

doi:10.20094/j.issn.1674-0548.2023.02.071

# 相变蓄冷材料研究进展和应用综述

焦峰 李晓凤 马臻 马阔 李靖 吕桂花 俞祖辉

(天津商业大学冷冻冷藏技术教育部工程研究中心 天津 300134)

**摘要** 基于近年来国内外对相变蓄冷材料的研究成果,对相变蓄冷材料存在的问题进行分析,综述了无机相变蓄冷材料、有机相变蓄冷材料、复合相变蓄冷材料的发展研究现状,总结了相变蓄冷材料在蓄冷空调系统、冷链运输、商用制冷、蓄冷冰箱、纺织品调温等方面的应用。

**关键词** 相变材料;相变温度;相变潜热;蓄冷

## Review on Research Progress and Applications of Phase Change Materials for Cold Storage

Jiao Feng Li Xiaofeng Ma Zhen Ma Kuo Li Jing Lv Guihua Yu Zuhui

(Tianjin University of Commerce, Refrigeration Engineering Research Center of Ministry of Education, Tianjin, 300134, China)

**Abstract** Based on the research results of phase change cold storage materials at home and abroad in recent years. This paper analyzes the problems of phase change cold storage materials, reviews the development status of inorganic phase change cold storage materials, organic phase changes cold storage materials and composite phase change cold storage materials, and summarizes the applications of phase change cold storage materials in cold storage air-conditioning systems, cold chain transportation, commercial refrigeration, cold storage refrigerators, textile temperature regulation, etc.

**Keywords** phase change materials; phase transition temperature; latent heat of phase change; cold thermal energy storage

在“双碳”目标的引领下,我国将持续推进能源结构调整,大力发展可再生能源,提高能源利用率。蓄冷是众多可提高能源利用率的技术之一,可以有效解决新能源在时间、空间等方面供求不匹配的矛盾,缓解用电高峰时电网的配电压力,同时结合峰谷电价政策显著降低制冷设备的运行费用。

蓄冷技术根据蓄冷方式可以划分为潜热蓄冷、显热蓄冷和化学反应蓄冷三种类型。潜热蓄冷因其具有储能密度较高、热效率高、储/放冷过程中温度恒定或近似恒定等优点而被广泛应用在制冷领域<sup>[1]</sup>。本文总结了近年来国内外学者对相变蓄冷材料的研究现状以及蓄冷技术在空调蓄冷、冷链运输、商用制冷、纺织品调温等方面的应用,并提出了相变蓄冷材料下一步的研究方向。

## 1 相变蓄冷材料的分类及其研究现状

相变蓄冷材料根据化学成分可分为无机相变材

料、有机相变材料和复合相变材料三类。

### 1.1 无机相变蓄冷材料

无机类相变材料主要包括结晶水合盐、熔融盐、金属合金等(见表1)。其中,结晶水合盐材料的储能密度较高、相变温度稳定、导热性良好、价格便宜,但大多数具有腐蚀性、过冷度较大以及相分离的问题,相关研究思路和解决办法如下。

#### 1.1.1 去腐蚀性研究

黄艳<sup>[2]</sup>等将甲酸钠( $\text{CHNaO}_2$ )水溶液和不同质量百分比的硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )进行复配,研制了一种相变温度在 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 左右、相变潜热高、热物性良好的冷冻运输用蓄冷材料,一定程度缓解了无机物的腐蚀性。窦堯<sup>[3]</sup>等在八水氢氧化钡( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )体系中加入葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )作为缓蚀剂,发现 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 分子经醛缩合形成更稳定致密的缓蚀膜结构,该结构可有效阻碍材料对金属的腐蚀(图1、图2)。

通讯作者:李晓凤,实验师,研究方向为制冷系统优化节能及低温储能技术。

表 1 几种常用无机相变蓄冷材料及其物性参数

Tab. 1 Several commonly used inorganic phase change cold storage materials and their physical properties

序号	相变材料	相变温度 (°C)	相变潜热 (kJ/kg)	导热系数 W/(m K)
1	15%的NaCl溶液 <sup>[4]</sup>	-11	153	
2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> Cl、KCl、K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、CMC、六偏磷酸钠、硼砂、硼酸) <sup>[5]</sup>	8.25	114.4	
3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> Cl、KCl、硼砂、PAAS) <sup>[6]</sup>	6.4	141	0.547
4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> Cl、TiO <sub>2</sub> 纳米颗粒、硅胶粉) <sup>[7]</sup>	7.33	135	
5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> Cl、硼砂、PAC) <sup>[8]</sup>	10.3	142.7	
6	甲酸钠, 氯化钾, 蒸馏水浓度比为22% : 8% : 70% <sup>[9]</sup>	-23.8	250.3	
7	NaCl作为主储能剂, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 与KCl作为降温剂 <sup>[10]</sup>	-24	200	

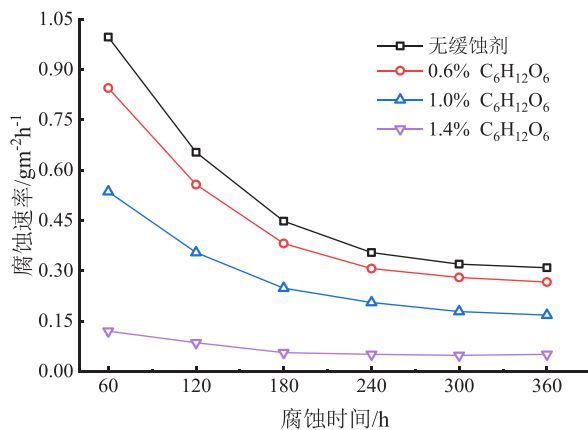


图 1 铜试样在添加缓蚀剂的八水合氢氧化钡体系中的腐蚀速率<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Corrosion rate of copper specimen in barium hydroxide octahydrate system with corrosion inhibitor added

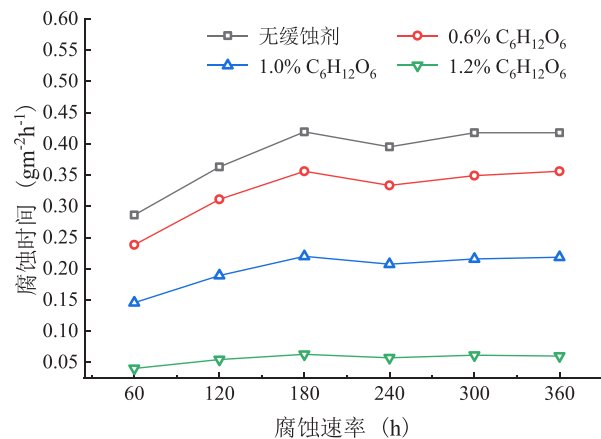


图 2 铝试样在添加缓蚀剂的八水合氢氧化钡体系中的腐蚀速率

Fig. 2 Corrosion rate of aluminum samples in barium hydroxide octahydrate system with corrosion inhibitor added

### 1.1.2 去过冷度研究

水合盐溶液冷却至凝固点以下某一温度时才会结晶凝固的现象称为过冷。过冷会引起凝固温度下降, 间接导致蓄冷系统能耗增加。根据非均匀成核理论, 在材料中添加成核剂, 可起到诱导成核的作用<sup>[11]</sup>, 继而降低其过冷度。目前相变材料的成核剂主要分为无机水合盐类和纳米流体类。

#### (1) 无机水合盐类

Ye L.<sup>[12]</sup>等研究了不同质量分数的成核剂焦磷酸钠 (TSPP) 和不同质量分数的增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC) 和聚丙烯酸钠 (PASS) 对相变材料 PCM 的过冷度和相应的相变温度的影响 (图3), 结果表明, 通过添加1% CMC和0.4% TSPP可以有效解决无机水合盐类相变材料的过冷问题。Dong

X.等<sup>[13]</sup>研究了5种成核剂对十水硫酸钠相变材料的过冷度的影响, 研究表明当分别添加质量分数为5%十水四硼酸钠 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) 和5%九水硅酸钠 (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) 时, 可将十水硫酸钠的过冷度从10 °C分别降至1.5 °C和1 °C。

#### (2) 纳米流体类

Wu T.等<sup>[14]</sup>采用质量分数为23%的MgCl<sub>2</sub>, 在多孔壁碳纳米管与成核剂 (CaCl<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>) 的协同作用下, 该纳米流体相变材料的过冷度降低了89%。杨宁<sup>[7]</sup>等以Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O与NH<sub>4</sub>Cl为共晶盐蓄冷主材, 加入不同质量分数的纳米TiO<sub>2</sub>颗粒为成核剂, 得出当TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的质量分数为3.6%时, 过冷度降为0.5 °C。

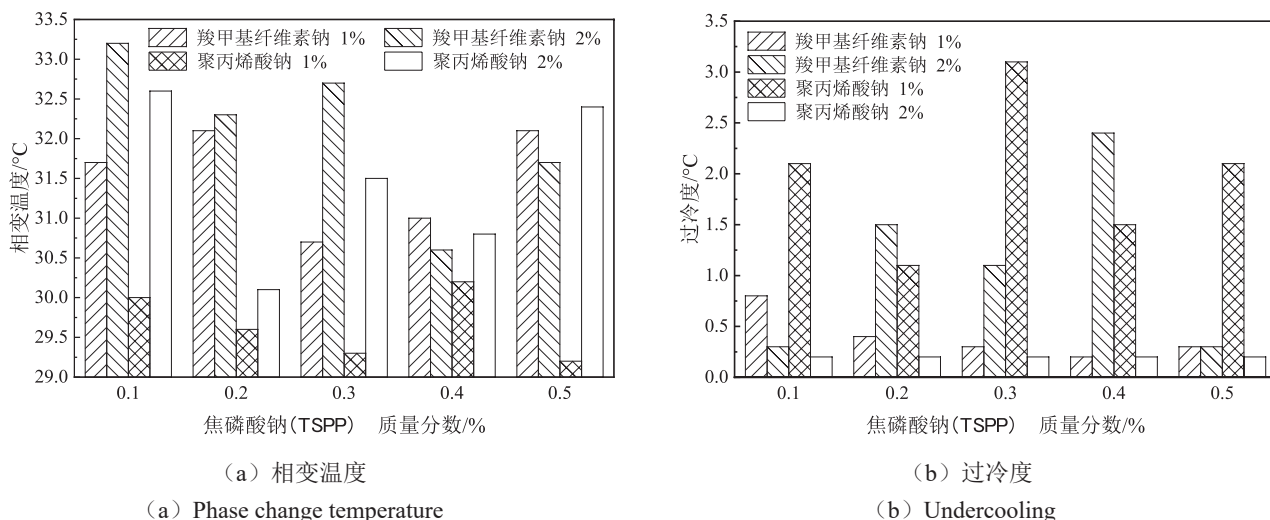


图 3 不同质量分数的羧甲基纤维素钠 (CMC) 和聚丙烯酸钠 (PASS) 对相变材料性能的影响<sup>[12]</sup>

Fig. 3 Carboxymethyl cellulose sodium (CMC) and sodium polyacrylate (PASS) of different mass fractions on the performance of phase change materials

### 1.1.3 去相分离问题研究

相分离现象即水合盐溶液经过多次反复的相变过程后导致的固、液分层现象。相分离会导致相变材料失去蓄冷能力，极大地缩短材料的使用寿命<sup>[15]</sup>。目前，常用的去相分离方法有添加增稠剂、晶体改变剂和搅拌法等，其中添加增稠剂是应用最广的方法。杨晋<sup>[16]</sup>等选用五种材料分别作为增稠剂进行试验研究，发现添加质量分数1%~2%的高分子聚

合物类增稠剂就能改善相分离。Oh K.等<sup>[17]</sup>研究了纳米原纤化纤维素的增稠效果，结果表明添加质量分数为1% 纳米原纤化纤维素的相变体系消除了相分离现象，且提高了相变材料的潜热值。Bao X.<sup>[18]</sup>等提出将质量分数为25 %的高吸水性聚合物 (SAP) 用作增稠剂加入到 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中，得出SAP抑制其相分离情况效果显著 (如图4)。

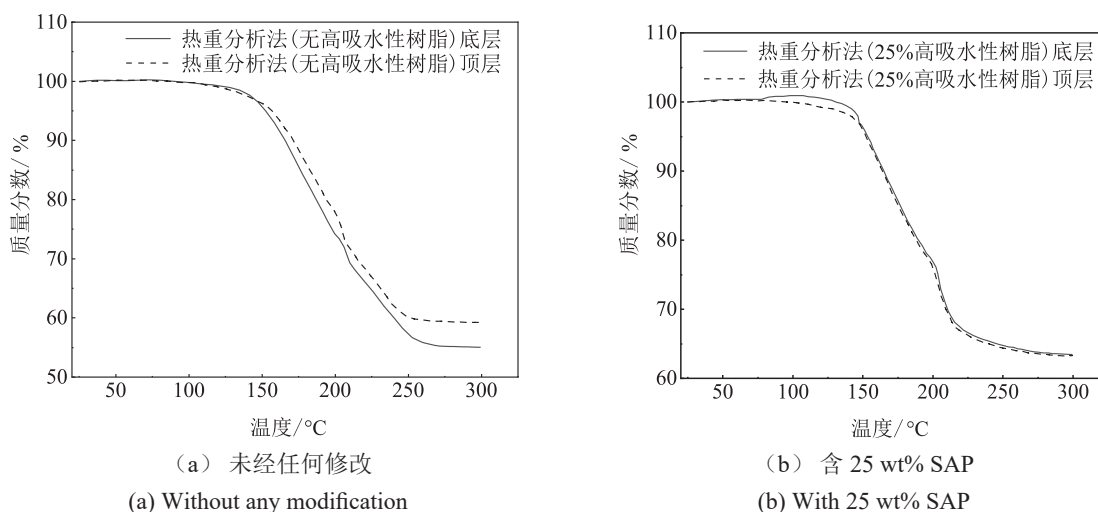


图 4  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  样品顶层和底层的TGA曲线<sup>[18]</sup>

Fig. 4 TGA curves of top and bottom layers of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  samples

### 1.2 有机相变蓄冷材料

有机相变蓄冷材料主要包括烷烃类和非烷烃类，如表2所示。相对于无机相变蓄冷材料而言，

有机相变材料具有腐蚀性小、不易出现相分离和过冷现象<sup>[19]</sup>等优点，但是其相变潜热和导热系数低，并且易燃<sup>[11]</sup>，导致设备损坏，威胁人的生命安全。

表 2 几种常用的有机相变蓄冷材料及其物性  
Tab. 2 Several commonly used organic phase change cold storage materials and their physical properties

序号	相变材料	相变温度 (°C)	相变潜热 (kJ/kg)	导热系数W/(m·K)
1	石蜡RT-9HC <sup>[20]</sup>	-9~10	202	液0.174固0.309
2	乙二醇 <sup>[21]</sup>	-13		
3	石蜡RT11HC <sup>[22]</sup>	10~12		0.2
4	甘露醇水溶液 <sup>[23]</sup>	-3~-3.5	276.2	
5	三甘醇 <sup>[24]</sup>	-7	247	
6	四氢呋喃 <sup>[25]</sup>	5	280	
7	月桂酸甲酯 <sup>[26]</sup>	5.48	224	
8	石蜡C14 <sup>[27]</sup>	5.5	228	
9	聚乙二醇E-40 <sup>[28]</sup>	8	99.6	0.18 (L)
10	正癸酸/月桂酸甲酯 (摩尔比例 30:70) <sup>[29]</sup>	1.62	193.4	
11	正癸酸/正癸醇 (摩尔比例 36:64) <sup>[29]</sup>	3.8	180.94	
12	月桂酸/十四烷 (摩尔比例 21:79) <sup>[29]</sup>	5.51	209.42	
13	十六烷和十四烷 (体积比 63.33:36.67) <sup>[30]</sup>	9.4	145.9	
14	月桂酸、正辛酸 (质量比为 21:79) <sup>[31]</sup>	7.73	134	
15	辛酸、肉豆蔻醇 (质量比 73.7:26.3) <sup>[32]</sup>	6.9	169.1	
16	辛酸 (OA)、月桂酸 (LA) <sup>[33]</sup>	6.2	136.43	

### 1.2.1 增加相变潜热

单一有机相变材料大多存在相变温度不可调、相变潜热较低等问题,通常需要进行二元甚至是多元复配以克服上述问题<sup>[29]</sup>。章学来<sup>[31]</sup>通过对不同质量的月桂酸、正辛酸进行的复配发现,当月桂酸、正辛酸质量配比为21:79时,得到的相变材料相变温度为7.73 °C,相变潜热为134 kJ/kg,且循环稳定性好。唐恒博<sup>[32]</sup>通过对辛酸/月桂醇、癸酸/月桂醇、辛酸/肉豆蔻醇3组二元混合材料比较,其中辛酸/肉豆蔻醇 (质量比73.7/26.3) 样品的性能最好,其相变温度为6.9 °C,相变潜热为169.1 kJ/kg。应铁进<sup>[34]</sup>等配置了甘氨酸为0.4~0.8 mol/L,丙三醇为0.1 mol/L,质量分数为0.1 %苯甲酸钠和0.75%~0.81%高吸水树脂 (SAP) 的蓄冷剂,其相变潜热在300 kJ/kg左右,相变温度在-7.3~5 °C。

### 1.2.2 改善导热性能

#### (1) 利用纳米材料

Liu Y.等<sup>[35]</sup>研究证实氧化石墨烯纳米片和超声振荡在加速纳米流体相变材料的成核方面具有优异的性能,导热性能提高了25 %。Wang J.<sup>[25]</sup>制备了由石蜡和多壁碳纳米管组成的储热纳米复合材料,导热性能提高了35%~40%,且增强了热稳定性。Baskar I.等<sup>[36]</sup>制备纳米二氧化硅与月桂酸和棕榈酸共晶混合物,导热系数提高了54.4%。

#### (2) 采用微胶囊材料

邢琳<sup>[37]</sup>等采用复凝聚法制备了微胶囊相变蓄冷材料包括十四烷 (芯材)、阿拉伯胶和明胶 (壳材),其相变温度为7.92 °C,相变潜热为191.91 kJ/kg,导热系数得到了极大的改善。Errebai F. B.<sup>[38]</sup>研究将蓄冷材料可封装在聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊石膏壳中构成微囊化,形成微胶囊相变材料 (mPCM),可储存更多的冷量,其导热性能是无石膏结构的三倍。

#### (3) 引入支撑材料

Mert H. H.等<sup>[39]</sup>制备了由正十四烷作为相变材料 (PCM) 和基于β-月桂烯基泡沫作为多孔载体组成的形状稳定的复合材料,具有良好的导热性能和热稳定性。Melone L.<sup>[40]</sup>等将微囊化的PCM与不同的支撑材料混合,配制了PCM-纤维素复合材料,并以其优秀的导热性和热稳定性用于冷藏包装。

### 1.2.3 提高阻燃性

有机相变蓄冷材料由于含碳量较高,具有高可燃性,常添加阻燃剂降低其可燃性。Song G.等<sup>[41]</sup>实验研究表明纳米氢氧化镁可提高石蜡相变材料阻燃性。Luo Y.等<sup>[42]</sup>通过用含磷分子对硬脂醇 (SAL) 进行化学改性,并以具有多孔结构的 MXene作为支撑骨架,极大提高了材料的阻燃性及稳定性。Liao H.等<sup>[43]</sup>制备的基于 1-十八烷和生物基阻燃外壳的



PCM 解决泄漏问题并提高了 PCM 阻燃性。

表 3 几种常用的复合相变蓄冷材料及其物性

Tab. 3 Several commonly used composite phase change cold storage materials and their physical properties

序号	相变材料	相变温 (°C)	相变潜热 (kJ/kg)	导热系数W/(m K)
1	氯化钾质量分数2%、甘氨酸质量分数1.37%、SAP 质量分数3.37% <sup>[44]</sup>	-6.08	318.14	
2	苯甲酸钠、水、0.1%硅藻土 <sup>[45]</sup>	-4.06	316.632	
3	20%氯化钠溶液和50% 丙三醇溶液按质量比为 2.5:7.5混合 <sup>[46]</sup>	-31.5 °C	175.3	
4	添加了1%的SAP和0.03%的硅藻土的去矿物质水 (软化水) <sup>[47]</sup>	0.41	332.7	0.53
5	添加了5%的SAP和0.03%的硅藻土的18%的氯化钠 溶液 <sup>[47]</sup>	-18.98	120.6	0.48
6	5%的山梨醇水溶液+0.40%TiO <sub>2</sub> + 1.0%聚丙烯酸钠 <sup>[48]</sup>	-2.9	293.8	0.62
7	丙三醇、氯化钠和水的 质量比为15%:10%:75% <sup>[49]</sup>	-21.4	125.3	
8	辛酸的质量分数为74%，十四醇的质量分数为 26%,添加质量分数为6%的石墨 <sup>[50]</sup>	6.6	145.3	
9	丙三醇：氯化铵：水=1：2：7 <sup>[51]</sup>	-17.6	197.7	0.57
10	32%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O+48%Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O+16% NH <sub>4</sub> Cl+1.6%硼砂+1.6%CMC+0.8%纳米TiO <sub>2</sub> <sup>[52]</sup>	6.1~6.3	130~139	0.798
11	月桂酸、棕榈酸 纳米 SiO <sub>2</sub> <sup>[36]</sup>	0	过冷度1.85	
12	KCl、NH <sub>4</sub> Cl低交联聚丙烯酸钠 <sup>[53]</sup>		230.62	0.589

### 1.3 复合相变蓄冷材料

复合相变蓄冷材料是在无机相变蓄冷材料和有机相变蓄冷材料的基础上衍生出来的一种较为新型的蓄冷材料。可兼具无机和有机相变蓄冷材料的优点，常见的复合相变蓄冷材料如表3所示。

刘方方<sup>[45]</sup>研发了以苯甲酸钠的水溶液为主储能剂，以0.1%和0.2%的硅藻土作为成核剂，其相变温度为-4.06 °C，相变潜热在300 kJ/kg以上，无过冷现象。Lin N.等<sup>[54]</sup>通过搅拌和熔化的方法将冷却剂(NH<sub>4</sub>Cl和KCl)、增稠剂(CMC)和成核剂(硼砂)添加到SSD(硫酸钠十水合物)中，可有效抑制过冷和相分离。Liu K.<sup>[53]</sup>通过将共晶盐水(氯化钾和氯化铵溶液)加入到高吸水性聚合物(SAP)中，消除了过冷。

## 2 相变蓄冷材料的应用

### 2.1 相变蓄冷空调系统

#### 2.1.1 相变蓄冷型潜热输送空调系统

传统的水蓄冷系统结构简单、安全、投资和维护费用低，但水的密度较低，相变材料蓄冷储能密

度较大，制冷效率较高。四丁基溴化铵(TBAB)是一种相变材料，其水溶液浓度为40.5%时，相变温度约为12 °C，添加6%~8%的NaCl后，TBAB溶液的相平衡温度约为6~8 °C，且具有良好的流动性,可在管道系统中泵送。TBAB包络化合物浆(CHS)的载冷密度为冷冻水载冷密度的3.33~4.76倍，系统的循环流量仅相当于冷冻水载冷系统的1/4~1/3<sup>[55]</sup>。相变微胶囊悬浮液由相变微胶囊、基液组成的一种潜热型功能热流体，具有较高的载冷密度，且换热能力强<sup>[56]</sup>，王雪雷<sup>[57]</sup>以正十四烷为芯材，壳聚糖为壁材，在最佳制备工艺下相变微胶囊的相变温度为7.7 °C，相变潜热为123.7 kJ/kg，以相变微胶囊悬浮液为载冷剂，风机盘管空气侧温差和制冷量随其浓度的增加先增加后降低。

#### 2.1.2 相变蓄冷型太阳能空调系统

太阳能空调能耗低，但太阳能的辐射值波动较大。通过将相变蓄冷技术与太阳能空调系统结合，能够提高系统运行稳定性，提高制冷系统的工作效率及太阳能的利用率。尹卓<sup>[58]</sup>等人研究了光伏直接驱动压缩机的冰蓄冷空调系统，制冷系统在白天工

作9 h进行蓄冷,可在夜间为26 m<sup>2</sup>房间供冷7.4 h。Li G.等<sup>[59]</sup>人对光伏直驱冰蓄冷空调系统的压缩机匹配及光伏的扰动进行了实验,制冰性能良好,运行可靠,最高系统COP达到0.289。王瑞<sup>[60]</sup>搭建了一套光伏直驱冰蓄冷空调系统,当系统采用制冰并同时融冰供冷模式为房间供冷时,系统供冷COPsolar(太阳能制冷性能)高达0.37,与以蓄电池为储能装置的光伏空调系统相比系统供冷COPsolar高出2%。

## 2.2 冷链运输

### 2.2.1 蓄冷式冷库

将相变蓄冷技术应用于冷库,结合峰谷电价政策,可降低冷库内的温度波动,提高能源的利用率,节约冷库运行成本。Sarkar S.等<sup>[28]</sup>使用调温相变材料掺杂聚氨酯泡沫作为冷库的建筑构件,利用其绝缘和蓄热特性的相互优势,有效减少冷负荷。赵建辉<sup>[61]</sup>改造集装箱为冷库,使用正十四烷为相变蓄冷材料,相变温度为4.29℃,潜热为216.2 kJ/kg,满足血液和疫苗的温度要求。邵阳等<sup>[62]</sup>提出了一种顶置蓄冷板的冷库设计,冷库的制冷系统在进行融霜时,通过试验研究得出,库内温度波动比无蓄冷板冷库减小2.49~2.92℃。

### 2.2.2 蓄冷式冷藏汽车

冷藏车应用传统的制冷方式制冷时,具有能耗高、车厢内温度波动大等问题,将相变蓄冷材料应用到冷藏车中,可减小不同温区的温度波动,有效解决冷藏车控温难的问题。谢如鹤等<sup>[63]</sup>对冷藏车车厢中冷板顶置、侧置、部分顶置部分侧置三种冷板布置方式进行了研究,结果表明部分顶置部分侧置的方式更利于车厢内的温度均匀分布和延长保温时间。刘广海等<sup>[64]</sup>设计了一款整体式相变蓄冷型冷藏车,相对分体式冷藏车而言,该车温度的不均衡系数减少了50%以上,平均温度波动值也降低了48.7%;同时汽车重心下降了25.9%。

### 2.2.3 蓄冷式保温箱

蓄冷型运输保温箱由保温箱和蓄冷板构成,可以根据不同的使用温度向运输箱中放入不同种类和数量的蓄冷剂来实现低温冷藏运输的目的。Du J.等<sup>[65]</sup>研究了相变材料的放置位置、熔点和保温材料对箱体冷却时间的影响。结果表明,当蓄冷材料在保温箱顶部和四周均匀布置的情况下,可以达到46.5 h的冷藏时间。吉宁等<sup>[66]</sup>以蓝莓(粉蓝)鲜果为对象,研究了“1-甲基环丙烯+蓄冷剂+保温包装”模式模拟运输蓝莓鲜果效果结果表明,运输24 h,腐

烂率比对照组低14%~19%,能维持果胶酶活性最低,并保持花色素苷、总酚、维生素C、谷胱甘肽含量。

## 2.3 商用制冷

### 2.3.1 相变蓄冷商超冷柜

随着相变储能材料的发展,商超冷柜的节能问题受到了广泛的关注,相变蓄冷材料的应用可降低商超冷柜能耗和温度回升。韦自妍<sup>[4]</sup>研究发现当环境温度分别在25℃和0℃时,相同时间内,与未放置蓄冷材料组相比,放置蓄冷材料组的冷柜温度回升幅度分别减缓了42.17%和33.85%,耗电量分别减少了2.02%和4.87%。Lu W.<sup>[67]</sup>等研究发现添加适量的成核剂可以显著降低过冷量,即具有成核剂的水基PCM是冷藏食品展示柜中的良好候选材料。

### 2.3.2 冷藏展示柜

冷藏展示柜在商场、超市等场所用来展示食品、药品等物品。Wu X.<sup>[68]</sup>等为食品立式开放式冷藏展示柜,设计了一种填充三种相变材料的复合货架。发现食品包装的平均温度降低了13.7%~32%;温度波动降低53.3%~83.3%。Alzuwaid F.<sup>[69]</sup>等对带有和不带相变材料的开放式多层展示柜进行模拟,结果表明,安装PCM可以降低能耗和除霜对温度的影响。Maderić D.<sup>[70]</sup>等在具有潜热储存的饮料展示柜上进行研究,改变其控制系统的设计和运行策略可以减少能量损失,并显著提高能源利用效率。

## 2.4 蓄冷冰箱

王梦凯等<sup>[49]</sup>研制出由质量分数为15%丙三醇、10%氯化钠和75%水组成的复合相变蓄冷材料用于冷冻室,其相变温度为-21.4℃,相变潜热为125.3 kJ/kg,无相分离现象,热物性较好。Liu Z.等<sup>[47]</sup>研究了一种使用PCM的新型风冷家用冰箱,与不带PCM的冰箱原型相比,能耗降低18.6%,压缩机开启时间降低13.6%。Maiorino A.<sup>[71]</sup>等人将水作为相变材料布置在家用冰箱的机架下方和蒸发器的上下方,减少了冰箱内温度的波动,延长了压缩机的关闭时间并降低了其开关频率。

## 2.5 纺织品调温

随着人们对纺织品性能要求的不断提高,相变储能材料逐步走进了纺织品领域。由于相变储能材料在液态时容易流动散失,所以须进行微胶囊化处理。微胶囊化是将直径1~1000 μm的固体或液体粒子埋入硬壳的物理和化学过程<sup>[72]</sup>。张富丽<sup>[73]</sup>介绍了微胶囊相变材料的调节作用,有效改善了人体与

服装间的微气候。黄天宸<sup>[74]</sup>等使用两种国产相变纤维纱线,设计了10种相变纤维含量不同的纬二重织物,进行纱线热性能测试,发现在设计织造调温织物时,相变纤维质量分数应以50%为宜。Larciprete M. C.<sup>[75]</sup>等研究由棉纱和分散的PCMs组成的纺织品可以实现红外发射率的动态调谐,为可调发射率智能纺织品设计提出了新的思路。

### 3 结论

相变蓄冷材料因其优越的蓄能性质,可以缓解用电高峰时电网压力,降低设备运行费用,高效利用可再生能源,因此相变蓄冷材料应用越来越广泛。本文对相变蓄冷材料的分类、不同类相变材料及相变蓄冷材料应用的研究现状进行了总结:

(1) 无机相变蓄冷材料储能具有密度较高、相变温度稳定、导热性良好等优势,但存在腐蚀性、过冷度、相分离问题,可通过形成缓蚀膜,添加成核剂,添加增稠剂、晶体改变剂或搅拌均等方法进行改善。

(2) 有机相变蓄冷材料虽改善了无机相变蓄冷材料腐蚀性等特点,但其具有相变潜热和导热系数较低,易燃等危害。可利用多元材料混合克服温度不可调和相变潜热低的缺点;利用纳米材料、微胶囊材料,引入支撑材料等方式改善导热性能,并加入阻燃剂提高阻燃性和稳定性。

(3) 复合相变蓄冷材料可兼具无机和有机相变蓄冷材料的优点,应用也更广泛。

相变蓄冷材料的制备、性能的提升以及应用研究都取得了很大的进展,但是仍有一些方面需要进一步的研究:

(1) 针对相变蓄冷材料的导热系数、蓄冷密度、新型材料结构、比热容、稳定性等物理性能应进行更深一步研究,以建立完善的相变蓄冷材料的物性参数数据库,研发高性能的蓄冷材料。

(2) 研究新型相变蓄冷材料时,除了考虑对其稳定性、腐蚀性、过冷、相分离、导热、寿命等性能方面的优化,还应考虑成本、制备工艺的复杂程度、环保性、可行性等现实因素。

(3) 加强蓄冷材料与其他技术(太阳能、风能等可再生能源)的融合应用,优化不同系统间的能量协同调节,提高能源利用率。

(4) 针对蓄冷材料的布置方式、蓄冷材料泄露以及蓄冷材料的热调节功能和智能控温等问题需进行深入研究。

### 参考文献

- [1] Safari A., Saidur R., Sulaiman F., et al. A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017(70): 905-919.
- [2] 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.
- [3] 窦晓. 典型金属在三种水合盐相变蓄热材料中的腐蚀与缓蚀机理研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.
- [4] 韦自妍, 刘霞, 刘忠宝. 相变蓄冷商超冷柜的性能研究[J]. *家电科技*, 2021, 5(5): 59-63.
- [5] 刘剑虹, 刘瑞虹, 超会, 等.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 复合相变储能体系的热力学测试[J]. *节能*, 2007, 26(9): 13-14, 24.
- [6] 徐笑锋, 章学来, 李玉洋, 等. 一种低温相变材料的蓄冷特性研究[C]. 上海市制冷学会2017年学术年会论文集, 上海, 2017.
- [7] 杨宁, 王瑾, 柳建华, 等. 一种添加纳米颗粒的共晶盐空调蓄冷材料实验研究[J]. *建筑节能*, 2017(1): 10-13, 18.
- [8] 谢奕, 史波, 冯叶. 空调用共晶盐蓄冷材料的增稠特性实验研究[J]. *建筑节能*, 2020(4): 9-13, 32.
- [9] Lu W., Liu G., Xing X., et al. Investigation on ternary salt-water solutions as phase change materials for cold storage[J]. *Energy Procedia*, 2019(158): 5020-5025.
- [10] 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.
- [11] 杨晋, 殷勇高. 空调蓄冷用相变材料的研究进展[J]. *制冷学报*, 2022, 43(3): 37-44.
- [12] Ye L., Xie N., Lan Y., et al. Preparation and thermal performance enhancement of sodium thiosulfate pentahydrate-sodium acetate trihydrate/expanded graphite phase change energy storage composites[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022(50): 104074.
- [13] Dong X., Mao J., Geng S., et al. Study on performance optimization of sodium sulfate decahydrate phase change energy storage materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143(6): 3923-3934.
- [14] Wu T., Xie N., Niu J., et al. Preparation of a low-temperature nanofluid phase change material:  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  eutectic salt solution system with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020(113): 136-144.
- [15] 邵越. 钙镁氯化物水盐体系相变材料设计及性能[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [16] 杨晋, 殷勇高, 陈万河, 等. 硫酸钠水合盐相变蓄冷材料的制备及性能优化[J]. *化工进展*, 2022, 41(11): 5977-5985.
- [17] Oh K., Kwon S., Xu W., et al. Effect of micro-and nanofibrillated cellulose on the phase stability of sodium sulfate decahydrate based phase change material[J]. *Cellulose*, 2020(27): 5003-5016.
- [18] Bao X., Yang H., Xu X., et al. Development of a stable



- inorganic phase change material for thermal energy storage in buildings[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020(208): 110420.
- [19] 杨磊, 姚远, 张冬冬, 等. 有机相变储能材料的研究进展[J]. *新能源进展*, 2019, 7(5): 464-472.
- [20] Selvn H., Allouche Y., Manescu R. I., et al. Review on cold thermal energy storage applied to refrigeration systems using phase change materials[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2021(22): 100807.
- [21] Ghodrati A., Zahedi R., Ahmadi A.. Analysis of cold thermal energy storage using phase change materials in freezers[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022(51): 104433.
- [22] Chen X., Zhang Q., Zhai Z. J., et al. Performance of a cold storage air-cooled heat pump system with phase change materials for space cooling[J]. *Energy and Buildings*, 2020(228): 110405.
- [23] 戚晓丽. 复合相变蓄冷剂开发及在果蔬保鲜上的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [24] Cabeza L.F., Mehling H., Hiebler S., et al. Heat transfer enhancement in water when used as PCM in thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2002, 22(10): 1141-1151.
- [25] Wang J., Xie H., Xin Z.. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes [J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 488(1-2): 39-42.
- [26] Wan X., Chen C., Tian S., et al. Thermal characterization of net-like and form-stable ML/SiO<sub>2</sub> composite as novel PCM for cold energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020(28): 101276.
- [27] Liu Y., Liu Y., Hu P., et al. The effects of graphene oxide nanosheets and ultrasonic oscillation on the supercooling and nucleation behavior of nanofluids PCMs[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015(18): 81-89.
- [28] Sarkar S., Mestry S., Mhaske S.. Developments in phase change material (PCM) doped energy efficient polyurethane (PU) foam for perishable food cold-storage applications: A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022(50): 104620.
- [29] 李妍. 应用于冷链的有机相变蓄冷剂的制备及性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2020.
- [30] 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.
- [31] 章学来, 杨阳. 月桂酸-正辛酸低温相变材料的制备和循环性能[J]. *化学工程*, 2013, 41(11): 10-13.
- [32] 唐恒博, 武卫东, 苗朋柯, 等. 空调用二元有机相变蓄冷材料的理论预测与研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(3): 121-123.
- [33] 左建国, 李维仲, 徐士鸣. 辛酸/月桂酸作为相变蓄冷材料的热性能研究[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(1): 131-134.
- [34] 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]. *农业机械学报*, 2015, 46(2): 208-212.
- [35] Liu Y., Li X., Hu P., et al. Study on the supercooling degree and nucleation behavior of water-based graphene oxide nanofluids PCM[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2015(50): 80-86.
- [36] Baskar I., Chellapandian M., Jeyasubramanian K.. LA-PA eutectic/nano-SiO<sub>2</sub> composite phase change material for thermal energy storage application in buildings[J]. *Construction and Building Materials*, 2022(338): 127663.
- [37] 邢琳, 方贵银, 杨帆. 微胶囊相变蓄冷材料的制备及其性能研究[J]. *真空与低温*, 2006, 12(3): 153-156.
- [38] Errebai F.B., Chikh S., Derradji L., et al. Optimum mass percentage of microencapsulated PCM mixed with gypsum for improved latent heat storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021(33): 101910.
- [39] Mert H. H., Kekevi B., Mert E. H., et al. Development of composite phase change materials based on n-tetradecane and  $\beta$ -myrcene based foams for cold thermal energy storage applications[J]. *Thermochimica Acta*, 2022(707): 179116.
- [40] Melone L., Altomare L., Cigada A., et al. Phase change material cellulosic composites for the cold storage of perishable products: From material preparation to computational evaluation[J]. *Applied Energy*, 2012, 89(1): 339-346.
- [41] Song G., Ma S., Tang G., et al. Preparation and characterization of flame retardant form-stable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nano magnesium hydroxide[J]. *Energy*, 2010, 35(5): 2179-2183.
- [42] Luo Y., Xie Y., Jiang H., et al. Flame-retardant and form-stable phase change composites based on MXene with high thermostability and thermal conductivity for thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420(25): 130466.
- [43] Liao H., Duan W., Liu Y., et al. Flame retardant and leaking preventable phase change materials for thermal energy storage and thermal regulation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021(35): 102248.
- [44] 孔琪, 穆宏磊, 韩延超, 等. 复合相变蓄冷材料的制备及对香菇贮藏品质的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(15): 238-246.
- [45] 刘方方, 刘欣伟, 张紫恒, 等. 果蔬保鲜用相变蓄冷剂的研制及性能研究[J]. *河北科技大学学报*, 2018, 39(6): 540-545.
- [46] 李靖, 谢如鹤, 刘广海. 冷藏运输用新型低温相变材料及装备的研制[J]. *制冷学报*, 2018, 39(4): 32-37.
- [47] Liu Z., Zhao D., Wang Q., et al. Performance study on air-cooled household refrigerator with cold storage phase change materials[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2017(79): 130-142.



- [48] 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.
- [49] 王梦凯, 雷明镜, 韦永钰, 等. 适用于冰箱冷冻室的复合相变蓄冷材料研究[J]. 黑龙江科学, 2018, 9(12): 22-23.
- [50] 杨颖, 张伟, 董昭, 等. 冷藏车用新型复合相变蓄冷材料的制备及热性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11): 41-43.
- [51] 王莉, 陆威, 邢向海. 新型低温复合相变蓄冷材料的研制[J]. 广州化学, 2021, 46(4): 50-56.
- [52] 李梦欣, 陈鹏, 吕钟灵, 等. 复合无机盐相变蓄冷材料的制备与改性研究[J]. 制冷学报, 2021, 42(4): 106-115.
- [53] Liu K., He Z., Lin P., et al. Highly-efficient cold energy storage enabled by brine phase change material gels towards smart cold chain logistics[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022(52): 104828.
- [54] Lin N., Li C., Zhang D., et al. Emerging phase change cold storage materials derived from sodium sulfate decahydrate[J]. *Energy*, 2022(245): 123294.
- [55] 周智明, 裴清清, 沈粤. 在空调领域应用 TBAB 载冷的相变蓄冷与潜热输送技术[J]. 制冷与空调, 2010, 10(3): 30-33.
- [56] Languri E. M., Rokni H. B., Alvarado J., et al. Heat transfer analysis of microencapsulated phase change material slurry flow in heated helical coils: A numerical and analytical study[J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2018(118): 872-878.
- [57] 王雪雷. 常规空调用微胶囊相变材料的制备与应用基础研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨商业大学, 2019.
- [58] 尹卓, 李国良, 李明, 等. 光伏直驱冰蓄冷空调系统电能特性及蓄冷供冷性能分析[J]. 云南师范大学学报: 自然科学版, 2020, 40(1): 12-15.
- [59] Li G., Han Y., Li M., et al. Study on matching characteristics of photovoltaic disturbance and refrigeration compressor in solar photovoltaic direct-drive air conditioning system[J]. *Renewable Energy*, 2021(172): 1145-1153.
- [60] 王瑞. 基于不同储能模式下的太阳能光伏空调性能研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2018.
- [61] 赵建辉. 适用于血液疫苗相变材料的研制以及相变蓄能技术在部队冷藏库集装箱改造中的应用[D]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2009.
- [62] 邵阳, 刘清江, 宋瑞亭, 等. 顶置蓄冷板减少融霜热对冷库温度场的试验研究[J]. 流体机械, 2020, 48(3): 68-72, 78.
- [63] 谢如鹤, 唐海洋, 陶文博, 等. 基于空载温度场模拟与试验的冷藏车冷板布置方式优选[J]. 农业工程学报, 2017, 33(24): 290-298.
- [64] 刘广海, 吴俊章, Alan Foster, 等. GU-PCM2 型控温式相变蓄冷冷藏车设计与空载性能试验[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(6): 288-295.
- [65] Du J., Nie B., Zhang Y., et al. Cooling performance of a thermal energy storage-based portable box for cold chain applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020(28): 101238.
- [66] 吉宁, 王瑞, 曹森, 等. “1-甲基环丙烯+ 蓄冷剂+ 保温包装” 模拟运输蓝莓鲜果研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(8): 311-315, 321.
- [67] Lu W., Tassou S. A.. Characterization and experimental investigation of phase change materials for chilled food refrigerated cabinet applications[J]. *Applied Energy*, 2013 (112): 1376-1382.
- [68] Wu X., Li W., Wang Y., et al. Experimental investigation of the performance of cool storage shelf for vertical open refrigerated display cabinet[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017(110): 789-795.
- [69] Alzuwaid F., Ge Y., Tassou S., et al. The novel use of phase change materials in an open type refrigerated display cabinet: A theoretical investigation[J]. *Applied Energy*, 2016(180): 76-85.
- [70] Maderić D., Pavković B., Lenić K.. An experimental research on energy efficiency of a beverage cooler with the latent heat storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019(148): 270-277.
- [71] Maiorino A., Del Duca M. G., Mota-babiloni A., et al. The thermal performances of a refrigerator incorporating a phase change material[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2019(100): 255-264.
- [72] 王永川, 陈光明, 张海峰, 等. 相变储能材料及其实际应用[J]. 热力发电, 2004, 33(11): 10-13.
- [73] 张富丽. 相变材料及其在纺织品上的应用[J]. 上海纺织科技, 2003, 31(1): 8-9.
- [74] 黄天宸, 陈丽华, 张冲, 等. 相变纤维织物的调温性能研究及表征[J]. 上海纺织科技, 2022, 50(6): 15-18.
- [75] Larciprete M. C., Paoloni S., Cesarini G., et al. Thermo-regulating properties of textiles with incorporated microencapsulated Phase Change Materials[J]. *MRS Advances*, 2020, 5(18-19): 1023-1028.