

# 硅基锂离子电池负极材料的容量衰减及改进研究

戴剑锋<sup>2</sup> 朱晓军<sup>2</sup> 刘骥飞<sup>1</sup> 李维学<sup>2</sup> 王 青<sup>2</sup> 贾钰泽<sup>3</sup>

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;

3. 国家镍钴新材料工程技术研究中心, 兰州 730010)

**摘 要** 硅材料的比容量( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , 3590mAh/g)是已商用化的石墨负极( $\text{LiC}_6$ , 372mAh/g)的 10 倍, 硅负极的商业化可有效提高单体电芯的容量, 已成为当前研究热点。然而, 由于硅负极材料在充放电循环时存在 400% 的体积膨胀, 容易导致电极材料粉化开裂而从集流体上剥落, 使得活性物质与活性物质、集流体之间失去电接触, 同时不断形成新的固体电解质相界面膜(SEI 膜), 最终导致电化学性能的恶化。本研究从硅负极材料的储锂机理出发, 提出硅负极材料锂化/脱锂化产生的体积膨胀效应导致的粉化开裂和 SEI 膜不稳定问题的最新调控方法和研究方向, 为硅负极材料的研究应用提供支持。

**关键词** 锂离子电池, 负极材料, 体积膨胀, SEI 膜

## Improvement of capacity fading of Si-based cathode for lithium-ion battery

Dai Jianfeng<sup>2</sup> Zhu Xiaojun<sup>2</sup> Liu Jifei<sup>1</sup> Li Weixue<sup>2</sup> Wang Qing<sup>2</sup> Jia Yuze<sup>3</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;

2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Provincial and Ministerial Co-construction, Lanzhou 730050;

3. National Nickel and Cobalt Advanced Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730010)

**Abstract** Silicon has gained a huge attention in the last decade, because it has a theoretical capacity (3590mAh·g<sup>-1</sup> for  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  phase) of ~10 times higher than that of representative graphite (372mAh·g<sup>-1</sup> for  $\text{LiC}_6$ ), which attribute to improve the single cell capacity heavily. However, it suffers from fast capacity fading of electrode, loss of contact with the current collector, and loss of active material contact due to continuous volume expansion and contraction of up to 400% during cycling. The mechanism of lithium storage on the issue that the latest technologies and the research progress of large volume effect during alloying/dealloying with lithium led to electrode pulverization cracking and unstable solid electrolyte interface (SEI) layer were discussed, which can provide research support for the applying of silicon cathode materials.

**Key words** lithium-ion battery, cathode material, volume expansion, solid electrolyte interface film

目前, 研究者已提出和开发了多种储能技术来满足来自不同领域、不同需求的能源调控和应用<sup>[1]</sup>。全球储能技术主要涵盖化学储能(如钠硫电池、全钒液流电池、铅酸电池、锂离子电池)、电磁储能和相变储能等, 面对每况愈下的环境问题、能源危机和便携式通讯互联难题, 锂离子电池(LIB)储能技术无疑都起到了革命性的推动作用, 也是目前储能产品开发中最可行的技术路线<sup>[2-3]</sup>。节能、低碳已成为全球产业发展的方向, 纯电动汽车发展也愈发势不可挡, LIB 的能量密度正在以每年 7%~10% 的速

率提升。根据《节能与新能源汽车技术路线图》, 2020 年纯电动汽车动力电池的能量密度目标为 350Wh/kg, 这将驱使动力电池向更高能量密度的方向发展<sup>[4]</sup>。

现阶段应用最广泛的石墨类负极材料容量已由  $\text{Lim}^{[5]}$  提升至 360mAh/g, 接近 372mAh/g 的理论克容量<sup>[6]</sup>。尽管石墨负极的首次库伦效率始终高于 90%, 但其相对较低的比容量、固体电解质界面膜(SEI)不稳定, 易发生  $\text{Li}^+$  与有机溶剂共同嵌入石墨层, 导致石墨剥离与粉化、锂的嵌入带有较强的方向

基金项目: 国家自然科学基金(11664023)

作者简介: 戴剑锋(1963-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为纳米材料。

性等问题,成为了其在高能量密度领域的发展瓶颈<sup>[7]</sup>。基于对更高质量和体积比容量、相对于正极材料的较低电位、优异的循环耐久性,且对环境无毒无害等特性的理想负极材料要求<sup>[8-9]</sup>,凭借10倍于石墨比容量的超高能量密度、较低的脱/嵌锂电位(0.4V vs Li/Li<sup>+</sup>)和丰富的资源储量的优势,硅(Si)已经成为一种极具应用前景的负极材料。Si与Li发生锂化反应的研究始于20世纪70年代,如Lai<sup>[10]</sup>首次使用锂硅(Li-Si)合金来替代金属Li,将其应用在Li<sub>x</sub>Si/FeS<sub>2</sub>高温熔盐锂电池中,该电池的使用温度在400~450℃之间,电解质是LiCl-KCl的混合熔盐。直到1995年,Wilson<sup>[11]</sup>才将Si/C复合材料应用在室温LIB,但容量衰减现象十分严重。目前,Si基材料正向着与当前电池体系相容性较高的中容量和满足电动汽车体系的高容量这两个方向发展,但其面临的重大难题都在于Si体积膨胀带来的长效循环稳定性差和压实反弹。

## 1 Si 负极材料的储锂机理

由于Si不具有石墨材料的层状结构,因此充放电是通过与Li<sup>+</sup>的合金/去合金化进行的。Si在室温和高温下完全锂化后形成的Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>和Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>分别具有3579mAh/g和4200mAh/g的理论比容量<sup>[12-13]</sup>,甚至要比金属Li负极的容量(3860mAh/g)还要高。然而,Si负极材料尚未大规模商用,主要瓶颈在于Si特殊的脱/嵌锂相变过程导致锂化循环产生300%~400%的巨大体积效应<sup>[14]</sup>。

图1(a)为硅在室温和450℃下的锂化/去锂化曲线<sup>[15]</sup>,以及硅的典型充放电电压曲线<sup>[12]</sup>。如图1(a)所示,在高温(450℃)熔盐电池中,恒流放电时Li-Si合金化对应出现多个电压平台。而在室温下,Obrvac等<sup>[12]</sup>认为,Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>是能够实现嵌锂深度最高的晶态合金。图1(a)室温下Si的电压平台并不明显,首次放电仅在0.1V呈现出一个较长的电压平台,在图1(b)<sup>[12]</sup>中对应于区域I,是晶态Si向非晶态的锂硅(Li<sub>x</sub>Si)合金转变过程;图1(a)中当放电截止电压低于50mV时会产生晶态Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>,对应图1(b)的区域II。去锂化过程[图1(b)III]是晶态Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>向非晶态Si转变;图1(b)IV过程对应非晶态Si锂化后向非晶态Li<sub>x</sub>Si的转变,即首次放电充电后晶态Si转变为非晶态Si,并在后续循环中一直保持非晶态。Hatchard等<sup>[16]</sup>通过原位X射线衍射(XRD)在研究非晶态Si薄膜的嵌锂过程中,证实了在充分放电后会形成晶态Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>合金。Lim-

thongkul等<sup>[17]</sup>研究认为,电化学嵌锂实际上是晶态Si与非晶亚稳态Li<sub>x</sub>Si共存且不断建立与打破平衡的过程,其相变情况不能只从热力学角度分析,还应综合考虑电子和离子动力学因素,并将此过程称为“电化学驱动固态非晶化过程”。

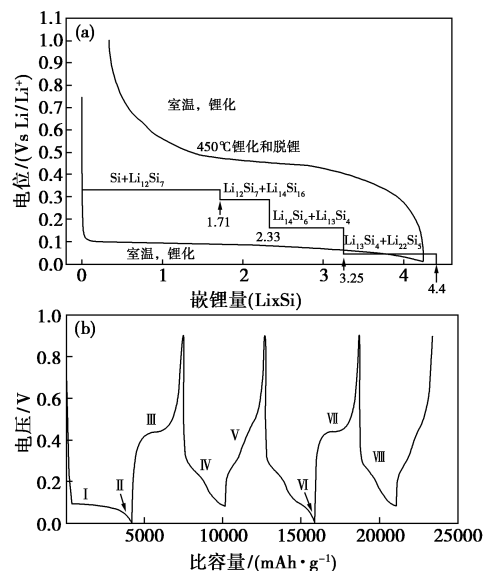


图1 硅的平衡相图

[(a)硅在室温和450℃下的锂化/去锂化曲线图;

(b)硅的典型充放电电压曲线图]

## 2 Si 负极材料面临的主要问题

Obrvac等<sup>[12]</sup>归纳了单个Si颗粒循环过程的微观结构变化,详见图2。如图2(a)所示,i首次放电(嵌锂)时由于Li<sup>+</sup>扩散是从Si粒子表面进行的,形成嵌锂非晶态Si包覆未嵌锂晶态Si两相共存的核壳结构ii,若每个循环中嵌入和脱嵌Li<sup>+</sup>量保持一致,整个电极循环过程会在ii和iii之间循环。这种限制放电深度的方式虽能够保持电极材料具有良好的可逆循环性,但局限了Si电极材料高比容量特性的发挥。由图2(b)可见,iv在减小放电截止电压时,每次放电都会有更多的Li<sup>+</sup>扩散至内核晶态Si(v),最终导致整颗晶态Si粒子全部变为嵌锂态vi,这一过程相比于单质Si体积变大约300%,成为电极材料可逆性变差的主要原因。Si在电化学储Li时引起的膨胀/收缩应力变化导致电极材料粉化开裂、从电极剥落和具备优良的Li<sup>+</sup>传输和电子绝缘功能的SEI膜不稳定问题,极大地限制了电化学可逆反应的进行<sup>[18]</sup>。锂化过程破坏的SEI膜会使电极材料表面有机电解液在热力学作用下促使新SEI膜的构筑,如此不断破坏又重新构筑稳定的恶性循环最终导致电池循环可逆容量急剧衰减<sup>[19]</sup>。

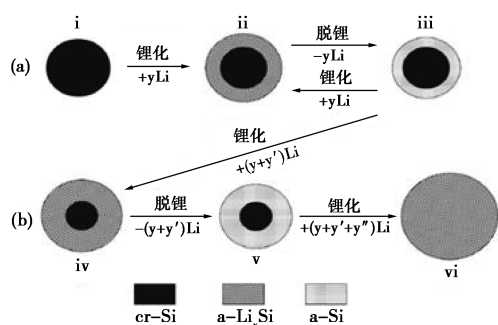


图 2 单个 Si 粒子在电化学循环过程中的微观结构变化示意图

### 3 Si 负极材料的新型改性研究进展

为解决 Si 负极材料电化学循环体积效应对材料结构破坏等诸多问题,研究者在 Si 负极材料微观结构优化构筑方面,主要通过构筑硅纳米线、纳米薄膜和介孔硅增强材料结构稳定性;在电极制备方面,主要通过电解液添加剂和粘结剂提升 SEI 膜的溶损稳定性。

#### 3.1 一维结构的 Si 负极材料优化

碳包覆一维材料提升电极循环可逆性的成功在于其在材料中不仅起到增强极化和改善电导作用,而且针对电化学循环过程产生巨大体积效应的材料而言,由碳材料构建出的缓冲矩阵能够补偿材料膨胀。其中, Lee 等<sup>[20]</sup>制备出 Si/C 芯壳结构的一维纳米纤维,通过原位-扫描电镜清楚的观察到锂化后 Si 纳米颗粒体积较未锂化前的明显增大,首次库伦效率较纯碳纤维的 53.9% 提高至 61.6%, 50 次循环后可逆容量保持在 596mAh/g, 容量较低的原因在于掺入 Si 的质量分数较小。

Liu 等<sup>[21]</sup>利用选择性腐蚀工艺制备出具有中空结构的 Si 纳米纤维,纤维外表面均匀包覆约 5nm 厚的  $\text{SiO}_x$  涂层。研究发现, 200 周期后 Si-void@ $\text{SiO}_x$  纳米纤维能保持 2197mAh/g 的比容量,相比于 Si 纳米线的较低容量,这种中空结构为锂化循环过程 Si 的体积膨胀提供了空间,抑制了电极材料的粉化剥落。与多数研究选用具有强腐蚀性的 HF 酸处理  $\text{SiO}_x$  以获得中空结构,给材料的研究和实用带来一定危险性相比, Zhang 等<sup>[22]</sup>报道了一种用  $\text{CaCO}_3$  代替  $\text{SiO}_2$  作为被腐蚀层,以稀 HCl 代替强腐蚀性的 HF 酸,制备出类似蛋黄的中空芯壳结构 C@void@Si (CVS)。实验发现, 250mA/g 电流密度循环 200 次后保持 1100mAh/g 的可逆容量,且倍率特性良好。

#### 3.2 二维结构的 Si 负极材料研究

自石墨烯发现以来,二维结构的材料因具有大的比表面积和优良的力学性能等固有属性,在储能领域得到研究者广泛关注。Chang 等<sup>[23]</sup>报道了一种独特层状结构的 Si 还原氧化石墨烯复合材料,经锂化后结构变化如图 3 所示,由图可见每一个独立的纳米 Si 颗粒由网状石墨烯连接,从而提供了极高的电子导电率;图中圆形区域会在纳米 Si 颗粒脱/嵌锂时发生畸变,而虚线区域会在范德华力作用下重建 2D 石墨烯结构使其保持良好的机械稳定性,从而抑制 Si 颗粒的体积膨胀<sup>[24]</sup>。

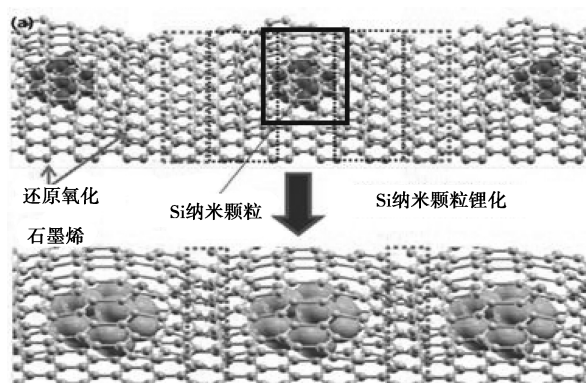


图 3 层状 Si/RGO 负极材料锂化前后的结构变化示意图

Chen 等<sup>[25]</sup>合成了一种类似三明治结构的 RGO 复合 Si 碳纳米纤维材料,可以有效抑制 Si 从电极表面剥落,改善了电极结构的稳定性,在 0.1A/g 的电流密度下循环 130 次后容量保持在 1055.1mAh/g,超大电流密度 5A/g 放电时容量仍可达到 358.2mAh/g。Wang 等<sup>[26]</sup>用磁控溅射在石英基底上制备了 Ti/Si 纳米薄膜负极材料,发现相比于单一纯相的 Si 纳米薄膜,在电化学反应中的材料有更大的裂纹,改性的 Ti/Si 纳米薄膜裂纹尺度较小。理论计算结果证实了薄膜开裂尺寸在 0.7~2.8 $\mu\text{m}$  之间,该薄膜材料在达到上述临界开裂尺寸后,再继续嵌锂也基本不会产生新的粉化开裂,这个极具意义的结果为今后的 Si 基材料在二维结构的临界尺寸构筑方面提供了借鉴。

不论是通过石墨烯构建还是利用溅射沉积制备的二维结构材料。虽然它们在电化学性能方面有显著提升,但存在成本高昂不利于实现商用化的问题。Zhao 等<sup>[27]</sup>利用  $\text{Li}_x\text{Si}$  合金脱锂工艺合成了一种具有层状结构的无定形 Si 负极材料。该材料较晶体 Si 材料的循环可逆性得到有利改善, 0.2C 循环 50 次后容量保持在 2000mAh/g 以上。对体积膨胀测

量发现,晶体 Si 材料在完全充电状态下体积膨胀高达 241%,而层状无定形 Si 材料的膨胀仅有 135%。

### 3.3 多孔结构的 Si 负极材料研究

互联的多孔网络结构为离子和电子提供了高效的传输通道,关键在于能够开发出制备可控孔隙率的低成本纳米加工技术,探索优化最佳多孔结构在 Si 负极材料的电化学性能提升方面的积极影响。

在多孔材料的比表面积影响电化学性能的研究方面, Li 等<sup>[28]</sup>采取低含量(5.8%)碳包覆封闭多孔 Si 负极材料外部孔洞,以此降低外部表面积来提升材料的首次库伦效率,使材料表面积从 235.6 m<sup>2</sup>/g 降低至 32.4 m<sup>2</sup>/g。同时保证多孔 Si 材料的内部空隙不被填充,以适应循环过程中的体积膨胀。材料的首次库伦效率达到 87.5%,远高于之前报道首次库伦效率通常在 50%~70%的范围<sup>[29]</sup>。合理地孔隙结构设计使无定形碳包覆层中不可逆的 Li<sup>+</sup>数量最小化,而内部孔隙为循环过程的体积膨胀提供了空间。Wu 等<sup>[30]</sup>利用镁热还原得到类似蜂巢结构的 3D 多孔结构纳米 Si。在 1C(2A/g)倍率循环 800 次后,仍保持 1058mAh/g 的容量,容量保持率达到 91%,而对比实验 0D 纳米 Si 中空球循环 800 次后容量保持率仅为 50%。

然而,在大规模商用 Si 负极材料中,能够精确、成本低廉地构筑多孔结构仍十分具有挑战性。Zong 等<sup>[31]</sup>直接利用纯度为 99%、价格大约在 \$1/kg 的冶金 Si 源作为原材料,采用优化的球磨等工艺制备出孔隙率为 17%~70%,精确、连续可控的多孔 Si/石墨烯复合材料。该方法的关键在于球磨后通过改变去离子水加入量控制 SiO<sub>x</sub> 中氧含量。实验发现,1C 循环 1000 次后可逆容量达到 1250mAh/g。

## 4 结语

LIB 中 Si 负极包括多孔结构、纳米纤维、纳米薄膜等在内的多种结构设计,都是针对 Si 负极材料在脱嵌锂时产生的体积效应,以及通过调节电解液特性和化学改性来稳定 SEI 膜结构而设计的复合体系,其目的在于能够发挥 Si 负极材料高比容特性的同时,增加循环耐久性,这为 Si 负极材料在 LIB 储能研究领域的应用解决一项技术难题。众所周知,在能够大幅提高电池容量的材料里,相比于锂硫、锂空电池, Si 负极 LIB 是最接近实用、产业化的,但是如何在追求纳米化性能与电池工业对材料

的一般微米级的要求方面达到平衡,仍是比较有挑战性的工作。

## 参考文献

- [1] Jing S L, Jiang H, Hu Y J, et al. Face-to-face contact and open-void coinvolved Si/C nanohybrids lithium-ion battery anodes with extremely long cycle life[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(33): 5395-5401.
- [2] Goodenough J B, Park K S. The li-ion rechargeable battery: a perspective[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [3] 戴剑锋, 刘骥飞, 付比, 等. LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正极材料中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的危害及脱除[J]. *兰州理工大学学报*, 2016, 42(4): 169-172.
- [4] Xie X Q, Wang S J, Kretschmer K, et al. Two-dimensional layered compound based anode materials for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 499: 17-32.
- [5] Lim S, Kim J H, Yamada Y, et al. Improvement of rate capability by graphite foam anode for Li secondary batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 355: 164-170.
- [6] 畅波, 李亚娥, 康利涛, 等. 核壳结构 Si/C 复合负极材料的制备与储锂性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2): 79-82.
- [7] 王磊, 胡鹏飞, 乔永民, 等. 大米淀粉硬碳负极材料的制备及其电化学性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(1): 229-232.
- [8] 田华玲, 栗智. 兰炭基活性炭材料的制备及其电化学性能[J]. *兰州理工大学学报*, 2015, 41(5): 28-31.
- [9] 朱彦荣, 刘思远, 诸荣孙, 等. 锂离子电池 MLi<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>14</sub> (M=2Na, Sr, Ba) 负极材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2): 35-38.
- [10] Lai S C. Solid lithium-silicon electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 1976, 123(8): 1196-1197.
- [11] Wilson A M, Wayb M, Dahn J R, et al. Nanodispersed silicon in pregraphitic carbons[J]. *J App Phys*, 1995, 77(6): 2363-2369.
- [12] Obrovac M N, Krause L J. Reversible cycling of crystalline silicon powder batteries and energy storage[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(2): A103-A108.
- [13] Pan L, Wang H B, Gao D C, et al. Facile synthesis of yolk-shell structured Si-C nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(44): 5878-5880.
- [14] He Y, Yu X Q, Li G, et al. Shape evolution of patterned amorphous and polycrystalline silicon microarray thin film electrodes caused by lithium insertion and extraction[J]. *J Power Sources*, 2012, 216(11): 131-138.
- [15] Huggins R A. Lithium alloy negative electrodes[J]. *J Power Sources*, 1999, 81-82(1-2): 13-19.
- [16] Hatchard T, Dahn J R. In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon[J]. *J Elec-*

- trochem Soc, 2004, 151(6): A838-A842.
- [17] Limthongkul P, Jang Y I, Duddy N J, et al. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage[J]. *Acta Mater*, 2003, 1(4): 1103-1113.
- [18] Zhang H W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(1): 13-24.
- [19] David L, Bhandavat R, Barrera U, et al. Silicon oxycarbide glass-graphene composite paper electrode for long-cycle lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 10998.
- [20] Lee B S, Son S B, Park K M, et al. Fabrication of Si core/C shell nanofibers and their electrochemical performances as a lithium-ion battery anode[J]. *J Power Sources*, 2012, 206(2): 267-273.
- [21] Liu Q, Cui Z, Zou R J, et al. Surface coating constraint induced anisotropic swelling of silicon in Si-void@SiO<sub>x</sub> nanowire anode for lithium-ion batteries [J]. *Small*, 2017, 13 ( 13 ): 1603754.
- [22] Zhang L, Rajagopalan R, Guo H P, et al. A green and facile way to prepare granadilla-like Silicon-based anode materials for li-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26 ( 3 ): 440-446.
- [23] Chang J B, Huang X K, Zhou G H, et al. Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode[J]. *Adv Mate*, 2014, 26 ( 5 ): 758-764.
- [24] Lee J K, Smith K B, Hayner C M, et al. Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(15): 2025-2027.
- [25] Chen Y L, Hua Y, Shen Z, et al. Sandwich structure of graphene-protected silicon/carbon nanofibers for lithium-ion battery anodes[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 210: 53-60.
- [26] Wang Y H, He Y, Xiao R J, et al. Investigation of crack patterns and cyclic performance of Ti-Si nanocomposite thin film anodes for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2012, 202(1): 236-245.
- [27] Zhao L Y, Dvorak D J, Obrovac M N. Layered amorphous silicon as negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 332: 290-298.
- [28] Li B, Xiao Z J, Zai J T, et al. A candidate strategy to achieve high initial coulombic efficiency and long cycle life of Si anode materials: exterior carbon coating on porous Si microparticles [J]. *Mater Today Energy*, 2017, 5: 299-304.
- [29] Zhao J, Lu Z D, Wang H T, et al. Artificial solid electrolyte interphase-protected Li<sub>x</sub>Si nanoparticles: an efficient and stable prelithiation reagent for lithium-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(26): 8372-8375.
- [30] Wu H, Du N, Shi X X, et al. Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life[J]. *J Power Sources*, 2016, 331: 76-81.
- [31] Zong L Q, Yan J, Liu C, et al. Precise perforation and scalable production of Si particles from low-grade sources for high-performance lithium ion battery anodes[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(11): 7210-7215.
- 收稿日期: 2018-05-15  
修稿日期: 2018-06-22

=====

(上接第 221 页)

- [7] Efimova A, Pinnau S, Mischke M, et al. Development of salt hydrate eutectics as latent heat storage for air conditioning and cooling[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 575: 276-278.
- [8] Meng Q, Hu J. A poly(ethylene glycol)-based smart phase change material[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92(10): 1260-1268.
- [9] Mo S P, Zhu K D, Yin T, et al. Phase change characteristics of ethylene glycol solution-based nanofluids for subzero thermal energy storage[J]. *International Journal of Energy Research*, 2017, 41(1): 81-91.
- [10] Eman-Bellah S M, Ghazy M R A. Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system[J]. *Solar Energy*, 2007, 81: 839-845.
- [11] Karaipekli A, Sari A, Kaygusuz K, et al. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications[J]. *Renewable Energy*, 2007, 32(13): 2201-2210.
- [12] Oró E, Barreneche C, Farid M M, et al. Experimental study on the selection of phase change materials for low temperature applications[J]. *Renewable Energy*, 2013, 57(3): 130-136.
- [13] 包伟强. 一种相变温度为-25℃的相变材料: 中国, 103265931 [P]. 2013-08-28.
- [14] 廖培忠. 一种低温蓄冷剂: 中国, 102268240 [P]. 2011-12-07.
- [15] 柳碧青. 一种可用于冰箱、冰柜、冷柜等中的蓄冷剂: 中国, 1362462 [P]. 2002-08-07.
- [16] 何自平. 一种低温相变蓄冷剂: 中国, 102533224 [P]. 2012-07-04.
- [17] 郭宁宇. 多元有机相变蓄冷材料的热物性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [18] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009, 487-488.
- 收稿日期: 2017-12-25