质。常见的物质聚集状态主要有气相、液相和固相。然而,随着外界条件的变化,达到一定条件时物相也会发生变化,常见的相变形式主要有液-气变化、固-液变化和固-气变化 3 种类型^[15-16]。根据热力学定律,物质相变一定会发生能量的交换或转变。相变蓄冷就是通过某些方法先将能量施加给某种物质,以实现这种物质的物相变化,将冷量存储到这种物质内。当需要使用冷量时,在一定条件下调控这种介质进行逆向相变过程(即液-气、固-气、固-液)来释放物质冷量,实现冷量的应用。此外,还有某些材料可以进行固-固转变,进行潜热的吸收和释放。在相变蓄冷技术的开发和应用过程中,一般选用固相-液相的转化进行蓄冷。

2 相变蓄冷材料的分类

相变蓄冷材料可按照相变类型和组成进行分类^[13,17-19]。相变蓄冷材料按照相变形式分为固-固相、固-气相、液-气相、固-液相,前 3 种相变蓄冷材料体积变化明显,相变潜热小,难以实现大规模应用,固-液相变蓄冷材料实用性较好。按照化学组成,相变蓄冷材料分为有机、无机、复合相变蓄冷材料。复合相变蓄冷材料的制备方法主要有物理共混法、微胶囊法和化学合成法。物理共混法包括加热共熔法、多孔基吸附法和溶液共混法;微胶囊法包括化学方法、物理合成法及物理化学法;化学合成法包括交联法、接枝法和嵌段法^[20]。

2.1 有机相变蓄冷材料

有机相变蓄冷材料具有化学性质稳定、相变潜热高、无相分离和自成核等优点,但存在相变潜热逐渐降低和热导率低的缺点。有机相变蓄冷材料一般包括石蜡、脂肪酸、甘氨酸、蔗糖等,其中最常用的是单组分烷烃和石蜡。单组分烷烃是饱和正构烷烃,具有过冷小、不分离、腐蚀性小、化学性质稳定、固相形成性好等优点,其主要缺点是热导率及储能密度小,易燃性差。石蜡价格低廉,化学稳定性好,其性质接近饱和烷烃,分子式为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 。室温下, n (n 为 C 原子数量) <5 为气态, $5<n<15$ 为液态, $15<n$ 为固态。 n 的大小决定了石蜡的相变温度, n 增加,代表着相对分子质量和碳原子数量增

加,从而使相变潜热逐渐增加。在实际应用中,石蜡相变材料多以混和态形式存在,而不同烷烃混合在一起,因组分不同,相变温度不确定,因此可根据需求,配制不同组分不同含量的相变材料。非烷烃类相变蓄冷材料主要包括脂肪酸、多元醇和酯类,此类材料存在热导率低、毒性大等缺点,因此应用受到限制。为提高有机相变蓄冷材料的导热性,纳米金属、石墨粉、膨胀石墨和碳纤维被广泛用于强化传热。Zhao 等^[21]将正十四烷(TD)和十二醇(LA)进行混合,研制了冷链物流用二元有机相变蓄冷材料 TD-LA,相变温度为 4.3°C ,相变潜热为 247.1J/g ,热导率为 $0.2737\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。周孙希等^[22]开发了一种由正十四烷和正辛酸组成的二元有机相变蓄冷材料,低温共晶温度为 1.0°C ,相变潜热为 191.8J/g ,热导率为 $0.379\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

2.2 无机相变蓄冷材料

无机相变蓄冷材料一般包括结晶水合盐($\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaSO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、金属合金以及其他无机材料等。其中,结晶水合盐主要为无机化合物吸收水或者水蒸气后形成的带有结晶水的化合物,该材料在吸水和脱水过程中吸收和释放热量,结晶水和水蒸气处于一个动态平衡。结晶水合盐具有潜热值高、相变体积变化小、热导率高、快速贮存和释放能量、易获取、价格低廉、安全性高和毒性低等优点,但结晶水合盐对金属容器具有腐蚀性且存在相分离和过冷现象等缺点。

针对结晶水合盐具有腐蚀性的问题,可采用对贮存装置表面进行涂层的方法防止装置腐蚀,但是在使用过程中会增加成本。对于过冷和相分离现象,可采用加入成核剂和增稠剂的方法来改善结晶水合盐的性能。Xie 等^[23]采用加热混合法制备了 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 二元盐合物,相变温度为 25.04°C ,相变潜热为 198.6J/g 。Rao 等^[24]采用加热混合法制备了 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶水合盐,相变温度为 26.94°C ,相变潜热为 198.44J/g 。

2.3 复合相变蓄冷材料

复合相变蓄冷材料一般包括共晶混合相变蓄冷材料、泡沫金属相变蓄冷材料、聚合物相变蓄冷材料、纳米相变蓄冷材料和水合物相变蓄冷材料等。Fu 等^[25]使用正十四烷(Tet)作为核,聚苯乙烯(PS)和二氧化硅(SiO_2)作为壳,制备了 Tet@PS- SiO_2 纳米包覆复合相变蓄冷材料,相变潜热为 83.38J/

g。李玉洋等^[26]以正辛酸-癸酸为碱性液体,加入膨胀石墨,制备了用于医药制冷运输系统的复合相变蓄冷材料,相变温度为 0.9°C ,相变潜热为 112.7J/g 。周孙希等^[27]在癸酸和十六酸二元相变材料中加入膨胀石墨,制备了用于冷链物流的复合相变蓄冷材料,其相变温度为 2.7°C ,相变潜热为 193.9J/g ,热导率为 $1.416\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

3 相变蓄冷材料的物性评价方法

3.1 密度测试

密度是相变蓄冷材料的基本性能参数,在实际应用中需要重新测定材料密度。何骞^[28]对不同质量石蜡的密度进行测试,共测试3次,取平均值作为最终结果。测试结果表明,固体石蜡的密度大于液体石蜡的密度,采用该测试法误差较小。

3.2 体积膨胀系数测试

相变蓄冷材料相态改变时,体积膨胀系数是必须考虑的一个重要参数,体积膨胀系数越小越好。张晓雅^[29]通过熔化-固化体积计量法测试相变蓄冷材料凝固前后体积的变化并计算体积膨胀系数,从而判断该材料是否适用于容器封装。

3.3 比热容测试

比热容是相变蓄冷材料的一个重要物性参数,材料比热容越大,温度波动越小,因此材料的比热容越大越好。比热容一般采用差式扫描量热仪(DSC)测定,分为直接测量法和间接测量法,直接测量法误差较大,大多数情况采用间接测量法。唐娟^[18]采用差式扫描量热仪在同一条件下测量基线、标准物质和样品,并尝试通过DSC绘相图找共晶点的方法寻找共晶点,最终得出样品的共晶温度、相变潜热和比热容。

3.4 热循环稳定性测试

热循环稳定性测试是衡量相变蓄冷材料经济性和高效性的重要参数。如果材料在多次循环后出现相变潜热变化大、过冷等现象,说明材料热稳定性差,会直接导致成本增加以及影响使用效果。张伟^[30]通过热循环稳定性测试相变蓄冷材料的相变温度和相变潜热是否发生改变,以此验证材料的稳定性是否良好。

3.5 傅里叶变换红外光谱分析测试

复合相变蓄冷材料需要进行傅里叶变换红外光谱测试。Li等^[31]通过分析红外谱图判断相变材料与支撑材料之间是否发生反应,以及判断微胶囊相

变壳材是否发生聚合反应等。

3.6 扫描电子显微镜分析测试

利用扫描电子显微镜可以观察材料颗粒大小以及材料表面的形貌特征。但霞辉^[32]通过扫描电子显微镜测试观察到干凝胶的结构为密实型,物理交联的凝胶结构呈网状,化学交联的凝胶外层结构是膜状,从而判断出干凝胶需要在高温条件下破坏其结构后再回到凝胶状态,物理交联的凝胶为可逆过程,化学交联的凝胶为不可逆过程。

3.7 过冷度分析测试

李忠平^[33]通过自主研发的升降温测试系统,将盛有样品的圆形试管放于恒温实验箱内,通过程序降温-升温过程,记录相变蓄冷材料随时间变化的升降温曲线,从而分析材料的过冷度。

3.8 热重分析测试

热稳定性是影响相变蓄冷材料传热稳定性的重要因素。方玉堂等^[34]通过热重分析仪测试不同样品的热失重曲线以及对比样品的气化温度和分解温度,实验结果表明 SiO_2 的复合壳层对芯材有更好的保护作用。

4 相变蓄冷材料的应用

4.1 应用于纺织品领域

但霞辉^[32]以聚乙烯醇为主体材料,质量分数10%的硼砂溶液为交联剂,加入异丙醇和自来水制备了水凝胶型相变蓄冷材料。结果表明,某一配比下该材料起始融化温度可达 $-5\sim 14^{\circ}\text{C}$,相变潜热为 $260\sim 280\text{J/g}$,在特定无风环境下该材料可保冷5h且热循环稳定性较好,可重复使用。谢恬^[35]以石蜡为主要相变材料,与膨胀石墨复配,并以不同比例与正十六烷、正十八烷、正十二烷混合制备复合相变蓄冷材料。研究表明,膨胀石墨可提高复合相变蓄冷材料的相变温度以及改善石蜡的导热性能,可对降温服起到冷却作用。

Kazemi等^[36]采用一种简单方法将未经过微胶囊化的无机相变蓄冷材料用于纺织品,相变蓄冷材料与纺织品复合的材料在智能热绝缘材料方面具有很大的应用潜力。

Mondal^[37]综述了相变材料在纺织品中的应用、市场现状以及面临的挑战。为了提高织物的调温效果,Varnaitė-Žuravliova等^[38]将具有吸收、储存和释放热能作用的微胶囊相变材料与双层针织物结合,用于制备能够主动控制体温的智能材料。姬长

发等^[39]应用数值模拟方法研究了相变蓄冷材料包分布间隙分别为 2mm、4mm、6mm 的冷却服的热防护性能以及在湿热传递方面的特性。结果表明,间隙为 4mm 时,材料的湿热传递效果最佳。孙玲等^[40]系统总结了相变蓄冷材料在服装领域的应用,介绍了国内外相变蓄冷材料的应用现状以及存在的问题,指出未来调温服装将朝着分类明确、标准统一、环保健康及多功能一体的智能方向发展。

4.2 应用于食品及农产品冷链领域

Xu 等^[41]利用 *n*-辛酸-肉豆酸复合材料和山梨钾-水复合材料制备复合相变蓄冷材料,结合真空保温技术,设计了一种由不同相变蓄冷材料构成的多温保温箱。结果表明,多温保温箱是一种有效的冷链物流运输设备。朱冰清^[42]在浓度 0.4~0.8mol/L 的甘氨酸水溶液中加入 0.1mol/L 的丙三醇、质量分数为 0.1% 的苯甲酸钠防腐剂以及质量分数为 0.75%~0.81% 的 W-2 型高吸水树脂,再加入适量的水,制备了相变蓄冷剂。研究发现将甘氨酸浓度调节在合适范围内,可得到具有较低初始温度(-7.3~-0.5℃)和较高相变潜热(296.4~305.9J/g)的相变蓄冷剂。测试结果表明制备的相变蓄冷剂过冷度小,无相分离现象,可用于农产品冷链贮运保藏,72h 内保冷效果较好。Yang 等^[43]研究了泡沫金属复合相变材料的凝固行为,并评价了该复合相变材料在冷库中应用的经济性。结果表明复合相变材料具有一定的经济价值。徐笑锋等^[44]以质量分数 75.5% 的 $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水合盐为主要储能材料,加入质量分数 3% 硼砂、质量分数 1.25% 的聚丙烯酸钠、质量分数 16% 的氯化铵以及质量分数 4% 的 KCl,最后加入质量分数 0.25% 的去离子水制备相变蓄冷材料。结果表明,相变蓄冷材料的相变温度为 6.4℃,相变潜热为 141J/g,无过冷现象发生,经过多次热循环后,相变蓄冷材料仍可保持良好的热稳定性。Fioretti 等^[45]开发了一种使用相变蓄冷材料改善冷藏集装箱围护结构的新技术,将外部相变蓄冷材料层与隔热夹层板组合在一起,以减少和置换外部气候条件造成的热流相。通过一系列实验和数值设计对蓄冷技术进行研究和评价,结果表明相变蓄冷材料利用价值高。强秋秋^[46]通过步冷曲线法,首先筛选出低相变温度和高相变潜热的相变蓄冷材料基液 TH-3 和 TL-3,分别加入质量分数 1.5% 的羟甲基纤维素和质量分数 2% 的聚丙烯酸钠,得到稳定性较好的复合物,再利用石墨

烯和无机纳米粒子 TiO_2 对复合物进行改性,得到适用于冷链运输装备的纳米复合相变蓄冷材料 TH-36 和 TL-34。傅一波等^[47]以质量分数 5% 的甘露醇为主体材料,分别加入质量分数 3% 的羟甲基纤维素钠、质量分数 2% 的碳酸钠和水,制备出起始温度为 -4℃,相变潜热为 292.5J/g 的复合相变蓄冷剂。冻融测试结果表明,复合相变蓄冷剂无明显分离和过冷现象,潜热值高,稳定性好,能更好地应用于果蔬控温冷链系统。

4.3 应用于建筑领域

杜开明^[48]将癸酸和月桂酸复配制备出二元有机相变蓄冷材料,然后与膨胀珍珠岩和再生聚苯乙烯颗粒(预发泡聚苯乙烯颗粒和破碎聚苯乙烯颗粒)混合得到复合相变蓄冷材料,将该复合材料加入到保温板中,制备了调温和节能效果更优异的相变保温砂浆墙板。Wang 等^[49]提出了一种将吊顶板、微胶囊相变材料浆料储罐和蒸发冷却系统相结合的新型低能耗空调系统节能方案,并在多个城市对低能耗空调系统节能方案进行评估。通过建筑模拟程序分析空调系统的节能效果,结果表明在我国西北地区气候条件下,新型低能耗空调系统的节能潜力可达 80%,在东南地区气候条件下节能潜力可达 10%。张志顺等^[50]结合重庆地区气候特点,提出了一种太阳能结合相变材料新型储能技术方案,并用于建筑围护结构中进行节能改造。结果表明相变蓄冷空调系统在夏季制冷中的应用效果明显,具有较高的经济价值。

4.4 应用于空调制冷领域

马冰奇^[51]通过实验筛选出适宜的有机复合相变蓄冷材料 SSW-4,并用纳米 TiO_2 对其进行改性,制备出热稳定性较好的纳米复合相变蓄冷材料。结果表明,该材料热导率明显提高,即使经过多次冻融循环,相变温度和相变潜热几乎没有发生变化。李天阳^[52]通过建立相变蓄冷材料换热管的物理和数学模型,筛选出 3 种相变温度不同的相变蓄冷材料,制备了组合式相变蓄冷器,并通过软件模拟研究了蓄冷器的相变蓄冷过程,分析不同相变蓄冷介质在组合式相变蓄冷器内的温度分布和出口温度等。这种组合式相变蓄冷器的强化换热方法提高了相变蓄冷材料换热管的蓄冷量,为设计和优化蓄冷器、蓄冷空调,扩大空调蓄冷技术的应用提供了有利的参考依据。

5 存在的问题

目前相变蓄冷材料主要存在以下问题:(1)相变蓄冷材料的老化问题。在循环使用的过程中,由于相变蓄冷材料需要反复进行能量的传递,导致材料老化和热物理性质退化;此外长周期的使用会导致材料蓄冷效果下降。(2)某些专用相变蓄冷材料,特别是复合相变蓄冷材料价格较高,实用性较差,迫切需要低成本的替代材料。(3)相变蓄冷材料的储能密度相对较低,材料用量较大,与之对应的配套设备的体积较大,给实际应用带来诸多不便。(4)需要进一步改善相变蓄冷材料冷量释放过程的精准控制,如过冷现象会导致保温材料和蓄冷材料存储等附属设备出现结霜以及脆性增加,带来安全隐患。

6 结语与展望

随着经济和社会的发展,人民的生活水平和消费水平在不断提高,制备高性能可循环使用的相变蓄冷材料,解决蓄冷技术应用中的资源和能源问题成为研究重点。综合考虑相变蓄冷材料的效率、成本、环境影响、安全性以及可用空间等因素对蓄冷系统性能的影响,未来应做好以下工作:(1)重点研究相变蓄冷复合材料,深入探讨高性能复合相变材料的复合机理;(2)开发具有宽泛可控相变能力的多级相变蓄冷材料,满足多温度段的调整需求,实现相变蓄冷过程中的联级调控;(3)建立与实际相变蓄冷材料相吻合的理论模型和完善的材料评价体系,形成模拟筛选、实时评价、推广应用的研究模式,提高材料开发效率;(4)开发高稳定性相变蓄冷材料,减少冷量储藏和释放的波动,延长材料的使用寿命。一方面要从材料的理化性质入手,不断优化材料结构并探索材料的保护措施;另一方面需要建立合理的相变过程控制程序,延长相变蓄冷材料的使用寿命。

参考文献

- [1] Veerakumar C, Sreekumar A. Phase change material based cold thermal energy storage; materials, techniques and applications—a review[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2016, 67: 271-289.
- [2] Zayed M E, Zhao J, Elsheikh A H, et al. Applications of cascaded phase change materials in solar water collector storage tanks: a review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 199: 24-49.
- [3] Khare S, Dell'Amico M, Knight C, et al. Selection of materials for high temperature sensible energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 115: 114-122.
- [4] Zhang Y, Umair M M, Zhang S, et al. Phase change materials for electron-triggered energy conversion and storage: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 22218-22228.
- [5] Joybari M M, Haghighat F, Moffat J, et al. Heat and cold storage using phase change materials in domestic refrigeration systems: the state-of-the-art review[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 106: 111-124.
- [6] Zeyghami M, Goswami D Y, Stefanakos E. A review of clear sky radiative cooling developments and applications in renewable power systems and passive building cooling[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 178: 115-128.
- [7] Chen B, Kuznik F, Horgnies M, et al. Physicochemical properties of ettringite/meta-ettringite for thermal energy storage: review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 193: 320-334.
- [8] Chandel S S, Agarwal T. Review of current state of research on energy storage, toxicity, health hazards and commercialization of phase changing materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 581-596.
- [9] Faraj K, Khaled M, Faraj J, et al. Phase change material thermal energy storage systems for cooling applications in buildings: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109579.
- [10] 王会, 刘忠宝, 陈向峰. 相变蓄冷材料在冰箱上应用的研究[J]. *制冷*, 2014(3): 26-29.
- [11] Li S, Liu Z, Wang X. A comprehensive review on positive cold energy storage technologies and applications in air conditioning with phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2019, 255: 113667.
- [12] Cheng C, Wang F, Tian Y, et al. Review and prospects of hydrate cold storage technology[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 117: 109492.
- [13] Zhao Y, Zhang X, Xu X, et al. Research progress of phase change cold storage materials used in cold chain transportation and their different cold storage packaging structures[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 319: 114360.
- [14] Veerakumar C, Sreekumar A. Thermo-physical investigation and experimental discharge characteristics of lauryl alcohol as a potential phase change material for thermal management in buildings[J]. *Renewable Energy*, 2020, 148: 492-503.
- [15] Du K, Calautit 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.
- [16] 黄雪, 崔英德, 尹国强, 等. 相变蓄冷材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(1): 19-22; 30.
- [17] 吕岩. 常规工况空调有机相变蓄冷材料研究[D]. 天津: 天津大

- 学, 2017.
- [18] 唐娟. 新型低温相变蓄冷材料的热物性及应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [19] 刘家庆. 蓄冷式冷藏车用蓄冷材料的研制及其热性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2014.
- [20] Chen Y, Liu Y, Wang Z. Preparation and characteristics of microencapsulated lauric acid as composite thermal energy storage materials[J]. *Materials Science-Medziagotyra*, 2020, 26: 1.
- [21] Zhao Y, Zhang X, Xu X, et al. Development of composite phase change cold storage material and its application in vaccine cold storage equipment[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 30: 101455.
- [22] 周孙希, 章学来, 刘升. 十四烷-正辛酸有机复合相变材料的制备和性能[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(4): 692-697.
- [23] Xie N, Luo J, Li Z P, et al. Salt hydrate/expanded vermiculite composite as a formstable phase change material for building energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 189: 33-42.
- [24] Rao Z H, Xu T T, Liu C Z, et al. Experimental study on thermal properties and thermal performance of eutectic hydrated salts/expanded perlite form stable phase change materials for passive solar energy utilization[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 188: 6-17.
- [25] Fu W, Liang X, Xie H, et al. Thermophysical properties of n-tetradecane @ polystyrene-silica composite nanoencapsulated phase change material slurry for cold energy storage[J]. *Energy and Buildings*, 2017, 136: 26-32.
- [26] 李玉洋, 章学来, Munyalo Jotham Muthoka, 等. 正辛酸-癸酸/膨胀石墨低温复合相变材料的制备及热物性研究[J]. *化学新型材料*, 2019, 47(8): 39-43.
- [27] 周孙希, 章学来, 刘升, 等. 癸酸-棕榈酸/膨胀石墨低温复合相变材料的制备与性能[J]. *化工学报*, 2019, 70(1): 290-297.
- [28] 何骞. 基于相变材料的个体冷却服及其降温性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2018.
- [29] 张晓雅. 冰箱蓄冷相变材料的制备及提高冰箱性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2020.
- [30] 张伟. 冰箱冷藏工况下新型复合相变蓄冷材料的制备及热性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [31] Li Z, Huang Z, Xie N, et al. Preparation of Al_2O_3 -coated expanded graphite with enhanced hydrophilicity and oxidation resistance[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 16256-16264.
- [32] 但霞辉. 降温服中相变蓄冷材料的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [33] 李忠平. 膨胀石墨/共晶盐复合相变蓄冷材料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [34] 方玉堂, 谢鸿洲, 梁向晖, 等. 聚苯乙烯-二氧化硅@十四烷复合纳米相变胶囊的表征及其乳液性能[J]. *化工学报*, 2015, 66(2): 800-805.
- [35] 谢恬. 降温服复合相变材料优选及其热性能实验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- [36] Kazemi Z, Mortazavi S M. A new method of application of hydrated salts on textiles to achieve thermoregulating properties[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 589: 56-62.
- [37] Mondal S. Phase change materials for smart textiles-an overview[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, 28: 1536-1550.
- [38] Varnaitė-Žuravliova S, Stygienė L, Krauledas S, et al. The dependance of effectiveness of incorporated microencapsulated phase change materials on different structures of knitted fabrics[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16: 1125-1133.
- [39] 姬长发, 许多, 李美晨, 等. 相变蓄冷材料包间隙对冷却服热湿传递特性的影响[J]. *煤矿安全*, 2020, 51(8): 239-244.
- [40] 孙玲, 卢业虎. 新型调温材料在服装中的应用[J]. *现代纺织技术*, 2019, 27(4): 38-43.
- [41] Xu X, Zhang X. Simulation and experimental investigation of a multi-temperature insulation box with phase change materials for cold storage[J]. *Journal of Food Engineering*, 2021, 292: 110286.
- [42] 朱冰清. 农产品冷链专用相变蓄冷剂研制与初步应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [43] Yang X, Ba Q, Zhang Q, et al. Thermal and economic analysis of charging and discharging characteristics of composite phase change materials for cold storage[J]. *Applied Energy*, 2018, 225: 585-599.
- [44] 徐笑锋, 章学来, 李玉洋, 等. 十水硫酸钠低温相变材料的制备及稳定性[J]. *化学工程*, 2018, 46(10): 11-15; 25.
- [45] Fioretti R, Principi P, Copertaro B. A refrigerated container envelope with a PCM (Phase Change Material) layer: experimental and theoretical investigation in a representative town in central Italy[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 122: 131-141.
- [46] 强秋秋. 冷链运输装备用纳米复合相变材料制备及其换热特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2020.
- [47] 傅一波, 王冬梅, 朱宏. 果蔬保温包装中蓄冷剂的实验研究[J]. *包装工程*, 2016, 37(21): 23-27.
- [48] 杜开明. 相变型保温墙体材料的制备及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [49] Wang X, Niu J, Paassen A H C. Raising evaporative cooling potentials using combined cooled ceiling and MPCM slurry storage[J]. *Energy and Buildings*, 2008, 40: 1691-1698.
- [50] 张志顺, 吴语欣. 基于太阳能结合相变储能技术在建筑围护结构节能改造中的实践运用[J]. *建筑技术*, 2015, 46(S1): 156-158.
- [51] 马冰奇. 常规空调工况纳米复合蓄冷介质分散稳定性及热物性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2016.
- [52] 李天阳. 空调蓄冷器相变蓄冷过程的强化传热研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2016.