

新型冷链物流用复合相变材料制备及过冷度影响因素

周志钢¹, 朱群东², 武卫东²

(1. 上海锦立保鲜科技有限公司, 上海 201201; 2. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 针对冷链物流冷冻温区应用场合, 提出将三羟甲基丙烷、氯化铵、水组成三元复合相变蓄冷材料, 利用差示扫描量热仪筛选得到了性能较为优异的复合材料, 其质量比为 1 : 2 : 7, 相变温度为 -19.4 ℃, 潜热焓为 250.5 kJ/kg。实验研究了降温速率、冷却介质温度、容器尺寸和纳米颗粒 (Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂) 对该材料过冷度的影响规律。结果表明: 当降温速率从 1.89 ℃/min 逐渐减小至 0.47 ℃/min 时, 过冷度降低幅度为 40.9%; 冷却介质温度从 -30 ℃ 升高到 -24 ℃ 的过程中, 过冷度最大降低幅度为 48.5%; 容器直径从 10 mm 增大到 20 mm 的过程中, 过冷度降低幅度达到 39.5%; TiO₂ 纳米颗粒质量分数在 0.4% 时, 过冷度降低效果最佳。由此可见, 在一定范围内减小降温速率, 增大冷却介质温度和容器尺寸, 添加一定量的 TiO₂ 纳米颗粒, 可有效降低相变蓄冷材料的过冷度。

关键词: 相变材料; 复合; 蓄冷; 过冷度; 纳米颗粒

中图分类号: TK 02 **文献标志码:** A

Preparation and influencing factors of supercooling degree of a new composite phase change material for cold-chain logistics

ZHOU Zhigang¹, ZHU Qundong², WU Weidong²

(1. Shanghai General Cooling Technology Co., Ltd., Shanghai 201201, China; 2. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Aiming at the application of the cold-chain logistics in freezing temperature area, a composite phase change material for cold storage which is composed of trimethylolpropane, ammonium chloride and H₂O was proposed. The composite phase change material with excellent thermal performance was developed by using differential scanning calorimetry, which has a mass ratio of 1 : 2 : 7 with phase-change temperature of -19.4 ℃ and latent heat enthalpy of 250.5 kJ/kg. Then, the effects of cooling rate, temperature of cooling medium, vessel diameter and different nanoparticles (Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂) on the supercooling degree were experimentally investigated. The results show that when the cooling rate decreases from 1.89 ℃/min to 0.47 ℃/min, the reduction range of supercooling

收稿日期: 2020-10-19

基金项目: 上海市科促会联盟计划项目 (LM201709)

第一作者: 周志钢 (1976-), 男, 博士。研究方向: 制冷设备及相变蓄能技术。E-mail: stephen.zhou@vacooler.com

通信作者: 武卫东 (1973-), 男, 教授。研究方向: 蓄冷材料及应用。E-mail: usstwwd@163.com

degree is 40.9%. When the temperature of cooling medium increases from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, the maximum reduction range of supercooling degree is 48.5%. When the vessel diameter increases from 10 mm to 20 mm, the reduction range of supercooling degree is 39.5%. When the concentration of TiO_2 is 0.4%, the optimum effect on reducing supercooling degree is achieved. Therefore, the supercooling degree can be effectively reduced by reducing the cooling rate, increasing the temperature of the cooling medium and the size of the vessel, and adding a certain amount of TiO_2 nanoparticles.

Keywords: *phase change material; composite; cold storage; supercooling degree; nanoparticles*

相变蓄冷是利用材料在固定相变温度下发生物态的转变,实现蓄冷(凝固过程)和释冷(融化过程)的一种技术。相变材料(phase change materials, PCMs)具有储热密度高、热效率高等特点,在制冷、空调、建筑储能等诸多领域受到人们的关注^[1-4]。随着冷链物流的发展,相变蓄冷材料在食品冷链运输、医药冷链物流系统等方面也已有应用和研究^[5-10]。相变潜热和相变温度作为相变材料的两个基础物性参数,是评价其性能的基本指标,同时其过冷度、导热率和有无相分离现象等也是相变材料能否应用于实际生产生活中的重要影响因素。

过冷是材料相变过程中存在的普遍现象。在液-固相变过程中,过冷是为提供离子在溶液和界面扩散、晶体成长及晶面扩大所需能量而产生的一种亚稳态,宏观表现为溶液在理论凝固点并不立即结晶,而是在更低温度下才开始结晶。因此,过冷是结晶过程的延迟,其延迟程度称之为该溶液的过冷度^[11]。过冷度可采用熔化温度与初始结晶温度之差或者理论结晶温度与实际结晶温度之差来描述。作为PCMs的重要特性,过冷度越大,其在充冷(蓄冷)过程中所需的冷源温度越低,耗能就越大,整个充冷过程的能源利用率就会越低。因此,降低相变蓄冷材料过冷度是改善其相变蓄冷性能的一个重要途径^[12-16]。Matsumoto等^[17]研究了气-液界面表面活性剂对冰蓄冷过冷度的影响,结果表明,表面活性剂可以有效控制冰蓄冷的平均过冷度。Zhou等^[18]在正十六烷($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)溶液中添加不同浓度的多壁碳纳米管(MWCNTs),结果表明,当添加MWCNTs的质量分数为0.60%时,溶液过冷度降低幅度达76.8%。章学来等^[19]研究了多孔介质对乙醇溶液过冷度的影响,发现多孔介质孔隙率越小,平均过冷度值也越小。韩兴超等^[20]研究了3种钡盐作为

成核剂对八水氢氧化钡溶液的过冷度影响,结果表明,添加氢氧化钡可较大幅度地减小溶液的过冷度,且不影响材料的稳定性。王益聪等^[12]研究了山梨醇水溶液过冷度的影响因素,结果表明,降温速率和容器尺寸对其过冷度影响较大,载冷介质温度对山梨醇水溶液过冷度影响较小。肖力光等^[21]配制的三元相变材料中添加纳米 TiO_2 的质量分数为7%时,过冷度从 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,无相分离,相变焓从 116.75 kJ/kg 提高到 120.01 kJ/kg 。肖力光等^[22]在对无机水合盐三元相变材料的过冷度研究中表明,质量分数为6%的纳米氧化锌可将 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 三元相变材料的过冷度降低48%。马颖等^[23]研究了环境温度对 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 过冷行为的影响,结果表明当纳米氧化锌的质量分数为6%时, $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度随环境温度的升高而降低。Lu等^[24]针对冷链物流冷冻温区,制备了甲酸钠-氯化钾-蒸馏水质量比为11:1:35的相变蓄冷材料,相变温度为 $-23.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热为 263.3 kJ/kg 。班超方等^[25]以KCl为主相变材料,制备了相变温度为 $-25\sim -23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的适用于冷链物流冷冻温区的相变材料,添加1.5%的 Na_2SO_4 作为成核剂,使过冷度由 $3.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,不足之处为相变潜热较小,仅为 200 kJ/kg 。总的说来,现有研究主要集中在添加剂对过冷度的影响方面,而针对材料制备过程中的外在影响因素研究较少。

本文针对冷链物流冷冻温区领域,考虑到三羟甲基丙烷相变潜热大、对人体无害、水溶性等特点,首先提出以三羟甲基丙烷为基液,与氯化铵和水组合为三元复合蓄冷材料(氯化铵是常见的相变潜热较高的无机盐,因此被选择为三元复合相变材料的无机组分);而后利用差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)对其相变潜热和相变温度进行测定及优化配比,并着重研究

了降温速率、冷却介质温度、容器尺寸和纳米颗粒对该蓄冷材料过冷度的影响规律, 为优化相变蓄冷材料过冷度的研究提供参考。

1 材料制备及性能实验

1.1 材料及仪器

实验材料主要包括: 三羟甲基丙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$)、氯化铵(NH_4Cl)、蒸馏水等, 其相关基础热物性参数见表 1。

表 1 实验材料的基础热物性参数
Tab.1 Thermophysical parameters of experimental materials

名称	品牌	CAS号	纯度/%	熔点/℃	沸点/℃	闪点/℃	储存
三羟甲基丙烷	沪试	77-99-6	≥95.5	56~61	159~161	172	常温
氯化铵	沪试	12125-02-9	≥99.8	335~340	520		常温

所使用仪器包括: T 型热电偶、热流型 DSC、Agilent 数据采集仪和电子分析天平, 其主要参数见表 2。实验过程中采用型号为 JULABO FP50-HL 的低温恒温槽来控制实验材料降温速率。该恒温槽采用智能级联温度控制技术, 其拥有自整定优化控温参数的功能, 可设定不同的降温速率, 温度稳定性为 $\pm 0.01\text{ }^\circ\text{C}$, 可满足实验需求。具体参数见表 3。

表 2 仪器参数
Tab.2 Instrument parameters

仪器	型号	精度	生产厂家
DSC	200 F3	$\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$, $\pm 0.1\text{ }\mu\text{W}$	德国耐驰
电子分析天平	ALC-210.4	$\pm 0.1\text{ mg}$	德国赛多利斯
热电偶	T型	$\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$	上海自仪三厂
Agilent数据采集仪	34970A	$0.03\text{ }^\circ\text{C}$	美国是德科技

1.2 实验方案

1.2.1 三元相变材料热物性测定实验

配制不同质量比(2 : 2 : 6, 1 : 3 : 6, 3 : 1 : 6, 1 : 2 : 7, 2 : 1 : 7, 1 : 1 : 8)的三羟甲基丙烷-氯化铵-水复合材料, 用电子分析天平称取适量的复合材料置于 DSC 中进行热物性测量。设置样品的温控程序如图 1 所示。根据 DSC 热分析实验得出的热物性数据, 筛选出相变温度合适、潜热足够大且共融性较好的相变蓄冷材料配比。

1.2.2 过冷度测定实验

图 2 为过冷度测定实验装置示意图。研究各

表 3 JULABO FP50-HL 低温恒温槽参数
Tab.3 Parameters of JULABO FP50-HL thermostatic bath

技术指标	参数
温度范围/℃	-50~200
制冷剂	R404A
恒温槽介质	乙二醇
温度稳定性/℃	± 0.01
编程功能/步长	6×60
分辨率/℃	0.01
加热功率/W	2 000
制冷功率/W	160~900
槽体容积/L	8

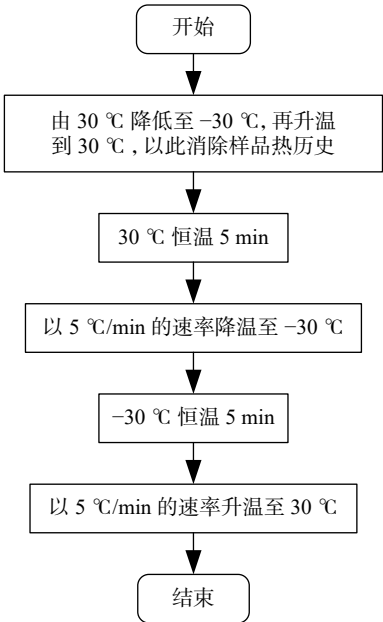


图 1 样品温控程序图

Fig. 1 Temperature control program of sample

因素对三元复合溶液的过冷度影响的实验方法具体如下。

a. 降温速率

量取适量预先配制的三元复合溶液, 置于相同管径的试管中。设定恒温槽初始温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 将装有溶液的试管放入低温恒温槽中。开启 Agilent 数据采集仪, 待试管内溶液温度稳定在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 设置恒温槽温度程序, 使冷却介质降温速率分别为 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。采集步冷实验温度数据, 得到三元复合溶液的过冷度。

b. 冷却介质温度

量取适量预先配制完成的三元复合溶液, 置于相同管径的试管中。将试管置于常温环境中,

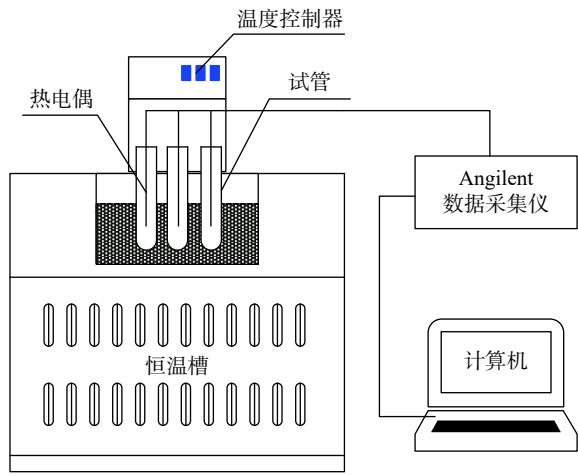


图2 过冷度测定实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of the experimental system for measuring supercooling degree

使溶液温度与环境温度相同。设置恒温槽温度分别为-24, -26, -28, -30 ℃, 待恒温槽中冷却介质稳定在所设置的温度后, 开启 Agilent 数据采集仪, 将试管置于低温恒温槽中。采集步冷实验温度数据, 得到三元复合溶液的过冷度。

c. 容器尺寸

在直径分别为为 10, 15, 18, 20 mm 的试管中加入预先配制完成的三元复合溶液, 并保持各试管内溶液高度相同。恒温槽温度设定为 20 ℃, 并将试管置于其中, 开启 Agilent 数据采集仪器, 待试管内溶液温度稳定在 20 ℃ 后, 设置恒温槽温度程序, 使冷却介质温度以 2.0 ℃/min 的速度下降。采集步冷实验温度数据, 得到三元复合溶液的过冷度。

d. 纳米颗粒

量取 20 ml 预先配制完成的三羟甲基丙烷溶液, 分别添加质量分数为 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5% 的 Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂ 纳米颗粒, 置于同一管径试管中。设置恒温槽温度为-35 ℃, 待恒温槽内介质温度达到-35 ℃ 时, 开启数据采集仪器, 将预先配置完成的相变蓄冷材料放入恒温槽中。采集步冷实验温度数据, 得到三元复合溶液的过冷度。

2 结果与分析

2.1 三元复合相变材料热物性分析

以三羟甲基丙烷、氯化铵和水三元复合溶液为研究对象, 利用 DSC, 测定不同配比的复合材料的相变温度和相变潜热, 得出热分析曲线如图 3

所示, 其中质量比顺序为三羟甲基丙烷、氯化铵、水。可以看出, 质量比为 1 : 1 : 8 和 2 : 2 : 6 的相变蓄冷材料具有多个不同的吸热(放热)峰, 说明其在融化过程中出现了多次融化现象, 甚至有部分凝固, 此类相变蓄冷材料在对温度控制要求较高的冷链物流中不宜使用。质量比为 3 : 1 : 6 和 2 : 1 : 7 的相变蓄冷材料仅有一个主要吸热峰, 有一小部分吸热与主要吸热峰分段进行, 由于那一小部分吸热峰值及其包围面积都很小, 这对相变蓄冷材料保温过程影响并不会很大。质量比为 1 : 2 : 7 的相变蓄冷材料曲线呈平滑状且仅有一个吸热峰, 由于吸热峰值及其包围面积较大, 表明其共融特性良好且相变潜热较大。质量比为 3 : 1 : 6, 2 : 1 : 7, 1 : 2 : 7 的溶液, 相变温度范围为-25.0~-15.4 ℃, 相变潜热范围为 183.8~266.4 kJ/kg, 基本符合冷冻物流温区的要求。

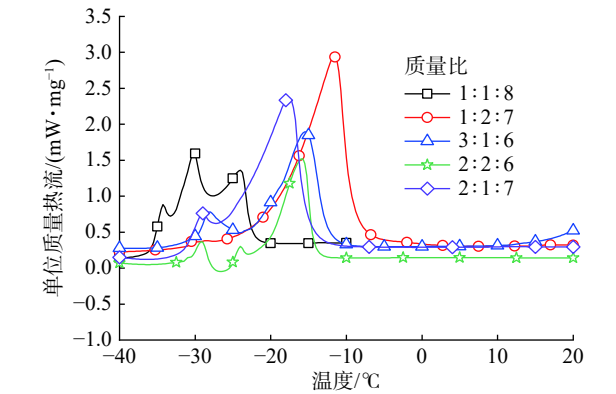


图3 三元复合相变蓄冷材料热分析曲线

Fig.3 Thermal analysis curve of ternary composite phase change materials for cold storage

本文选择质量比为 1 : 2 : 7 的三元复合蓄冷材料作为过冷度影响因素的研究对象, 其相变温度-19.4 ℃, 相变潜热 250.5 kJ/kg, 定义为 TAH70。

2.2 三元复合材料过冷度影响因素

2.2.1 蓄冷材料降温速率对过冷度的影响

由于恒温槽介质与试管内的相变蓄冷材料存在传热温差以及热传递滞后, 相变蓄冷材料的降温速率略低于冷却介质的降温速率, 其分别为 0.47, 0.94, 1.39, 1.89 ℃/min。TAH70 在不同降温速率下的步冷曲线如图 4 所示。溶液的过冷度取理论结晶温度 T_m 与实际结晶温度 T_0 之差, 在图 4 中以降温速率 1.89 ℃/min 下的过冷度为例进行标注。可以看出, 随着相变蓄冷材料降温速率的降低, 过冷度逐渐减小。图 5 是根据步冷曲线

得出的过冷度大小随降温速率的变化规律, 可以看出降温速率从 1.89 °C/min 减小至 0.47 °C/min 时, 过冷度由 2.2 °C 逐渐降低至 1.3 °C, 降低幅度为 40.9%。

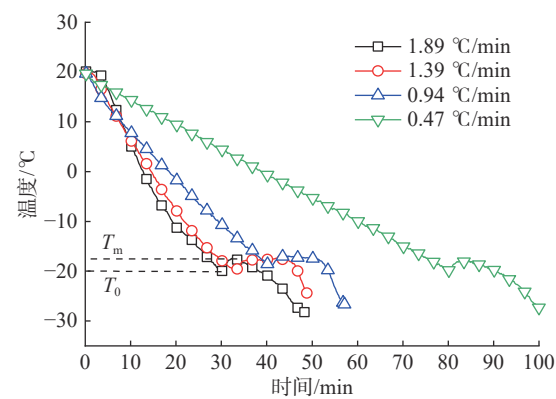


图 4 不同降温速率下 TAH70 的步冷曲线
Fig.4 Cooling curves of TAH70 at different cooling rates

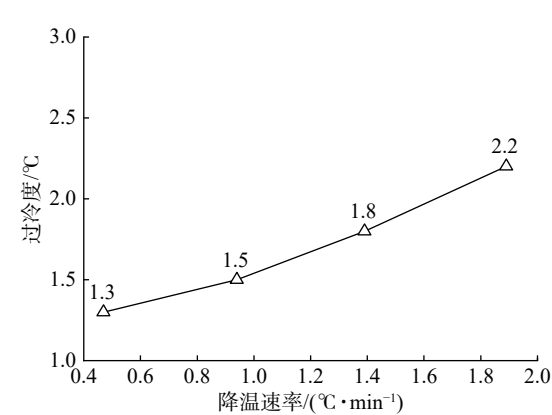


图 5 降温速率对 TAH70 过冷度的影响
Fig.5 Effect of cooling rate on supercooling degree of TAH70

降温速率对相变蓄冷材料过冷度产生影响可能的原因有：a. 相变蓄冷材料降温速率越大，宏观上其凝固速率越快(即形成晶粒速度越快)，这就要求微观上晶核成长速度也越快，而过冷度是晶核形成的推动力，因此要达到越快的晶核成长速度，就需要更大的过冷度；b. 晶核形成速率相对于溶液降温速率有一定的滞后性，三元复合溶液降温速率的增大会导致其过冷度的增大。

2.2.2 冷却介质温度对过冷度的影响

为了研究不同冷却介质温度对过冷度的影响, 用恒温槽分别设定冷却介质温度为-30, -28, -26, -24 °C。实验测定在不同冷却介质温度下 TAH70 溶液的步冷曲线如图 6 所示。图 7 是根据步冷曲线得到的 TAH70 溶液过冷度随冷却介质温度变化的规律。可以看出, 冷却介质从-30 °C

升高到-24 °C 过程中, TAH70 溶液的过冷度逐渐降低, 当冷却介质温度超过-26 °C 后, 过冷度无明显变化, 其最大降低幅度为 48.5%。

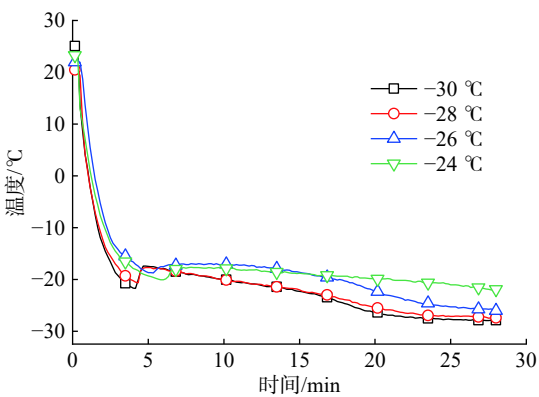


图 6 不同冷却介质温度时 TAH70 的步冷曲线
Fig.6 Cooling curves of TAH70 at different cooling medium temperatures

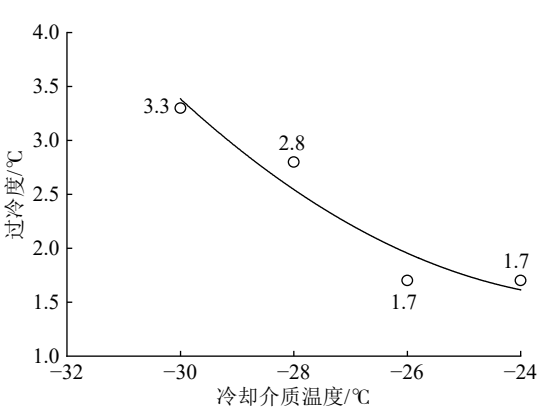


图 7 冷却介质温度对 TAH70 过冷度的影响
Fig.7 Effect of cooling medium temperature on supercooling degree of TAH70

分析原因认为：在冷却过程中, 冷却介质温度越高, 溶液降温速率越小, 导致过冷度减小; 冷却介质温度越低, 其与 TAH70 溶液传热温差就会越大, 而传热过程试管内外热流量越大, 其凝固速率越快, 溶液就需要更大的过冷度来达到这个速度。因此, 适当提高冷却介质的温度可以有效地降低溶液过冷度, 并具有一定的节能效益, 然而冷却介质温度也不宜太高, 温度太高会出现相变材料不凝固的现象。

2.2.3 容器尺寸对过冷度的影响

相变蓄冷材料在冷链物流的应用过程中一般是装在蓄冷袋或蓄冷板等容器中, 然后放入保温箱里。容器材料和尺寸不仅影响保温箱的蓄冷效果, 也同样影响充冷过程中相变蓄冷材料的过冷度。选取直径为 10, 15, 18, 20 mm 的玻璃试管

作为装载容器研究对象,探究容器尺寸对蓄冷剂过冷度的影响。设置恒温槽内冷却介质的温度以2℃/min的速率由20℃降至-20℃。图8为TAH70在不同直径试管中的步冷曲线。可以看出,随着装载蓄冷剂试管直径的增大,TAH70溶液的过冷度逐渐减小。图9为TAH70在不同直径试管内的过冷度大小,可以看出,试管直径由10 mm增大到20 mm的过程中,TAH70溶液的过冷度由7.6℃降低到4.6℃,降幅达到39.5%。

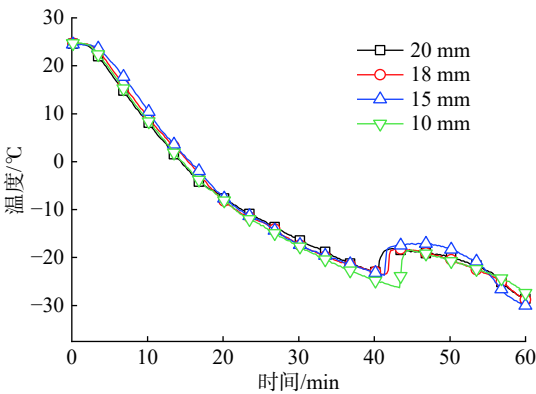


图8 不同直径的试管中TAH70的步冷曲线
Fig.8 Cooling curves of TAH70 at different tube diameters

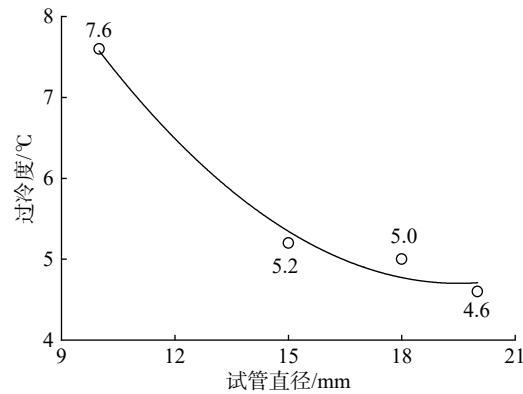


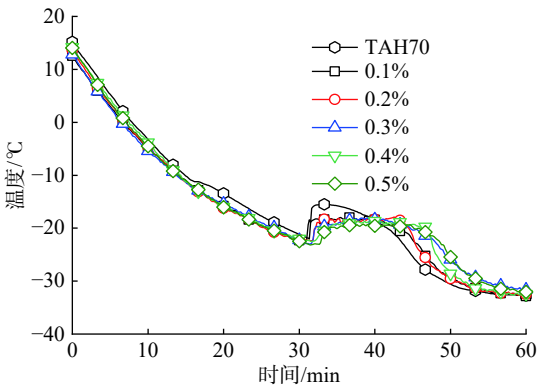
图9 试管直径对TAH70过冷度的影响
Fig.9 Effect of tube diameter on supercooling degree of TAH70

试管直径越大,TAH70溶液与试管壁面接触的面积越大,就会含有更多容量的过冷溶液,成核概率也会增大。因此,在试管内溶液高度相同的情况下,随着试管直径的增大,溶液过冷度逐渐减小。

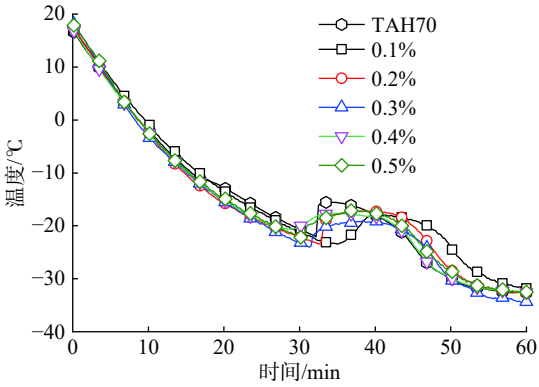
2.2.4 纳米颗粒对过冷度的影响

以TAH70作为基液分别制取质量分数为0.1%,0.2%,0.3%,0.4%,0.5%的 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 纳米流体溶液,静置1周后(观测其稳定性较好

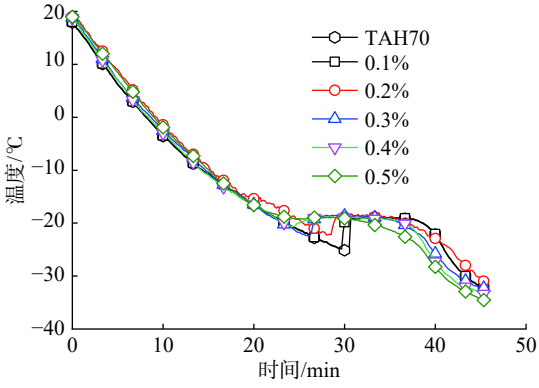
时)进行步冷实验,其步冷曲线如图10所示。可以看出,随着纳米流体浓度的增大, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 纳米流体蓄冷剂过冷度先减小后增大, TiO_2 纳米流体蓄冷剂过冷度逐渐减小。



(a) TAH70+ Al_2O_3



(b) TAH70+ Fe_2O_3



(c) TAH70+ TiO_2

图10 不同纳米颗粒时TAH70的步冷曲线
Fig.10 Cooling curves of TAH70 with different nanoparticles

图11是根据步冷曲线得出的过冷度数据,TAH70基液过冷度为5.3℃。可以看出: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 质量分数在0.4%时,过冷度均为最小,分别为2.2,3.0,1.0℃,降低幅度分别达到58.5%,43.4%,81.3%;当质量分数继续增大到

0.5% 时, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 纳米流体蓄冷剂溶液的过冷度反而有所上升, 分别为 3.2 °C、3.4 °C, 而 TiO_2 纳米流体蓄冷剂溶液的过冷度几乎不变。可见, TiO_2 纳米颗粒对 TAH70 过冷度的降低效果最好, Al_2O_3 纳米颗粒次之, Fe_2O_3 纳米颗粒效果最差。

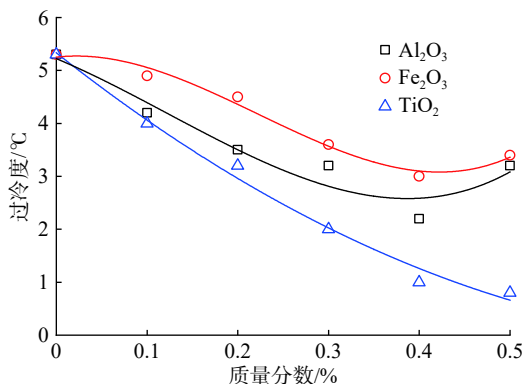


图 11 不同纳米颗粒对 TAH70 过冷度的影响

Fig.11 Effects of different nanoparticles on subcooling degree of TAH70

纳米颗粒降低过冷度规律分析: a. 纳米颗粒由于其微小的粒径可以作为相变蓄冷材料结晶过程中的成核剂, 在很大程度上加速了晶核的形成过程; b. 纳米颗粒加剧了相变蓄冷材料内部的无规则运动, 增大了流体内部的扰动, 有利于相变蓄冷材料成核结晶; c. 随着纳米流体质量分数的增大, 纳米颗粒在溶液内部容易出现团聚现象, 抑制了其降低过冷度的能力, 因此质量分数增大到一定程度后, 过冷度减小趋势逐渐趋于平缓, 可见增大纳米流体质量分数并不能完全消除蓄冷剂的过冷度, 甚至会出现过冷度再增大的现象。

3 结 论

针对冷链物流冷冻温区应用场合, 提出组成为三羟甲基丙烷-氯化铵-水的三元复合相变蓄冷材料, 利用 DSC 测定其不同配比下的热物性, 筛选得到了性能较为优异的复合材料配比。以此为基础, 实验研究了该三元复合材料的降温速率、冷却介质温度、容器尺寸和纳米颗粒对其过冷度的影响规律。结论如下:

a. 通过优化获得的三元复合相变材料(三羟甲基丙烷、氯化铵、水的质量比为 1:2:7)的共融特性良好且相变潜热较大, 其相变温度为-19.4 °C, 相变潜热为 250.5 kJ/kg, 基本符合冷冻物流温区的要求;

b. 冷却介质降温速率对过冷度有较大的影响, 减小溶液的降温速率对降低 TAH70 过冷度有明显的效果, 降温速率从 1.89 °C/min 减小至 0.47 °C/min 时, 其过冷度由 2.2 °C 逐渐降低至 1.3 °C, 降低幅度为 40.9%;

c. 冷却介质温度对过冷度的影响较为明显, 当冷却介质温度从-30 °C 升高到-24 °C 时, TAH70 溶液对应的过冷度逐渐降低, 冷却介质温度超过-26 °C 后, 过冷度无明显变化, 其最大减小幅度为 48.5%;

d. 容器尺寸对过冷度的影响较大, 增大容器的截面积对减小 TAH70 过冷度效果明显, 当试管直径由 10 mm 增大到 20 mm 时, TAH70 溶液的过冷度由 7.6 °C 降低到 4.6 °C, 降幅达到 39.5%;

e. 整体来看, TiO_2 纳米颗粒对 TAH70 过冷度的降低效果最好, Al_2O_3 纳米颗粒次之, Fe_2O_3 纳米颗粒效果最差。TiO₂ 质量分数在 0.4% 时, TAH70 过冷度为 1.0 °C, 降低幅度达 81.3%。

参考文献:

- [1] 陶文博, 谢如鹤. 有机相变蓄冷材料的研究进展 [J]. 制冷学报, 2016, 37(1): 52-59.
- [2] 李夔宁, 郭宁宁, 王贺. 有机相变蓄冷复合材料的研究 [J]. 化工新型材料, 2009, 37(4): 87-88.
- [3] 杨天润, 孙锬, WENNERSTEN R, 等. 相变蓄冷材料的研究进展 [J]. 工程热物理学报, 2018, 39(3): 567-573.
- [4] ORÓ E, DE GRACIA A, CASTELL A, et al. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications[J]. Applied Energy, 2012, 99: 513-533.
- [5] 洪乔获, 邹同华, 宋晓燕, 等. 疫苗运输用蓄冷材料性能研究 [J]. 制冷技术, 2013, 41(8): 59-62.
- [6] 贾蒲悦, 武卫东, 王益聪. 新型 0 °C 相变蓄冷材料制备及蓄冷特性 [J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2862-2869.
- [7] 黄艳, 章学来. 冷链物流用复合蓄冷材料的研究 [J]. 制冷技术, 2016, 36(2): 12-15.
- [8] 贾蒲悦, 武卫东, 王益聪, 等. 新型复合低温相变蓄冷材料的研制及热物性优化 [J]. 化工学报, 2019, 70(7): 2758-2765.
- [9] 陈文朴, 章学来, 黄艳, 等. 甲酸钠低温相变材料的研制及其在蓄冷箱中的应用 [J]. 制冷学报, 2017, 38(1): 68-72.
- [10] NAZIR H, BATTOOL M, BOLIVAR OSORIO F J, et al. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: a review[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 129: 491-523.
- [11] 张正飞, 秦紫依, 李勇, 等. 相变材料的过冷现象及其抑

- 制方法的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(11): 3613–3619.
- [12] 王益聪, 武卫东, 张兵. 山梨醇水溶液过冷度影响因素研究[J]. 制冷技术, 2018, 38(1): 26–31.
- [13] LIU Y D, LIU Y M, HU P F, et al. The effects of graphene oxide nanosheets and ultrasonic oscillation on the supercooling and nucleation behavior of nanofluids PCMs[J]. *Microfluidics & Nanofluidics*, 2015, 18(1): 81–89.
- [14] AL-SHANNAQ R, KURDI J, AL-MUHTASEB S, et al. Supercooling elimination of phase change materials (PCMs) microcapsules[J]. *Energy*, 2015, 87: 654–662.
- [15] 王葳, 张绍志, 陈光明, 等. 超声波对水的过冷度影响的实验研究[J]. *制冷学报*, 2003, 24(1): 6–8.
- [16] 莫松平, 陈颖, 陈广曦, 等. 容器表面对纳米流体凝固过冷度的影响[J]. 工程热物理学报, 2015, 36(7): 1520–1523.
- [17] MATSUMOTO K, SHIRAI D, FURUDATE Y, et al. Active control of supercooling degree using surfactant (In system with solid-liquid interface)[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2015, 58: 199–206.
- [18] ZHOU G B, XIANG Y T. Experimental investigations on stable supercooling performance of sodium acetate trihydrate PCM for thermal storage[J]. *Solar Energy*, 2017, 155: 1261–1272.
- [19] 章学来, 李跃, 王友利. 均匀多孔介质下乙醇溶液的过冷度[J]. 化工学报, 2016, 67(12): 4976–4982.
- [20] 韩兴超, 章学来, 华维三, 等. 成核剂对相变材料 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 储热特性的影响[J]. 化工进展, 2018, 37(7): 2727–2733.
- [21] 肖力光, 王敬维, 闫刚. 一种三元相变材料的制备及改性研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(12): 3060–3063.
- [22] 肖力光, 李冰. 纳米氧化锌改性无机水合盐三元相变材料的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(2): 616–620.
- [23] 马颖, 刘益才, 朱晓涵, 等. 环境温度对无机水合盐相变材料过冷行为的影响机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(7): 1930–1935.
- [24] LU W, LIU G Z, XING X H, et al. Investigation on ternary salt-water solutions as phase change materials for cold storage[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5020–5025.
- [25] 班超方, 卢立新, 潘嘹. 冷冻型复合相变蓄冷材料的制备与性能评价[J]. 化工新型材料, 2019, 47(5): 218–221, 226.

(编辑: 董 伟)