

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.08.036

用于非冷冻低温区运输的复合有机物相变蓄冷剂

应铁进¹ 苏 党² 白家玮²

(1. 浙江大学馥莉食品研究院, 杭州 310029; 2. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310029)

摘要: 从十四烷、月桂酸、月桂酸甲酯、正癸醇、正癸酸、水杨酸乙酯 6 种有机物中初步筛选复配物质, 通过热力学公式计算二元复配物的理论配比和相变潜热, 选取合适温度且相变潜热较高的复配物质, 以 DSC 进行相变特性评价和稳定性测试。结果表明, 正癸酸/月桂酸甲酯、正癸酸/正癸醇、月桂酸/十四烷、月桂酸甲酯/月桂酸等组合的 Onset 温度范围为 0~4℃, 相变潜热在 150~210 J/g 之间, 符合目标 Onset 温度 0~6℃ 并具有较高相变潜热的要求; 相变潜热最大且共融性和稳定性最好的二元复配物是月桂酸/十四烷(质量比 3.12:96.88), Onset 温度 4.03℃, 相变潜热 207.05 J/g; 热物性能较好且成本较低的是月桂酸/十四烷(质量比 6.17:93.83) 和正癸酸/十四烷(质量比 22.68:77.32), Onset 温度分别为 3.89℃ 和 3.19℃, 相变潜热分别为 192.61 J/g 和 189.21 J/g; 相变可规律性良好的二元复配物是正癸酸/正癸醇, 正癸酸质量分数在 34.51%~47.24% 之间变化时, Onset 温度为 0.96~3.60℃, 相变潜热为 155~171 J/g。

关键词: 相变蓄冷剂; 复合有机物; 非冷冻低温区; 冷链

中图分类号: TB64 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2017)08-0309-06

Organic Phase Change Compound Materials for Non-freezing Cold Chain

YING Tiejin¹ SU Dang² BAI Jiawei²

(1. Fuli Institute of Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

2. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Phase change materials (PCMs) have been a main topic in research in recent years, but although the information is quantitatively enormous, it is widely spread in the literature. The storage of latent heat in organic matters could provide a great density of energy storage with a small temperature difference between storing and releasing heat. Six kinds of organic matters, including tetradecane, lauric acid, methyl laurate, decanoic acid, decanoic acid and ethyl salicylate were selected as experimental materials for development of phase-change coolant for non-freezing cold chain. The thermodynamic formula was used to calculate the onset temperature and latent heat of designed compounds. DSC and stability tests were used for the selected compounds with the appropriate onset temperature and high latent heat. DSC was used commonly and it was the most authoritative method of determining phase change properties until now. The results showed that decanoic acid/methyl laurate, decanoic acid/decanoic, lauric acid/tetradecane, methyl laurate/lauric acid had onset temperature range of 0~4℃, latent heat of 150~210 J/g, which met the requirement of non-freezing cold chain at low temperature. In these PCMs, lauric acid/tetradecane (mass ratio 3.12:96.88) had the optimal performance, with onset temperature of 4.03℃ and phase change latent heat of 207.05 J/g; lauric acid/tetradecane (mass ratio of 6.17:93.83) and decanoic acid/tetradecane had a good performance in thermal properties and cost, with onset temperature of 3.89℃ and 3.19℃ and phase change latent heat of 192.61 J/g and 189.21 J/g, respectively; decanoic acid/decanoic (mass fraction of decanoic acid was 34.51%~47.24%) was selected for its relatively wide range of adjustable onset temperature. The above PCMs owned broad application prospects.

Key words: phase change materials; compound organics; non-freezing low temperature zone; cold chain

收稿日期: 2016-11-28 修回日期: 2016-12-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA101704)

作者简介: 应铁进(1958—),男,教授,博士生导师,主要从事农产品采后生理和储运保鲜研究, E-mail: tjying@zju.edu.cn

引言

物料运输中存在很多对温度敏感的物质,冷链物流能保障其品质。冷链物流是以保持低温环境为核心要求的供应链系统,是以冷冻工艺学为基础、以制冷技术为手段的低温物流过程^[1]。目前冷链物流多采用耗电制冷设备,投资成本高、能源消耗大。相变储能技术具有节约资源、降低成本等显著优势。相变材料通过物质固液态转变时的蓄热、放热过程来调节和控制材料周围环境的温度,减轻能源供求在时间、空间和速度上的不匹配矛盾,实现能量之间的转移,从而达到节约能源的目的^[2]。

相变蓄冷剂(Phase change materials, PCMs)作为主储能剂,其研究受到国内外研究者的广泛青睐^[3-7]。常用相变材料包括无机相变材料、高分子相变材料和有机相变材料。无机相变材料主要包括水合共晶盐类、金属及其合金等,其中水合共晶盐类较为常用,这类相变材料价格低但存在过冷、相分离现象^[8]。高分子相变材料主要是一些大分子量的长链物质,常见的高吸水树脂相变时融程很长,没有明显的融化峰^[9]。有机相变材料包括石蜡、脂肪酸、酯、芳香烃类等,典型的有石蜡和脂肪酸,具有过冷度低、应用范围广等优点,常用于中高温领域,成为具有较大潜力的蓄冷剂^[10-15]。

目前国内外对相变蓄冷剂的研究多集中在中高温(太阳能利用等)和冷冻领域,在非冷冻低温领域较少涉及^[16-19]。冷链物流中存在一类特殊商品,如疫苗等生物制品和乳酸菌饮料等,对贮运温度要求严格,物流过程中既要保持低温以维持产品的生物活性,同时又需要杜绝冻结的可能性以防止产品变性。这类产品附加值高,因此研制相变温度在0~6℃的有机相变蓄冷剂应用前景广阔。本文以十四烷、月桂酸、月桂酸甲酯、正癸醇、正癸酸、水杨酸乙酯6种有机物为研究对象,结合二元混合物理论测算方法将有机物进行复配,寻找复合有机物的最适配比,采用差示扫描量热法(DSC)和稳定性等测试实验对复配物的热物性和稳定性等进行测试,以期得到可应用于非冷冻低温区运输中的复合有机物相变蓄冷剂。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

十四烷、月桂酸、月桂酸甲酯、正癸醇、正癸酸、水杨酸乙酯,均为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器设备

METTLER TOLEDO DSC1 型差示扫描量热仪,量热灵敏度 0.01 μ W,量热准确度 0.05%,瑞士梅特勒-托利多公司;XA105DU 型万分之一天平,精度 0.01 mg,瑞士梅特勒-托利多公司;R7000 系列无纸记录仪,精度 $\pm 0.2\%$,上海绎捷自动化科技有限公司;KQ-250B 型超声波分散机,昆山市超声仪器有限公司。

1.3 实验设计

1.3.1 单一物质筛选

利用 DSC 选择相变温度适合、相变潜热较高的物质,用于非冷冻温区相变材料的复配。

DSC 测试方法:称取 5~11 mg(精确至 0.01 mg)样品于标准 40 μ L 铝坩埚中,并用压机压制,在参比侧放置与样品皿相同的空皿。为消除试样热历史,先将样品从 30℃(温度上限)以 20℃/min 的速率降至 -30℃(温度下限),再以 20℃/min 的速率升温至 30℃,重复 2 次即可。在 30℃ 恒温 5 min 稳定气流后,以 5℃/min 的速率降温至 -30℃,得到冻结曲线,然后以 5℃/min 的速率升温至 30℃,得到融化曲线。月桂酸和正癸酸设置温度限制在 0~80℃。

DSC 升降温速率是在 N_2 作用下由仪器自动控制; N_2 反应气,50 mL/min; N_2 保护气,150 mL/min。

由 DSC 融化曲线可以得到吸热峰对应的 Onset 温度和相变潜热。Onset 温度为相变温度,是物质由固态变为液态时吸热峰的最大斜率对应的斜线与基线交点对应的温度,即达到 Onset 温度以后蓄冷剂开始大量吸热,因此,考察 Onset 温度和相应的相变潜热具有实际指导意义。

1.3.2 二元混合物相变材料的制备

称取一定比例的有机物于试管,置于 50℃ 的恒温水浴中融化 3 min,然后用涡流震荡仪混合,用超声波进一步将二者混合,直至二者充分混匀,且无分离现象。该样品即可用于 DSC 测试。

1.3.3 稳定性测试

实际应用中,相变蓄冷剂需要反复使用,重复性也是其重要指标。因此,将筛选得到的相变蓄冷剂反复冻融后测定其 Onset 温度和相变潜热,验证循环使用 50 次后的相变材料是否仍能具备良好的潜热性能。

冻融试验:将样品置于 -25℃ 的冰箱中冻结 2 h,然后取出于 40℃ 水浴中恒温 2 h,如此循环 50 次。

1.3.4 $T-t$ 测试

DSC 测试和稳定性测试后,筛选性能良好的蓄

冷剂测定其 $T-t$ 变化, T 表示温度, t 表示时间。取上述溶液 6 mL 于 10 mL 的离心管中, 将无纸记录仪的温度探头固定在溶液的中心位置, 设定仪器每 24 s 记录一次温度, 等温度到达 -24°C 且稳定后, 拷贝数据, 绘制相应蓄冷剂的 $T-t$ 曲线。由曲线可以看出相的变化, 进而得出冻结过程中的温度变化情况。

1.3.5 数据统计与分析

采用软件 Origin 8.0 对数据进行处理和分析。

2 结果与分析

2.1 单一物质 DSC 测试结果

由 6 种单一物质的 DSC 测试, 得到其 Onset 温度和相变潜热 ΔH , 如表 1 所示。其中, 水杨酸乙酯相变潜热较低, 可以剔除; 十四烷、正癸醇、月桂酸甲酯 Onset 温度在目标温度范围内, 但单独使用成本较高且 Onset 温度不可调控; 月桂酸和正癸酸 Onset 温度不在选择范围内, 但二者相变潜热高, 成本低, 是较为常用的相变材料, 因此将其与其他 3 种物质复配, 以期改善单一物质作为相变材料存在的缺点。

表 1 单一有机物热物性数据

Tab. 1 Thermal properties of single organic

有机物	Onset 温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
十四烷	4.57	200.13
月桂酸	42.84	160.58
月桂酸甲酯	3.75	175.21
水杨酸乙酯	1.30	95.69
正癸醇	3.42	180.93
正癸酸	28.63	145.06

2.2 二元共混物理论预算

根据凝固点降低定律、热力学第二定律和相平衡理论^[20], 预测 Onset 温度和相变潜热, 进而指导复配有机相变蓄冷剂配方的开发。

组分 A 和 B 二元混合达到平衡后组成理想溶液的方程为

$$-\frac{H_A}{T_A}(T_M - T_A) + RT_M \ln X_A = 0 \quad (1)$$

$$-\frac{H_B}{T_B}(T_M - T_B) + RT_M \ln X_B = 0 \quad (2)$$

二元复配物组分平衡方程式为

$$T_M = \frac{H_i T_i}{H_i - T_i R \ln X_i} \quad (3)$$

$$H_M = T_M \left(\frac{X_A H_A}{T_A} + \frac{X_B H_B}{T_B} \right) \quad (4)$$

式中 H_A 、 H_B 、 H_M ——A、B 和二者复配物的 Onset 潜热, J/g

T_A 、 T_B 、 T_M ——A、B 和二者复配物的 Onset 温度, K

X_A 、 X_B ——A 和 B 的摩尔分数, %

R ——气体常数, 取 $8.315 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

下角 i 表示为物质 A 或 B。

由式(3)可以预测二者的固液平衡相图, 由式(4)可以预测复配物的相变潜热。

选取 5 种价格低廉且潜热高的有机物作为研究材料, 分别为正癸酸、正癸醇、月桂酸甲酯、月桂酸、十四烷。单一物质使用存在价格、Onset 温度、相变潜热等方面的问题, 所以将以上有机物进行二元混合。以正癸酸/正癸醇为例, 将正癸酸和正癸醇的 DSC 测试所得参数代入式(3), 得到 2 条温度-摩尔分数的曲线, 如图 1 所示, 交点即为二者在一定摩尔比例下理论的最低 Onset 温度点, 摩尔分数比例为 29.76:70.24, Onset 温度 268.96 K (-4.19°C), 由式(4)得出最低 Onset 温度对应理论相变潜热为 161.22 J/g 。

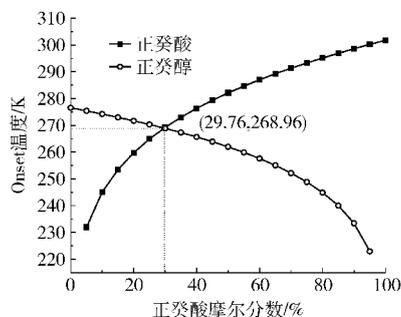


图 1 正癸酸/正癸醇二元相图

Fig. 1 Phase diagram of decanoic acid/decanoic alcohol

以二元复配物理论预测为依据初步筛选温度 $-5 \sim 6^{\circ}\text{C}$ 且相变潜热高的组合, 分别为正癸酸/正癸醇、正癸酸/月桂酸甲酯、正癸醇/月桂酸、月桂酸甲酯/月桂酸、月桂酸/十四烷、正癸酸/十四烷, 上述组合理论热物性参数如表 2 所示。

表 2 二元复配物理论热物性参数

Tab. 2 Theoretical thermal properties of two organics

复配物	摩尔比	最低 Onset 温度/ $^{\circ}\text{C}$	相变潜热/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
正癸酸/月桂酸甲酯	31.76:68.24	-2.58	160.00
正癸酸/正癸醇	29.76:70.24	-4.19	161.22
月桂酸/十四烷	15.40:84.60	3.52	188.62
月桂酸甲酯/月桂酸	84.47:15.53	0.91	168.41
正癸醇/月桂酸	85.27:14.73	-0.03	171.53
正癸酸/十四烷	32.87:67.13	0.05	188.62

2.3 二元复配物 DSC 测试结果

按照一定比例对表 2 所选 6 组物质复配进行 DSC 测试, 得到混合材料的 DSC 曲线。测试结果表

明:正癸酸/月桂酸甲酯、正癸酸/正癸醇、月桂酸/十四烷、月桂酸甲酯/月桂酸符合目标 Onset 温度,基本满足相变潜热较高的要求,正癸酸/月桂酸存在严重相分离现象,不易共融,融程较长,相变潜热较低。同时,对比理论预测与实际 DSC 测试结果,发现理论公式与实际 DSC 测试结果偏差不大,故理论公式可以作为初步筛选的依据。

由表 3 可知,正癸酸/月桂酸甲酯复配物 Onset 温度在 0 ~ 1℃ 范围内变化,波动较小,相变潜热在 160 ~ 175 J/g 之间,在正癸酸质量分数增加至 37.68% 时,没有形成完全共融,出现相分离的现象,正癸酸/月桂酸甲酯复配物相变潜热高,可作为 0℃ 左右相变材料;正癸醇/正癸醇复配物随着正癸酸质量分数的增加,Onset 温度先从 -5.32℃ 增加至 3.60℃,在正癸酸质量分数达到 47.24% 时,Onset 温度开始下降,相变潜热在 150 ~ 170 J/g 间波动,正癸酸/正癸醇复配物的 Onset 温度范围广、相变潜热较高、规律性较为明显,是一种理想型可应用于 0 ~ 3.60℃ 温度可调的相变材料;正癸酸/月桂酸不同比例下 Onset 温度基本在 2℃ 左右,且二者存在相分离现象,融程较长,不是很好的选择材料;月桂酸/十四烷复配物随着月桂酸质量分数增加至 15.49% 时,出现相分离和融程长现象,月桂酸质量分数低于 15.49% 的复配物 Onset 温度在 4℃ 左右,相变潜热在 190 ~ 210 J/g 之间,单一物质十四烷的 Onset 温度为 4.57℃,相变潜热 200.13 J/g,十四烷成本高,和月桂酸的复配降低成本,是一种可应用于低温冷藏的相变材料;月桂酸甲酯/月桂酸复配物在

月桂酸质量分数达到 22.84% 时,出现相分离和融程长的现象,二者在一定比例下质量分数发生变化,Onset 温度在 1.9 ~ 3.0℃ 之间,相变潜热在 159 ~ 175 J/g 之间,单一物质月桂酸甲酯 Onset 温度 3.75℃,相变潜热 175.21 J/g,可单独使用但成本较高,与月桂酸复配之后相变潜热有所下降,但二者复配可以降低成本且实现相变温度可调;正癸酸/十四烷复配物随着正癸酸质量分数增加至 29.83% 时出现相分离现象,Onset 温度在 3.1℃ 左右,相变潜热 182 ~ 200 J/g,正癸酸质量分数为 17.84% 时,Onset 温度为 3.18℃,相变潜热 200.95 J/g,在该配比下性能优异。

结果表明,相变潜热最大且共融性和稳定性最好的二元复配物是月桂酸/十四烷(质量比 3.12:96.88),Onset 温度 4.03℃,相变潜热 207.05 J/g;热物性能较好且成本较低的是月桂酸/十四烷(质量比 6.17:93.83)和正癸酸/十四烷(质量比 22.68:77.32),Onset 温度分别为 3.89℃ 和 3.19℃,相变潜热分别为 192.61 J/g 和 189.21 J/g;相变可调规律性良好的二元复配物是正癸酸/正癸醇,正癸酸质量分数在 34.51% ~ 47.24% 之间变化时,Onset 温度范围 0.96 ~ 3.60℃,相变潜热 155 ~ 171 J/g;正癸酸/月桂酸甲酯复配物相变潜热高,可作为 0℃ 左右相变材料;正癸酸/十四烷(17.84:82.16) Onset 温度 3.18℃,相变潜热 200.95 J/g。

因此,筛选出了正癸酸/月桂酸甲酯、正癸酸/正癸醇、月桂酸/十四烷、月桂酸甲酯/月桂酸、正癸酸/十四烷 5 种组合,Onset 温度 0 ~ 4℃,相变潜热 150 ~

表 3 二元复配物 DSC 测试
Tab.3 DSC test of two organics

正癸酸/ 月桂酸 甲酯	质量比	8.21:91.79	16.69:83.31	22.91:77.09	27.19:72.81	31.83:68.17	37.68:62.32	42.71:57.29
	Onset 温度/℃	0.12	0.064	0	0	0.37	0.13	0.16
	相变潜热/(J·g ⁻¹)	173.34	170.30	167.61	163.74	169.77	164.06	167.08
正癸酸/ 正癸醇	质量比	27.35:72.65	31.90:68.10	37.10:62.90	41.31:58.69	45.62:54.38	47.24:52.76	54.26:45.74
	Onset 温度/℃	-5.32	-0.92	1.03	2.21	3.60	3.44	3.27
	相变潜热/(J·g ⁻¹)	154.44	165.05	160.31	162.03	155.55	162.44	154.16
月桂酸/ 十四烷	质量比	3.12:96.88	6.17:93.83	13.12:86.88	15.49:84.51	18.18:81.82	20.23:79.77	22.25:77.75
	Onset 温度/℃	4.03	3.89	3.98	3.98	3.97	4.04	4.04
	相变潜热/(J·g ⁻¹)	207.05	192.61	200.54	195.20	194.62	198.96	196.24
月桂酸 甲酯/月 桂酸	质量比	77.16:22.84	83.10:16.90	85.34:14.66	92.48:7.52	96.11:3.89	97.97:2.03	99.02:0.98
	Onset 温度/℃	2.16	2.46	2.32	2.63	1.90	2.45	2.97
	相变潜热/(J·g ⁻¹)	163.53	168.75	159.21	166.99	167.46	165.83	175.05
正癸醇/ 月桂酸	质量比	75.95:24.05	79.33:20.67	81.81:18.19	85.21:14.79	89.81:10.19	93.70:6.30	95.20:4.80
	Onset 温度/℃	2.16	2.46	2.32	2.63	1.90	2.45	2.22
	相变潜热/(J·g ⁻¹)	163.53	168.75	159.21	166.99	167.46	165.83	162.03
正癸酸/ 十四烷	质量比	12.48:87.52	17.84:82.16	22.68:77.32	26.34:73.66	29.83:70.17	33.48:66.52	38.52:61.48
	Onset 温度/℃	3.26	3.18	3.19	3.21	3.43	3.38	3.24
	相变潜热/(J·g ⁻¹)	187.38	200.95	189.21	186.32	182.24	191.31	191.43

210 J/g,符合目标 Onset 温度 0~6℃、相变潜热较高的要求。

2.4 蓄冷剂的 $T-t$ 曲线

取复配物月桂酸/十四烷、正癸酸/正癸醇、正癸酸/月桂酸甲酯、月桂酸甲酯/月桂酸、正癸酸/十四

烷做冻结实验,进而得到 $T-t$ 曲线。由图 2 可知,复配物过冷现象不明显,分别在 4.2、2.5、0.8、1.4、3.6℃ 时冻结速率明显减缓,结果与 DSC 测试相符。冻结曲线表明蓄冷剂均能达到共融,基本无过冷现象,理化性能较稳定。

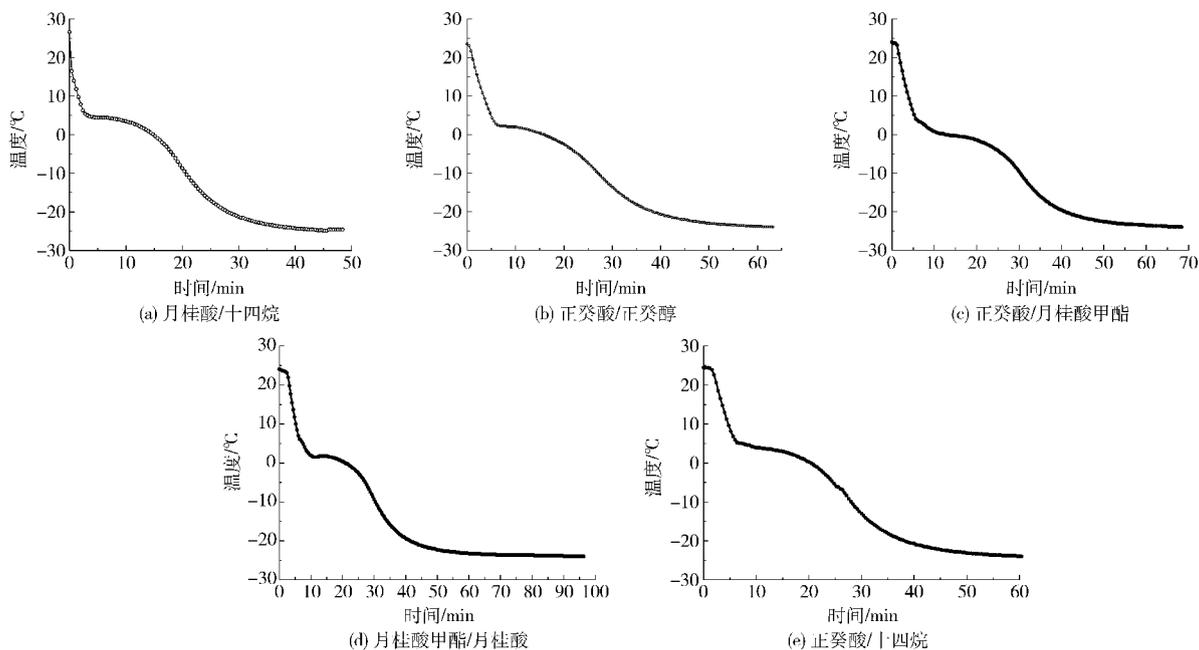


图 2 蓄冷剂的 $T-t$ 曲线

Fig. 2 $T-t$ curves of PCMs

2.5 稳定性分析

稳定性试验选用月桂酸/十四烷(6.17:93.83)、正癸酸/正癸醇(41.31:58.69)、正癸酸/月桂酸甲酯(31.83:68.17)、月桂酸甲酯/月桂酸(85.34:14.66)、正癸酸/十四烷(22.68:77.32),经过 50 次冻融循环后进行 DSC 测试。

表 4 为冻融前后 DSC 测试结果,由表 4 可知:正癸酸/正癸醇经过 50 次冻融循环后 Onset 温度下降了 1℃,相变潜热变化不大,另外 4 组物质热物性基本没有变化。因此,复配物重复性较好,可在实际应用中重复使用。

表 4 循环冻融前后 DSC 测试

Tab. 4 DSC test results of two organics before and after freeze-thaw

复配物	Onset 温度/℃		相变潜热/(J·g ⁻¹)	
	循环冻	循环冻	循环冻	循环冻
	融前	融后	融前	融后
月桂酸/十四烷	3.89	3.87	193.36	206.07
正癸酸/正癸醇	2.12	1.08	167.67	168.74
正癸酸/月桂酸甲酯	0.38	0.08	169.49	172.88
月桂酸甲酯/月桂酸	2.32	2.06	158.58	165.90
正癸酸/十四烷	3.19	3.12	191.48	195.59

3 结论

(1) 利用 DSC 评价了 6 种有机物质的相变特

性。结合理论计算和实际 DSC 测试,筛选出正癸酸/月桂酸甲酯、正癸酸/正癸醇、月桂酸/十四烷、月桂酸甲酯/月桂酸、正癸酸/十四烷 5 种组合,Onset 温度 0~4℃,相变潜热 150~210 J/g,符合目标 Onset 温度 0~6℃、相变潜热较高的要求。

(2) 上述复配组合中,相变潜热最大且共融性和稳定性最好的二元复配物是月桂酸/十四烷(质量比 3.12:96.88),Onset 温度 4.03℃,相变潜热 207.05 J/g;热物性能较好且成本较低的是月桂酸/十四烷(6.17:93.83),Onset 温度 3.89℃,相变潜热 192.61 J/g;相变可调规律性良好的二元复配物是正癸酸/正癸醇,正癸酸质量分数在 34.51%~47.24%之间,Onset 温度 0.96~3.60℃,相变潜热 155~171 J/g;正癸酸/月桂酸甲酯复配物相变潜热高,可作为 0℃ 左右相变材料;正癸酸/十四烷(17.84:82.16) Onset 温度 3.18℃,相变潜热 200.95 J/g,在该配比下性能优异。

(3) 经过 50 次冻融循环之后,5 组复配物的热物性变化不大,且实验中物质之间没有出现明显的分层现象,说明复配物具有良好的理化性能,并可重复使用,进一步降低成本,节约能源。因此,提出的 0~4℃ 温区有机复合相变蓄冷剂具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- 1 毋庆刚. 我国冷链物流发展现状与对策研究[J]. 中国流通经济, 2011, 30(2): 24-28.
WU Qinggang. The current situation and the countermeasures of China's cold chain logistics development[J]. China Business and Market, 2011, 30(2): 24-28. (in Chinese)
- 2 孟多. 定形相变材料的制备与建筑节能应用[D]. 大连:大连理工大学, 2010.
MENG Duo. Preparation and building energy conservation application of form-stable phase change materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010. (in Chinese)
- 3 ZALBA B, MARLN 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.
- 4 KHUDHAIR A M, FARID M M. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(2): 263-275.
- 5 应铁进, 朱冰清, 戚晓丽, 等. 用于农产品保鲜的有机物水溶液相变蓄冷剂[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(2): 208-212, 207. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150231&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.02.031.
YING Tiejun, ZHU Bingqing, QI Xiaoli, et al. Development of organics solution phase change materials for preservation of agricultural products[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(2): 208-212, 207. (in Chinese)
- 6 张东, 周剑敏, 吴科如, 等. 颗粒型相变储能复合材料[J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 103-109.
ZHANG Dong, ZHOU Jianmin, WU Keru, et al. Granulated phase changing composite for energy storage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(5): 103-109. (in Chinese)
- 7 王宇欣, 刘爽, 王平智, 等. 温室蓄热微胶囊相变材料制备筛选与性能表征[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(9): 348-358. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160947&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.09.047.
WANG Yuxin, LIU Shuang, WANG Pingzhi, et al. Preparation and characterization of microencapsulated phase change materials for greenhouse application[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(9): 348-358. (in Chinese)
- 8 BO H, GUSTAFSSON E M, SETTERWALL F. Tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems[J]. Energy, 1999, 24(12): 1015-1028.
- 9 SALYER I O. Phase change materials incorporated throughout the structure of polymer fibers: U. S., 5,885,475[P]. 1999-03-23.
- 10 张奕, 张小松. 有机相变材料储能的研究和进展[J]. 太阳能学报, 2006, 27(7): 725-730.
ZHANG Yi, ZHANG Xiaosong. The development of the study of energy storage using organic phase change materials[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2006, 27(7): 725-730. (in Chinese)
- 11 SARIER N, ONDER E. Organic phase change materials and their textile applications: an overview[J]. Thermochemica Acta, 2012, 540(1): 47-60.
- 12 FANG G, LI H, YANG F, et al. Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153(1): 217-221.
- 13 FU X, LIU Z, XIAO Y, et al. Preparation and properties of lauric acid/diatomite composites as novel form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. Energy and Buildings, 2015, 104(1): 244-249.
- 14 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 and Management, 2015, 95(1): 193-228.
- 15 李忠, 井波, 于少明. CA-SA/蒙脱土复合相变储能材料的制备、结构与性能[J]. 化工新型材料, 2007, 35(3): 42-44.
LI Zhong, JING Bo, YU Shaoming. Preparation, structure and properties of CA-SA/montmorillonite composite phase change energy storage materials[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(3): 42-44. (in Chinese)
- 16 尚建丽, 张浩. 癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储温复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2015, 33(2): 341-349.
SHANG Jianli, ZHANG Hao. Preparation and characterization of decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 33(2): 341-349. (in Chinese)
- 17 孔德玉, 潘罗晟, 詹树林, 等. 无机水合盐相变陶粒的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(7): 1051-1058.
KONG Deyu, PAN Luosheng, ZHAN Shulin, et al. Preparation and properties of phase change ceramsite loaded with inorganic salt hydrate[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(7): 1051-1058. (in Chinese)
- 18 高斯. 保温包装中蓄冷剂的研制[D]. 无锡:江南大学, 2012.
GAO Si. Research on cold storage agent for insulation packaging[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012. (in Chinese)
- 19 YE Hong, GE Xinshi. Preparation of polyethylene-paraffin compound as a form-stable solid-liquid phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 64(1): 37-44.
- 20 吕石磊, 冯国会, 朱能. 脂肪酸类相变材料在节能建筑中应用的可行性研究[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版, 2006, 22(1): 129-132.
LÜ Shilei, FENG Guohui, ZHU Neng. Research on feasibility of the application of fatty acids in energy-saving buildings[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2006, 22(1): 129-132. (in Chinese)