



超低温-高温跨温区相变材料制备及物性调控综述

折晓会^{1,2}, 王星宇¹, 郭晓龙¹, 刘艺炫³, 王家蕴¹, 韩鹏^{1,2}, 任晓芬^{1,2}, 赵学敏^{1,2}

(¹石家庄铁道大学机械工程学院, 低温能量转换、存储与输运研究中心, 河北 石家庄 050043;

²河北省储能产业技术研究院, 河北 石家庄 050000; ³河北工程大学能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 相变储能技术利用相变材料在相变过程中释放或吸收潜热的特性, 将能量以潜热的形式储存或释放。其具有高密度、长寿命、高功率的优势, 在电动汽车、可再生能源储存、电网调峰、智能电网方面具有广泛应用前景, 为能源转型和高效能源利用提供了一种可行的解决方案。本文通过对相关文献的探讨, 综述了不同温区相变材料的优缺点以及应用领域, 包括超低温区(-190~-50 °C)、低温区(-50~0 °C)、普温区(0~100 °C)和高温区(100~700 °C)。针对相变材料性能改善, 阐述了导热系数提升、过冷度降低、相变温度调控、循环稳定性提高等方法。此外, 对于复合相变材料的制备方法, 介绍了微胶囊化、浸渍法、溶胶-凝胶法和超声波法, 并对后三者的不足进行阐述和说明。最后, 对于相变材料的未来应用进行了展望, 为相变储能技术在能源储存领域的进一步研究提供了参考和指导。

关键词: 相变材料; 相变储能; 物性调控; 制备方法

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0726

中图分类号: TB 333

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2023) 12-3818-18

A review on the preparation of ultra-low-temperature, high-temperature, and cross-temperature zone phase change materials and the regulation of physical properties

SHE Xiaohui^{1,2}, WANG Xingyu¹, GUO Xiaolong¹, LIU Yixuan³, WANG Jiayun¹, Han Peng^{1,2},
REN Xiaofen^{1,2}, ZHAO Xuemin^{1,2}

(¹Low Temperature Energy Conversion, Storage and Transportation Research Center, School of Mechanical Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, Hebei, China; ²Hebei Energy Storage Industry and Technology Research Institute, Shijiazhuang 050000, Hebei, China; ³School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei, China)

Abstract: Phase change energy storage technology harnesses the unique properties of phase change materials to release or absorb latent heat during phase transitions, enabling energy storage in the form of latent heat. This technology holds promising applications in electric vehicles, renewable energy storage, grid peaking, and smart grids owing to its high energy density, extended lifespan, and high power. It presents a viable solution for energy

收稿日期: 2023-10-17; 修改稿日期: 2023-10-31。

基金项目: 河北省自然科学基金优秀青年科学基金项目 (E2022210022)。

第一作者: 折晓会 (1987—), 男, 博士, 教授, 研究方向为新能源、储能, E-mail: shexh19@hotmail.com; 通信作者: 赵学敏, 讲师, 相变材料、规模化制备与表征, E-mail: xzmzhao@stdu.edu.cn。

引用本文: 折晓会, 王星宇, 郭晓龙, 等. 超低温-高温跨温区相变材料制备及物性调控综述[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(12): 3818-3835.

Citation: SHE Xiaohui, WANG Xingyu, GUO Xiaolong, et al. A review on the preparation of ultra-low-temperature, high-temperature, and cross-temperature zone phase change materials and the regulation of physical properties[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(12): 3818-3835.

transition and efficient energy utilization. This paper delves into the advantages, disadvantages, and application scopes of phase change materials within various temperature zones: ultra-low ($-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), low ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), general ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), and high ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) temperatures. This categorization is based on an exploration of the pertinent literature. To enhance phase change material properties, methods including thermal conductivity enhancement, subcooling reduction, phase change temperature regulation, and improvement of cycling stability are discussed in this study. Moreover, it examines the preparation methods of composite phase change materials, introducing microencapsulation, impregnation, sol-gel, and ultrasonic methods, while elucidating the drawbacks of the latter three methods. Finally, it envisions potential future applications of phase change materials, aiming to serve as a reference and guide for further research in the domain of energy storage using phase change energy storage technology.

Keywords: phase change material; phase change energy storage; physical regulation; preparation method

储能可以解决能源利用系统中能源供给侧和能源需求侧时空上的不平衡问题,有效减少能源的浪费,增加能源系统的可靠性,保障能源系统的安全性。可以储存的能量形式有化学能、机械能、电能和热能。

储热技术在广义上包括储热和储冷两种,储热技术又可按其基本原理(图 1)分为:①显热储热;②潜热储热;③热化学储热。显热储热是利用每种物质均具有一定比热容、在物质形态不变时随温度变化来储存/释放热能;相变储热是利用相变材料在发生相变时会吸收/放出热量来进行热能储存/释放;热化学储能是将化学反应热通过化学物质储存起来,吸热反应储存能量,其逆反应放出能量。不同储热技术的特点见表 1^[1]。由于相变储热具有温度变化小和储热密度大的优点,该技术得到了国内外学者的广泛研究,相变储热技术作为缓解能源供应时间与空间矛盾的有效手段,是提高能源利用率的重要途径之一。

目前相变类储热材料主要包含有机类、熔融盐类、合金类及复合类等,本文对不同温区的各类相变储热材料的最新研究进展进行了综述。涉及到的

温区有:①超低温区 $-190\sim-50\text{ }^{\circ}\text{C}$;②低温区 $-50\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$;③普温区 $0\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$;④高温区 $100\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本文介绍了这些相变储热材料的组成、性能调控、制备技术、特点、应用及存在的问题,强调了复合储热材料是未来发展的趋势和研究重点。

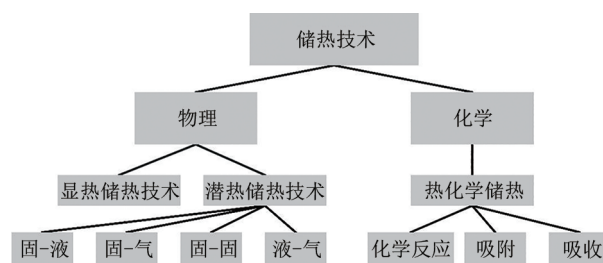


图 1 储热技术

Fig. 1 Thermal energy storage technologies

1 相变材料应用及分类

1.1 超低温区

本文将相变温度范围为 $-190\sim-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的相变材料定义为超低温区相变材料。超低温区的相变材料包括有机相变材料 and 无机相变材料,可以分为固-液相变和液-气相变两种。超低温区的有机相变材料主要有直链烷烃、脂肪酸、脂肪醇、多元醇等,

表 1 储能技术特点

Table 1 Characteristics of thermal energy storage technologies

储能技术	储能规模/MW	储能周期	储能密度/(GJ/m ³)	效率/%	寿命	成本/(元/kWh)
显热技术	0.001~10	数小时~数天	<0.2	75~97	长	10~150
潜热技术	0.001~1	数小时~数周	0.3~0.5	65~85	中	200~500
热化学技术	0.001~1	数天~数月	0.5~3	45~75	中短	500~1000

其具有在固体状态时成型性较好，一般不易出现过冷和相分离现象，并且对材料的腐蚀性较小，性能比较稳定，毒性小，成本低。但是其导热系数小，导致对热量变化的响应速度慢，密度较低从而单位体积的储能能力较小^[2]。超低温无机相变材料主要包括氧气、氨气、氧化物、水合盐及商业材料。超低温区的相变材料可应用于超导材料、储能系统(液态空气储能等)以及冷冻保鲜和冷链物流等领域。表 2、3 分别列出了一些超低温有机相变材料、超低温无机相变材料的参数。

表 2 超低温有机相变材料

Table 2 Ultra-low temperature organic phase change materials

材料名称	材料类型	相变温度/K	相变潜热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m³)	比热容/[J/(kg·K)]
C ₃ H ₈ (丙烷)	固液-有机	-186.67	79.6	0.21~0.13(l) (-186.67~-42.12)	732~581(l) (-186.67~-42.12)	1.87~2.25(l) (-186.67~-42.12)
C ₄ H ₈ (1-丁烯)	固液-有机	-185.35	68.58	0.22~0.13(l) (-137.25~-0.49)	734.1~581(l) (-137.25~-0.49)	1.97~2.31(l) (-137.25~-0.49)
C ₃ H ₆ (丙烯)	固液-有机	-185.15	71.29	0.18~0.15(l) (-173.15~-47.69)	754.9~609.1(l) (-173.15~-47.69)	0.85~1.29(s)(-223~-193) 1.81~2.18(l)(-173.15~-47.69)
CH ₄ (甲烷)	固液-有机	-182.5	58.43	0.21~0.18(l) (-181.46~161.48)	450~422(l) (-181.46~161.48)	3.37~3.48(l)(-181.46~161.48)
C ₅ H ₁₂ (异戊烷)	固液-有机	-160.15	71.1	0.187~0.117(l) (-160~0)	787.8~639.9(l) (-160~0)	1.87~2.21(l)(-160~0)
C ₆ H ₁₄ (2-甲基戊烷)	固液-有机	-153.15	72.76	0.144~0.114(l) (-153~0)	807~671(l) (-153~0)	1.77~2.12(l)(-153~0)
C ₅ H ₈ (异戊二烯)	固液-有机	-142.15	72.22	0.18~0.13(l) (-143~0)	854~843(s) (-170~-158)	0.95~1.08(s)(-174~-158) 1.8~2.1(l)(-143~0)
C ₂ H ₆ O(二甲醚)	固液-有机	-141.5	107.23	0.24~0.18(l) (-123~25)	753(l) (-25)	2.22(l)(-33)
C ₄ H ₁₀ (丁烷)	固液-有机	-137.15	80.2	0.18~0.12(l) (-138~-1)	735~602(l) (-138~-1)	1.97~2.31(l)(-138~-1)
C ₅ H ₁₂ (戊烷)	固液-有机	-129.75	116.43	0.173~0.121(l) (-123~0)	756~645(l) (-123~0)	1.97~2.21(l)(-123~0)
C ₃ H ₆ (环丙烷)	固液-有机	-127.15	-129.28	0.136(l) (-37)	733~678(l)(-79~-34)	1.93(l) (-33)
C ₂ H ₆ O(乙醇)	固液-有机	-114.35	108.53	0.167(l) (25)	826~807(l) (-25~0)	1.02~1.38(s)(-173~-123) 2.02~2.27(l)(-25~0)
CH ₃ OH(甲醇)	固液-有机	-97.15	99.25	0.210~0.206	904~810	2.20~2.40
C ₆ H ₁₄ (正己烷)	固液-有机	-95.15	151.78	0.156~0.135	760~677	1.88~2.15
C ₅ H ₁₀ (环戊烷)	固液-有机	-93.95	8.56	0.143	751	1.42~1.69
CH ₃ NH ₂ (甲胺)	固液-有机	-93.15	197.38	0.219	700	3.19~3.26
C ₇ H ₁₆ (正庚烷)	固液-有机	-90.55	140.12	0.156~0.138	—	1.96~2.15
C ₄ H ₆ O(甲基乙基甲酮)	固液-有机	-86.65	177.05	0.17~0.15	826	2.07~2.16
E-65	固液-有机	-65	240	—	—	—
C ₈ H ₁₈ (正辛烷)	固液-有机	-56.85	181.57	0.15~0.13	761~718	2.02~2.14
C ₆ H ₁₂ O(3-己酮)	固液-有机	-55.65	134.5	0.17~0.16	833	2.05~2.12
C ₆ H ₁₀ O ₂ (2-己酮)	固液-有机	-55.45	148.7	0.16~0.15	830	2.02~2.08
C ₉ H ₂₀ (正壬烷)	固液-有机	-53.65	117	0.15~0.13	773~734	1.99~2.12
CH ₄ (甲烷)	液气-有机	-161.48	510.83	0.012~0.003(g) (-161.48~0)	1.82~0.72(g) (-161.48~0)	2.22~2.18(g) (-161.48~0)
CH ₃ CH ₃ (乙烷)	液气-有机	-88	489	0.25~0.17	641~544	2.33~2.43
C ₂ H ₂ (乙炔)	液气-有机	-84.15	144	0.02	764.3~760.2	1.37

表 3 超低温无机相变材料

Table 3 Ultra-low temperature inorganic phase change materials

材料名称	材料类型	相变温度/K	相变潜热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)	比热容/[J/(kg·K)]
E-90	固液-共晶	-90	90	—	—	—
氯化氢+水	固液-共晶	-86	74	—	24.8 : 75.2(质量比)	—
E-78	固液-共晶	-78	115	—	—	—
E-75	固液-共晶	-75	102	—	—	—
24% LiCl	固液-共晶	-67	36.26(kJ/mol)	—	—	—
ZnCl ₂ 水溶液(51%)	固液-共晶	-62	116.84	—	51 : 49(质量比)	—
E-62	固液-共晶	-62	180	—	—	—
E-60	固液-共晶	-60	172	—	—	—
FeCl ₃ 水溶液(33.1%)	固液-共晶	-55	155.52	—	33.1 : 66.9(质量比)	—
氯化钙+水(29.8%)	固液-共晶	-55	165	—	29.8 : 70.2(质量比)	—
NH ₃ (氨气)	固液-无机	-78	332	—	728~682	—
O ₂	液气-无机	-182.96	213.06	0.008~0.025(g) (-182.96~0)	4.47~1.43(g) (-182.96~0)	0.971~0.917(g) (-182.96~0)
NF ₃ (三氟化氮)	液气-无机	-128.95	162.71	—	1776~1538(l)(-183~-129) 6.24~3.19(g)(-129~0)	1~1.02(l)(-183~-129) 0.56~0.72(g)(-129~0)
CO ₂ (二氧化碳)	液气-无机	-78	574	—	1562	—

1.2 低温区

本文将相变温度范围为-50~0 ℃的相变材料定义为低温区相变材料。低温区相变材料包括有机相变材料、无机相变材料以及复合相变材料。根据对 0 ℃以下应用的相变材料存储的研究，在低温区常用的相变材料是共晶水溶性溶液。对于低温区来说，共晶水溶液比其他相变材料具有更高的熔融热，但存在相分离和过冷等问题。在非共晶水溶液相变材料中，醇溶液具有相对较高的熔融热，且无相分离，但通常存在过冷、腐蚀等问题。此外，链

烷烃具有化学稳定、可回收、很少或没有过冷、无相分离、无腐蚀等优点。然而，它们的热导率和密度都相对较低。通常非共晶水溶性相变材料是易燃的^[9]。低温区的相变材料广泛应用于冷链物流、空调蓄冷和建筑节能等领域。通过相变材料潜热的“削峰填谷”直接或间接将相变材料应用于围护结构、系统内制冷单元，使得建筑或箱体空间的环境更稳定。此外运用夜间用电低谷期进行相变材料充冷使得低温区相变材料更具有经济价值。表 4 给出了一些低温相变材料的参数。

表 4 低温相变材料

Table 4 Low-temperature phase change material

名称	类型	相变温度/℃	相变潜热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度(组分比)/(kg/m ³)	比热容/[J/(kg·K)]	腐蚀性
30.5% CaCl ₂	共晶	-49.5	76.81	—	30.5%(质量比)	—	—
CuCl ₂ 水溶液(29.8%)	共晶	-40	166.17	—	29.8%(体积比)	—	—
汞	无机物	-39	11.4	—	13590	—	—
3-庚酮 C ₇ H ₁₄ O	有机物	-37.1	153.5	0.15~0.14	822	—	—
K ₂ CO ₃ 水溶液(39.6%)	共晶	-36.5	165.36	—	39.6%(体积比)	—	—
2-庚酮 C ₇ H ₁₄ O	有机物	-35	172.6	0.15~0.14	851~834	—	—
MgCl ₂ 水溶液(17.1%)	共晶	-33.6	221.86	—	17.1%(体积比)	—	—
21.01% MgCl ₂	共晶	-33.5	36.3	—	21.01%(质量比)	—	—
Al(NO ₃) ₃ 水溶液(30.5%)	共晶	-30.6	207.63	—	30.5%(体积比)	—	—
癸烷 C ₁₀ H ₂₂	有机物	-29.7	202	0.1311	735	2220	—
硝酸镁 Mg(NO ₃) ₂ +水	共晶	-29	187	—	34.6 : 65.4(质量比)	—	—
Mg(NO ₃) ₂ 水溶液(34.6%)	共晶	-29	186.93	—	34.6%(体积比)	—	—
Zn(NO ₃) ₂ 水溶液(39.4%)	共晶	-29	169.88	—	39.4%(体积比)	—	有
NH ₄ F水溶液(32.3%)	共晶	-28.1	187.83	—	32.3%(体积比)	—	有
NaBr水溶液(40.3%)	共晶	-28	175.69	—	40.3%(体积比)	—	—

续表

名称	类型	相变 温度/℃	相变潜热 /(kJ/kg)	导热系数 /[W/(m·K)]	密度(组分比) /(kg/m ³)	比热容 /[J/(kg·K)]	腐蚀性
乙二醇+氯化铵+水	共晶	-23	176	—	10 : 15 : 75(质量比)	—	有
27.9% NaCl	共晶	-23	26.1	—	27.9%(体积比)	—	—
KF水溶液(21.5%)	共晶	-21.6	227.13	—	21.5%(体积比)	—	有
NaCl水溶液(22.4%)	共晶	-21.2	228.14	—	22.4%(体积比)	—	—
共晶组成的氯化钠水溶液 (23.3%)	共晶	-21.1	246.6	—	23.3%(质量比)	—	—
氯化钠NaCl+水	共晶	-21	228	—	22.4 : 77.6(质量比)	—	—
MgCl ₂ 水溶液(25%)	共晶	-19.4	223.1	—	25%(体积比)	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄ 水溶液(39.7%)	共晶	-18.5	187.75	—	29.7%(体积比)	—	有
NaNO ₃ 水溶液(36.9%)	共晶	-17.7	187.79	—	36.9%(体积比)	—	有腐蚀性, 受猛烈撞 击或受热爆炸性分解
NH ₄ NO ₃ 水溶液(41.2%)	共晶	-17.35	186.29	—	41.2%(体积比)	—	有
Ca(NO ₃) ₂ 水溶液(35%)	共晶	-16	199.35	—	35%(体积比)	—	—
NH ₄ Cl水溶液(19.5%)	共晶	-16	248.44	—	19.5%(体积比)	—	有
甘油C ₃ H ₈ O ₃ +醋酸钠+水	共晶	-14	172	—	10 : 10 : 80(质量比)	—	—
K ₂ HPO ₄ 水溶液(36.8%)	共晶	-13.5	197.79	—	36.8%(体积比)	—	—
氯化钾+水	共晶	-11	253	—	19.5 : 80.5(质量比)	—	—
Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液(30%)	共晶	-11	219.86	—	30%(体积比)	—	—
KCl水溶液(19.5%)	共晶	-10.7	253.18	—	19.5%(体积比)	—	—
MnSO ₃ 水溶液(32.2%)	共晶	-10.5	213.07	—	32.2%(体积比)	—	—
二乙二醇C ₄ H ₁₀ O ₃	有机物	-10	247	—	1118	—	—
NaH ₂ PO ₄ 水溶液(23.4%)	共晶	-9.9	214.25	—	23.4%(体积比)	—	—
十二烷+十三烷	有机物	-9.7	159	—	60 : 40(体积比)	—	—
正十二烷C ₁₂ H ₂₆	有机物	-9.6	216	0.134	745.64	2039	—
十二烷+十三烷	有机物	-9.1	145	—	50 : 50(体积比)	—	—
十二烷+十三烷	有机物	-8	147	—	40 : 60(体积比)	—	—
BaCl ₂ 水溶液(22.5%)	共晶	-7.8	246.44	—	22.5%(体积比)	—	—
22.1% BaCl ₂	共晶	-7.7	10.2	—	22.1%(质量比)	—	—
三乙二醇C ₆ H ₁₄ O ₄	有机物	-7	247	—	1200	—	—
ZnSO ₃ 水溶液(27.2%)	共晶	-6.5	235.75	—	27.2%(体积比)	—	—
Sr(NO ₃) ₂ 水溶液(24.5%)	共晶	-5.75	243.15	—	24.5%(体积比)	—	—
十二烷+十三烷	有机物	-5.4	126	—	20 : 80(体积比)	—	—
KHCO ₃ 水溶液(16.95%)	共晶	-5.4	268.54	—	16.95%(体积比)	—	—
十三烷C ₁₃ H ₂₈	有机物	-5.35	154	0.131	750	1979	—
18.63% MgSO ₄	共晶	-4.8	84.96	—	18.63%(质量比)	—	—
NiSO ₄ 水溶液(20.6%)	共晶	-4.15	258.61	—	20.6%(体积比)	—	—
硫酸钠+水	共晶	-4	285	—	12.7 : 87.3(质量比)	—	—
乳酸钙+氯化铵	共晶	-4	265	—	50 : 50(质量比)	—	有
MgSO ₄ 水溶液(19%)	共晶	-3.9	264.42	—	19%(体积比)	—	—
Na ₂ SO ₄ 水溶液(12.7%)	共晶	-3.55	284.95	—	12.7%(体积比)	—	—
NaF水溶液(3.9%)	共晶	-3.5	314.09	—	3.9%(体积比)	—	有
山梨酸钾C ₆ H ₇ O ₂ K+氯化钾	共晶	-3	255	—	85.72 : 14.28(质量比)	—	—
KNO ₃ 水溶液(9.7%)	共晶	-2.8	296.02	—	9.7%(体积比)	—	—
Na ₂ CO ₃ 水溶液(5.9%)	共晶	-2.1	310.23	—	5.9%(体积比)	—	有
FeSO ₄ 水溶液(13%)	共晶	-1.8	286.81	—	13%(体积比)	—	—
CuSO ₄ 水溶液(11.9%)	共晶	-1.6	290.91	—	11.9%(体积比)	—	—
十三烷+十四烷	有机物	-1.5	110	—	80 : 20(体积比)	—	—
4.03% Na ₂ SO ₄	共晶	-1.2	1.07	—	4.03%(质量比)	—	—
十三烷+十四烷	有机物	-0.5	138	—	60 : 40(体积比)	—	—
冰	无机物	0	333	0.598	998.75	4137	—

1.3 中温区

本文将相变温度为0~100 ℃的相变材料定义为中温区相变材料，主要应用于汽车内外饰、家居用品、建筑节能、电子信息、纤维纺织、军事等领域^[4]。中温区相变材料主要包括石蜡和结晶水合盐^[5]。石蜡通式为 C_nH_{2n+2} ^[6-7]，其熔点一般随着链长的增长而增高^[8]，相变潜热为180~230 J/g，具有

很高的商业价值^[9]。石蜡具有相变温度范围宽、相变焓高、热循环稳定性好、无毒无腐蚀等优点^[10]，因此石蜡是使用最广泛的有机相变材料之一。但是纯石蜡存在导热系数低，温度分布不均匀、蓄/放热速率低等热性能问题^[11]，并且石蜡的固液相体积差异较大，极易发生液相的泄漏^[6]。表5列出了部分石蜡的热性能。

表5 石蜡的热性能
Table 5 Thermal properties of paraffin

材料名称	材料类型	相变温度/℃	相变潜热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)
石蜡 C13~C24	有机	22~24	189	0.21	900
石蜡 C18	有机	27.5	243.5	0.385	774
石蜡 C16~C28	有机	42~44	189	0.21	910
石蜡 C20~C33	有机	48~50	189	0.21	912
石蜡 C22~C45	有机	58~60	189	0.21	920
切片石蜡	有机	64	266	0.346	916
石蜡 C21~C50	有机	66~68	189	0.212	930

结晶水是以一定的化合状态结合在物质的内部结构中，具有相当大的吸引力，非高温不能脱出。结晶水合盐就是含有不同份数结晶水的盐^[12]。结晶水合盐与石蜡相比具有相变潜热高、导热系数高、价格低廉、不易燃等优点。然而，大多数结晶水合盐存在过冷和相分离等严重问题^[13]。表6列出了部分结晶水合盐的热性能。

除了石蜡和结晶水合盐类的相变材料，适用于中温区的其他相变材料还包括脂肪酸、酯、醇和某些聚合物等。它们的熔点为7~187 ℃，相变焓为42~250 kJ/kg，不易发生相分离及过冷，腐蚀性较小，不易燃，但导热性较差^[14]。表7列出了部分非石蜡类有机相变材料的热性能。

除了上述处于研究阶段的相变材料外，还有一些已经被开发出来并在市场上商业化的相变材料，其中主要是盐溶液和石蜡，表8列出了一些商用相变材料的热性能，值得注意的是，石蜡材料的相变温度原本是一个区间，但表中材料的相变温度采用平均温度代替。

1.4 高温区

本文将相变温度范围处于100~700 ℃的相变材料定义为高温区相变材料。高温区相变材料主要包含熔融盐、复合无机盐、金属及金属合金等，主要应用于回收高温工业余热、航空航天、电力削峰填谷等领域。无机盐类相变材料主要包括硝酸盐、

碳酸盐、氯化物、硫酸盐、氟化物等，它具有高比热容、高热稳定性、高传热系数、低饱和蒸气压和低黏度等优点。通常会选择由二元或三元混合物组成的无机盐作为相变材料。表9列出了部分无机盐类相变材料的热物性参数。从表中可以看出，目前的数据存在很大的梯度，熔盐的导热系数、比热容等重要热物性参数相当不足，完善这些熔盐的热物性参数对提升无机盐的性能有着重要意义^[15]。

众所周知，盐类虽然在相变储能行业被普遍应用，但盐类极低的导热率、腐蚀性、相变时伴随着体积膨胀、较大的过冷现象等限制了盐类的发展^[16]。相较于无机盐类相变储能材料，金属类具有更大的导热率和更好的稳定性^[17]。表10列出了部分金属及合金的热物性参数。

2 物性调控

相变材料是一类具有特殊性质的材料，它们可以在外界条件发生变化时发生相变，从而实现能量和信息转换。由于其独特的性质和广泛的应用前景，相变材料在能源、信息存储、传感器等领域得到了广泛的研究和应用。然而，相变材料的物性调控仍然是一个挑战性问题。相变材料的性质受到多种因素的影响，如化学成分、结构、晶体缺陷等。因此，了解和控制这些因素对相变材料的性能具有重要意义。在相变材料的物性调控方面，本文综述

表 6 结晶水合盐的热性能

Table 6 Thermal properties of crystal water and salt

材料名称	相变温度/℃	相变潜热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)
H ₂ O	0	333	0.61	998(液 20 ℃) 917(固 0 ℃)
LiClO ₃ ·3H ₂ O	8.1	253	—	1720
ZnCl ₂ ·3H ₂ O	10	—	—	—
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	13	—	—	—
NaOH·5H ₂ O	15	—	—	—
Na ₂ CrO ₄ ·10H ₂ O	18	—	—	—
KF·4H ₂ O	18.5	231	—	1447(液 20 ℃) 1455(固 18 ℃)
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25.8	125.9	—	1728(液 40 ℃) 1759(固 5 ℃)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	187	0.54(38.7 ℃)	1562(32 ℃) 1802(24 ℃)
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	296	—	—
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	180	0.15(液) 0.3(固)	1460
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	33	246.5	—	1442
CaBr ₂ ·6H ₂ O	34	115.5	—	1965(液 35 ℃) 2184(固 24 ℃)
Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O	35	280	2	1522
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	36~40	256~281	1.426	1522
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36	147	0.464	1828(液 35 ℃) 1937(固 24 ℃)
KF·6H ₂ O	41.4	—	—	—
K(CH ₃ COO)·1.5H ₂ O	42	—	—	—
K ₃ PO ₄ ·7H ₂ O	45	—	—	—
Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	45.5	—	—	—
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47	—	—	—
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	48	265.7	0.653(85.7 ℃) 1.225(23 ℃)	1937(液 84 ℃) 2070(固 24 ℃)
Na ₂ HPO ₃ ·7H ₂ O	48	—	—	—
MgSO ₄ ·7H ₂ O	48.5	202	—	1687
Zn(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	54	—	—	—
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48	187	—	1600
Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	54	—	—	—
NaH ₃ COO·3H ₂ O	58	226	—	1450
Cd(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	59.5	—	—	—
Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	60	—	—	—
NaOH	64.3	227.6	—	1690
Na ₂ P ₂ O ₄ ·10H ₂ O	70	184	—	—
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	267	1.255	1937(液 84 ℃) 2070(固 24 ℃)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89	162	0.490(液) 0.611(固)	1550(液 94 ℃) 1636(固 25 ℃)
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	95	269	—	—
Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	89	—	—	—

表 7 非石蜡类有机相变材料的热性能

Table 7 Thermal properties of non-paraffin organic phase change materials

材料名称	材料类型	相变 温度/℃	相变潜热 /(kJ/kg)	导热系数 /[W/(m·K)]	密度 /(kg/m³)	比热容 /[kJ/(kg·K)]	气化点/℃	闪点/℃
四氢呋喃	有机	5	280	—	890	—	66	14
N-十四烷	有机	5.5	226	0.129	765.78	2.031	—	—
甲酸	有机	7.8	247	0.193	1205.24	2.036	100	69
聚丙三醇 E400	有机	8	99.6	0.185	1125	—	—	—
二甲基亚砷	有机	16.5	85.7	—	1009	1.95	—	95
聚丙三醇 E600	有机	22	127.2	0.187	1126	—	—	—
萘	有机	80	147.7	0.341	1145	—	—	78.9
N-正十八烷	有机	27.7	243.5	0.148(液) 0.190(固)	785(液)	—	—	—
865(固)	2.6(液) 2.14(固)	—	—	—	—	—	—	—
月桂-棕榈酸(69% : 31%)	共晶	35.2	166.3	—	—	2.41(液) 1.77(固)	—	—
月桂酸	有机	41~43	211.6	1.6	1760(固)	—	—	—
862 (液)	2.27(液) 1.76(固)	299	>110	—	—	—	—	—
棕榈酸	有机	57.8~61.8	185.4	0.162(液)	850(液)	—	—	—
989 (固)		340	154	—	—	—	—	—
聚乙二醇 900	有机	34	150.5	0.188(液) 0.188(固)	1100(液)	—	—	—
硬脂酸	有机	41~43	211.6	1.60(固)	862(液) 1007(固)	2.27(液) 1.76(固)	361	—
肉豆蔻酸	有机	52.2	182.6		862		250	144.8

表 8 商用相变材料的热性能

Table 8 Thermal properties of commercial phase change materials

名称	类型	相变温度/℃	相变焓/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m³)	比热容/[kJ/(kg·K)]	体积膨胀比/%	闪点/℃
RTO	有机	0	175	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	110
A2	有机	1	230	—	—	—	—	—
ATP2	有机	2	215	—	—	—	—	—
RT2 HC	有机	2	200	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	>100
RT3 HC	有机	3	190	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	>110
A3	有机	3	230	—	—	—	—	—
RT4	有机	4	175	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	110
A4	有机	4	235	—	—	—	—	—
Pure Temp4	有机	5	187	—	—	—	—	—
RT5	有机	5	180	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	113
RT8	有机	8	175	0.2	770(液) 880(固)	2	14	116
RT8HC	有机	8	190	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	120

续表								
名称	类型	相变温度/℃	相变焓/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)	比热容/[kJ/(kg·K)]	体积膨胀比/%	闪点/℃
RT10	有机	10	165	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	123
RT10HC	有机	10	200	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	130
RT11HC	有机	11	200	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	130
RT12	有机	12	164	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	125
RT15	有机	15	155	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	130
RT18HC	有机	18	260	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	135
RT21	有机	21	165	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	140
RT21HC	有机	21	190	0.2	770(液) 880(固)	2	14	140
RT22HC	有机	22	190	0.2	700(液) 760(固)	2	12.5	>150
RT24HC	有机	24	200	0.2	700(液) 800(固)	2	12	150
RT25HC	有机	25	230	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	150
RT28HC	有机	28	250	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	165
RT31	有机	31	165	0.2	760(液) 880(固)	2	12.5	157
RT35	有机	35	160	0.2	770(液) 860(固)	2	12.5	170
RT35HC	有机	35	240	0.2	770(液) 880(固)	2	12	177
RT38	有机	38	170	0.2	750(液) 880(固)	2	12.5	165
RT42	有机	42	165	0.2	760(液) 880(固)	2	12.5	186
RT44HC	有机	44	250	0.2	700(液) 800(固)	2	12.5	>180
RT47	有机	47	160	0.2	770(液) 880(固)	2	12	>180
RT50	有机	50	160	0.2	760(液) 880(固)	2	12.5	>200
RT54HC	有机	54	200	0.2	800(液) 850(固)	2	—	—
RT55	有机	55	170	0.2	770(液) 880(固)	2	14	>200
RT60	有机	60	160	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	>200
RT62HC	有机	62	230	0.2	840(液) 850(固)	2	—	—

续表								
名称	类型	相变温度/℃	相变焓/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m³)	比热容/[kJ/(kg·K)]	体积膨胀比/%	闪点/℃
RT65	有机	65	150	0.2	780(液) 880(固)	2	11.3	>200
RT69HC	有机	69	230	0.2	840(液) 940(固)	2	—	—
RT70HC	有机	70	260	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	227
RT82	有机	82	170	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	>200
RT80HC	有机	78	220	0.2	800(液) 900(固)	2	—	—
RT90HC	有机	90	170	0.2	850(液) 950(固)	2	—	—
RT100HC	有机	100	180	0.2	850(液) 1000(固)	2	15	>250
RT100	有机	100	120	0.2	770(液) 880(固)	2	12.5	312

表 9 无机盐类相变材料的热物性							
Table 9 Thermal properties of inorganic salt phase change materials							
材料名称	材料类型	相变温度/℃	相变潜热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m³)	比热容/[J/(kg·K)]	成分
LiNO ₃ -KNO ₃	无机	120	151	—	—	1050	42：58(摩尔比)
KNO ₃ -NaNO ₂ - NaNO ₃	—	—	—	—	—	—	—
NaNO ₃ -KNO ₃	无机	142	80	0.387	1791	1550	53：40：7
NaNO ₃ -KNO ₃	无机	220	161	0.519	1837	1495	60：40
NaNO ₃ -KNO ₃	无机	222	117	—	1960	—	54：46(摩尔比)
KNO ₃ -NaNO ₃	无机	222	117	—	—	—	46：54(摩尔比)
NaNO ₃ -NaOH	无机	240	244	—	1829	—	27：73(摩尔比)
NaNO ₃ -NaOH	无机	247	158	—	1910	—	70：30(摩尔比)
LiNO ₃	无机	254	380	0.63	1724	—	100
Ba(NO ₃) ₂ -LiNO ₃	无机	253	366	—	2133	—	2.6：97.4(摩尔比)
Ca(NO ₃) ₂ -LiCl	无机	269	167	—	1868	—	40.85：59.15(摩尔比)
NaCl-NaNO ₃ - Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	无机	286	177	—	1936	—	8.4：86.3：5.3(摩尔比)
NaCl-NaNO ₃	无机	290	247	—	—	1460	50.4：49.6(摩尔比)
NaNO ₃ -KNO ₃	无机	290	170	—	—	—	90：10
KNO ₃	无机	337	99	0.48	1827	1340	100
Ca(NO ₃) ₂	无机	560	145	—	—	—	100
NaNO ₃	无机	307	182	0.58	1820	1819	100
LiNO ₃ -Ba(NO ₃) ₂	无机	253	368	—	—	—	97.4：2.6(摩尔比)
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ - Na ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ CO ₃	无机	397	275	2.04	2310(25℃)	1690	31：35：34

了相变材料的导热系数、过冷度、相变温度、循环稳定性方面的调控。这些调控方法的目的是通过改变相变材料的结构、组成和表面性质来调控其物性，从而实现更好的应用效果。

2.1 导热系数调控

低导热系数是许多 PCM 性能差的主要原因。由于导热系数低，传热流体(HTF)到 PCM 的传热速率降低，从而导致能量储存和释放能力下降，它还

表 10 金属及合金的热物性
Table 10 Thermophysical properties of metals and alloys

材料名称	材料类型	相变温度/℃	相变潜热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m³)	比热容/[J/(kg·K)]	成分
Li	金属	180.7	435	84	534	3580	100
Mg-Zn	共熔	340	185	—	—	—	46.3 : 53.7
Zn-Al	共熔	381	138	—	—	—	96 : 4
Al-Si-Sb	共熔	471	471	—	—	—	86.4 : 9.4 : 4.2
Mg-Al	合金	497	285	—	—	—	34.65 : 65.35
Al-Cu-Mg	共熔	506	365	—	—	—	60.8 : 33.2 : 6
Al-Si-Cu-Mg	共熔	507	374	—	—	—	64.1 : 5.2 : 28 : 2.2
Al-Si-Cu	共熔	525	364	—	—	—	68.5 : 26.5 : 26.5
Al-Cu	共熔	548	372	—	—	—	66.92 : 33.08
Al-Si-Mg	共熔	555	485	—	—	—	83.14 : 11.7 : 5.16
Al-Si	合金	557	498	—	—	—	87.76 : 12.24
Al-Si-Cu	共熔	571	406	—	—	—	46.3 : 4.6 : 49.1
Mg	金属	650	365	156	1740	1270	100
Al	金属	660	398	217	2700	880	100
Zn-Mg	共熔	342	155	75	2850	730	51 : 49
Mg-Al	共熔	497	285	—	2155	—	34.65 : 65.35
Al-Cu-Mg-Zn	—	520	305	—	3140	1510(液) 1130(固)	54 : 22 : 18 : 6
Al-Si	合金	576	560	160	2700	1038(液) 1741(固)	88 : 12
Zn-Cu-Mg	合金	703	176	—	8670	420	49 : 45 : 6
Al-Cu-Sb	共熔	545	331	—	4000	—	64.3 : 34 : 1.7
Al-Cu	共熔	548	372	—	3600	—	66.92 : 33.08

增加了熔化和凝固的完成时间。通过使用高导热纳米颗粒、膨胀石墨、金属泡沫和微封装，可以增强 PCM 的导热性。

2.1.1 高导热纳米颗粒

纳米技术的进步使纳米级粒子的生产成为可能，这些纳米颗粒包括金属、金属氧化物、碳纳米管、石墨烯和石墨。通过使用各种纳米添加剂(0D, 1D, 2D 和 3D)组合并寻求一些协同效应，提高电导率。不同添加剂的热传导效率不同，随着纳米添加剂尺寸的增加，总界面面积减小，因此添加剂的热传导效率应遵循 3D > 2D > 1D > 0D 的趋势^[18]。

2.1.2 添加金属泡沫

金属泡沫由于其高导热性、稳定的热物性和高孔隙率而被广泛应用于提高 PCM 的导热性。与纳米颗粒相比，金属泡沫具有密度小、宽高比大、稳定性好等优点。制备方法有真空浸渍法、真空熔融渗透法、双封装技术。Xiao 等^[19]采用真空浸渍法制备了石蜡/泡沫镍复合材料和石蜡/泡沫铜复合相变材料，通过降低泡沫空隙率来提高导热系数，复合

材料的导热系数几乎是纯石蜡的 3 倍。Huang 等^[20]采用真空熔融渗透法制备了肉豆蔻醇/金属泡沫复合相变材料，与纯肉豆蔻醇相比，肉豆蔻醇/泡沫镍复合材料和肉豆蔻醇/泡沫铜复合材料的导热系数分别提高了 1.8 倍和 7.51 倍。Tao 等^[21]根据双级封装技术用液体石蜡渗透多孔石墨泡沫(作为第一级包装)，在第二级包装中，在渗透石墨泡沫芯的小球体上喷涂环氧树脂聚合物，其导热系数达到了 4.98 W/(m·K)，比纯石蜡 [0.22 W/(m·K)] 高出约 23 倍。

2.1.3 膨胀石墨

膨胀石墨具有高热稳定性、高导热、轻质化、化学稳定性好、低热膨胀系数等优点。其热物理性能优异，是改善相变材料热物理性能的常用材料。Ling 等^[22]以 25% 膨胀石墨(EG)为负载，制备了 RT44HC/EG 复合材料，其导热系数在相变范围 (40~45 ℃)外与温度无关，但在相变过程中导热系数几乎翻倍。Ahmet 等^[23]使用了熔融温度为 42~44 ℃ (P1 型)和 56~58 ℃ (P2 型)的两种石蜡(P)。

3% 的膨胀和脱落石墨被用作导热增强剂制备了石蜡/高密度聚乙烯(HDPE) CPCMs。因此, 形态稳定的 P1/HDPE 的导热系数提高了约 14%, P2/HDPE 复合 PCMs 的导热系数提高了约 24%。

2.1.4 相变材料的封装

相变材料在相变过程中会有相态变化, 存在泄漏的隐患, 限制了相变材料的应用。将 PCM 封装在高导热、稳定的有机材料外壳中, 可以解决上述问题。相变材料在相变过程中还存在体积的变化, 微封装可解决此问题^[24-25]。Yu 等^[26]通过自组装方法, 以正十八烷(核)和碳酸钙(CaCO_3 , 壳)为原料合成微囊化相变材料。原始的固态正十八烷的导热系数低至 $0.153 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而组装的相变材料导热系数高于 $1.264 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Chai 等^[27]通过溶胶-凝胶法原位缩聚, 将正二烷(核心)封装在二氧化钛(从四丁基钛酸盐中提取, TBT)外壳中, 合成微囊化相变材料。纯新烷导热系数只有 $0.161 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而封装后的导热系数为 $0.749\sim 0.865 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

在提高相变材料导热系数方面, 添加高导热纳米颗粒更具优势, 它能够有效提高相变材料的导热性能, 同时保持相变温度和储热能力。高导热纳米颗粒具有较高的导热性能, 并且其小尺寸有助于增加相变材料的界面面积, 促进热传递。相较之下, 其他方法如添加金属泡沫、添加膨胀石墨和相变材料封装在成本、制造复杂性和材料稳定性方面存在一定的挑战。因此, 未来在相变材料导热性能的提升中, 添加高导热纳米颗粒更具有优势和潜力。

2.2 过冷度调控

过冷度是指临界点与冰点之间的温差^[13]。在冷却凝固过程中, 液体即使低于冰点也不凝固或结晶, 这种现象被称为过冷^[14]。过冷现象可能引发如下问题: 首先, 冻结温度可能超出系统所能控制的温度范围, 导致系统失去稳定性。其次, 过冷状态可能增加能耗, 造成能源浪费。此外, 过冷还存在风险, 即相变储热材料无法完全释放存储的热量, 特别是当换热流体的温度接近冻结温度时, 这种风险更为显著。另外, 过冷现象的随机性会给相变储热系统的控制带来困难。过冷现象限制了相变储热材料在众多应用中的大规模使用^[28], 因此急需找到合适的方法降低相变材料的过冷度。

研究表明有机相变材料中的石蜡和脂肪酸具有较低的过冷度, 在实际应用中通常不需要采取降低

其过冷度的措施。最近的研究表明, 糖醇类相变材料的较大过冷度可以用于季节性储能。与有机相变材料相比, 无机相变材料(结晶水合盐、金属)的过冷度远高于石蜡和脂肪酸。不同类型的相变材料具有不同的工作温度和适用场合^[29]。因此, 在将相变材料应用于实际中, 需要降低结晶水合盐、金属和糖醇等相变材料的过冷度以提高其应用性能。

影响过冷度的主要因素有异相成核、同质成核、冷却速率、容器表面粗糙度^[30], 调控过冷度的方法主要有添加成核剂、搅拌法以及改变冷却速率和容器的表面粗糙度。为了降低相变材料的过冷度, 可以在材料中添加成核剂。成核剂需要具有比相变材料更高的熔点, 在相变材料熔化时保持固态。当相变材料开始冷却结晶时, 成核剂充当了一个异相表面, 触发了非均匀成核的过程。这种方法经济成本较低, 适用范围广, 并且不需要特定的装置来实施^[29]。表 11 列出了部分在结晶水合盐中加入成核剂对过冷度的调控效果。

表 11 在结晶水合盐中加入成核剂对过冷度的调控效果

Table 11 Regulation effect of nucleating agent on the degree of supercooling in crystalline hydrated salt

相变材料	成核剂	成核剂浓度	过冷度 减少率/%
$\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5	100
	K_2CO_3	0.5	50
	$\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1	58.2
	$\text{SrBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	90.7
$\text{KF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SiO_2	—	51.3
$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	87
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0.5	100
$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.9	78.8
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{CaO}_4$	1	64.5
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	$\text{AlN}(50 \text{ nm})$	3	76
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(8.5\sim 20 \mu\text{m} \text{ 铝粉})$	3.7	67.5

2.3 相变温度调控

调整相变材料的相变温度, 可使其在不同的温度范围内具有不同的物理或化学性质, 从而实现特定的应用。Wang 等^[31]将不同相变温度间隔的相变材料颗粒混合到沥青中, 制备了复合改性沥青。根据温度调节模拟, 发现随着温度变化率的增加, 最大温度差异增加, 潜热积累温度值降低, 潜热温度调节指数增加。此外, Quan 等^[32]对纤维结构和相变性能的研究表明, 在水相含量 $\geq 10\%$ 且油相含量

≤8%时，纳米纤维呈现明显的芯鞘结构。特定配比的纳米纤维具有高相变焓、热循环稳定性好和低熔化焓损失率等优点。Zhang 等^[33]利用硫酸铝作为相变材料，丙氨酸作为熔点调节剂，通过物理混合法成功制备了可调相变温度的复合相变材料，相变温度可从 91.11 ℃调节至 74.61 ℃。此外，复合材料的热导率提高到 10.93 W/(m·K)，相较于原始混合物提高了 21.9 倍。

2.4 循环稳定性调控

相变材料只有在不断重复的加热与冷却循环中才能产生区别于一般显热材料的性质，因此循环稳定性便是相变材料的重要特性之一。由于固-液相变材料在吸热后会从固态变为液态，PCM 容易出现泄漏，在长期使用中性能衰减严重^[34]。目前使相变材料循环稳定的最主要方法是采用形状固定材料支撑相变材料和采用微胶囊的方式保护相变材料。

2.4.1 形状固定吸附

形状稳定相变材料是由相变材料和支撑材料组成的特殊相变材料。相变材料与一些固体多孔基质(聚甲基丙烯酸、聚乙烯、聚苯乙烯树脂)混合，即使工作材料发生相变，支撑材料仍保持不变，制备方法包括熔融、物理共混(如吸附、共混、浸渍)或化学反应(如溶胶-凝胶法、接枝共聚)等^[35-36]。

在膨胀石墨、泡沫金属等多孔基内吸收液态相变材料，借助毛细作用和范德华力将液态相变材料吸附在内部孔隙中，减轻相变材料的泄漏^[34]。如霍英杰等^[37]采用十二水硫酸铝钾(钾明矾)为相变材料，采用化学改性后的膨胀石墨为支撑材料，利用“熔融共混凝固固定形”法制备了定形复合相变材料，DSC 结果表明，其熔点和熔融焓分别为 84.39 ℃和 473.52 kJ/kg。经过 50 次的充放热循环测试，包含 20% 的改性膨胀石墨的样品的熔融焓仅下降 7.48%，表明该复合相变材料具有良好的循环稳定性。

2.4.2 微胶囊外壳

微胶囊法是将相变材料芯材包裹在一个微小密闭的胶囊之中，用天然的或合成的高分子连续薄膜将芯材包覆起来，却不改变外部原有的化学性质。微胶囊外壳可以阻隔相变材料和容器之间的腐蚀，然后通过缓释使相变材料的功能呈现出来，又通过胶囊壁的隔绝作用保护芯材不被损耗。Wang 等^[38]以碳酸钙为外壳材料，RT28 和 RT42 两种链烷烃的二元混合物为核心材料，通过自组装方法合成了相变微胶囊。红外光谱表明，该壳材料可以成功地包封石蜡双核。微胶囊在 80 ℃加热后保持形状持续 40 min，无液体泄漏。表 12 列出了部分通过微胶囊化改善循环稳定性的实例。

表 12 微胶囊化改善循环稳定性
Table 12 Microencapsulation improves circulation stability

外壳材料	芯材	方法	相变温度
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	十八烷(C18)	悬浮聚合法	24.7 ℃
六亚甲基二异氰酸酯(HDI), 1,3-丙二胺	十二醇	界面聚合法	24.47 ℃
三聚氰胺甲醛树脂	十四烷	原位聚合法	75 ℃
碳酸钙	N-十八烷+CaCl ₂ (40 : 60 质量)	自组合法	28.22 ℃
苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	正十八烷	微乳液原位聚合法	ΔH_m 107.9 kJ/kg; ΔH_c 104.9 kJ/kg
聚苯乙烯	十九烷	两步皮克林乳化程序	T_m 34.12 ℃; T_c 29.97 ℃

3 材料制备

复合相变材料可充分利用各种相变材料的特殊性质，进一步拓展其应用范围和性能。相变材料可以在相变温度时吸收或释放大量的热，但单一相变材料的相变温度范围有限，且相变热易通过固-液相变等方式损失。因此，将不同的相变材料复合可

实现相变材料更加广泛的应用。本节综述了微胶囊化、浸渍法、溶胶-凝胶法和超声波法四种制备方法。

3.1 微胶囊化

微胶囊化即将微小颗粒或液滴包裹在涂层中，或嵌入均匀或非均匀基质中，从而使小胶囊具有其他特性^[39]。由于微胶囊化相变材料(MEPCM)的性

质和用途，主要采用化学方法制备，包括界面聚合、原位聚合、样品或复合物凝聚、相分离、类悬浮聚合^[40]。以下主要介绍原位聚合和界面聚合两种方法。

3.1.1 界面聚合

界面聚合(IFP)将有机相(含有多能单体和/或低聚物)与待封装材料一起分散到水相(含有乳化剂和保护胶体稳定剂的混合物)中^[41]。界面聚合可用于制备更大的微胶囊，但大多数商业界面聚合工艺生产的微胶囊(20~30 μm)用于除草剂和农药，甚至更

小的3~6 μm的微胶囊用于无碳纸油墨。

3.1.2 原位聚合

原位聚合是指将两种不相溶的液体，例如水和有机溶剂分别聚集在一起；含有互补的、直接作用的有机中间体，它们会相互反应，形成固体预冷凝物^[42]。原位聚合与界面聚合非常相似，但原位聚合的显著特点是在核心材料中没有反应物，所有的聚合都发生在连续相中，而不是像界面聚合那样发生在两相中。图2为原位聚合过程^[43]。

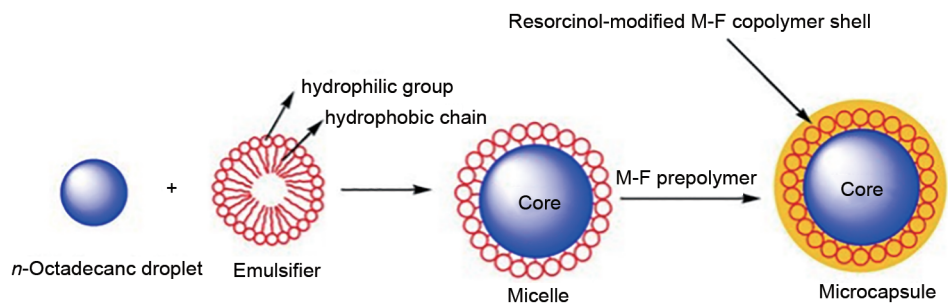


图2 基于正十八烷核和间苯二酚修饰的三聚氰胺甲醛壳的微聚甲基丙烯酸甲酯的原位聚合示意图
Fig. 2 Schematic formation of the micro-PCMs based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell through in situ polymerization

三聚氰胺-甲醛(M/F)和脲醛(U/F)由于具有良好的化学稳定性和机械强度，被广泛用作壳材料。原位工艺能够产生具有最佳质量的微胶囊，就其壁的扩散密封性而言，尺寸在5~100 μm^[44]。因此，原位聚合在制备微胶囊化相变材料中得到了广泛的应用。

3.2 浸渍法

浸渍法可分为熔融浸渍、真空浸渍和溶液浸渍。其中熔融浸渍法是通过在室温下或使用加热装

置将液态相变材料浸渍到基体中。如果基体和相变材料具有较好的亲和性，在毛细力的作用下，熔化的相变材料将完全地渗透到基体内部。真空浸渍法是利用真空处理将PCMs渗透到基体中。溶液浸渍法是将相变材料溶解在溶剂中进行渗透的方法。其中最常用的方法是真空浸渍法和熔融浸渍法，溶液浸渍法一般适用于高温相变材料^[45]。各方法的优缺点见表13。

表 13 三种浸渍法的优缺点

Table 13 Advantages and disadvantages of three impregnation methods

方法	优点	缺点
熔融浸渍	工艺简单、成本低	不易完全浸渍
真空浸渍	浸渍率高、不易泄漏	工艺复杂、很难浸渍高温相变材料
溶液浸渍	可以浸渍高温相变材料	浸渍率低、需要额外的操作来去除溶剂

浸渍比是影响相变材料的储能能力的关键因素。影响浸渍比的主要因素是浸渍工艺，浸渍工艺包括真空处理效果^[46-47]、浸渍时间^[47]和温度^[48]等。合理的浸渍工艺可以确保浸渍液体有效地渗透到材料的内部，并充分填充孔隙空间，提高储能效率。相反，不恰当的浸渍工艺可能导致浸渍液无法充分渗透，储能材料的储能能力受到限制。

提高浸渍比的方法之一是改变材料的微观结

构。例如，调整材料的孔隙度或孔隙大小，增加可利用的吸附表面积，进而提高储能能力。此外，改变材料的化学组成和物理特性，也可以改善吸附和释放能量的效率，从而增加浸渍比。表14列出了使用各种浸渍法制备的复合相变材料。

3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种湿式化学法，其过程是将高化学活性的前驱体与液体混合，形成均匀的溶

表 14 相变材料浸渍法制备参数

Table 14 Parameters were prepared by impregnation of phase change materials

相变材料	基质	浸渍法	浸渍温度/℃	浸渍时间/min	浸渍率/%
脂肪酸	硅藻土	熔融浸渍	70	40	40
石蜡	硅藻土	熔融浸渍	60	30	32
硬脂酸	膨胀石墨	熔融浸渍	70	40	83
聚乙二醇	活性炭、膨胀石墨	真空浸渍	90	30	88
赤藓糖醇	膨胀珍珠岩, 硅藻土 γ-氧化铝	真空浸渍	150	10~60	83
正十八烷	Radiata 松木	真空浸渍	60	30	26.8~49.9
月桂酸	多壁碳纳米管	溶液浸渍	180	60	

液，再通过水解反应形成溶胶体系，最终通过蒸发和干燥制备出具有三维空间网络结构的凝胶，可用于制备复合材料^[49]。Guo 等^[50]提出了采用溶胶-凝胶工艺制备 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料的方法，并采用氮气吸附、TEM、SEM、FTIR 和 XRD 等进行表征，结果表明，该复合材料在相变过程中不会产生新的物质。通过 DSC 分析，确定该复合材料具有良好的高温储存能力和释放能力，经过多次循环后仍能保持良好的热性能。Tahan 等^[51]使用溶胶-凝胶法在纳米尺度上首次成功合成了相变材料的包覆体($\text{pH}=11\sim12$)，并进行了 2500 次热循环测试，结果表明，相比于纯棕榈酸(PA)，经过包覆处理的 PA 具有显著提高的热导率。Ren 等^[52]通过溶胶-凝胶工艺制备了四种不同的复合相变材料(CPCMs)，并采用 SEM 和 DSC 对包覆效果进行研究，结果表明，硅烷偶联剂可以改善 CPCMs 的粒子分布，与浮珠吸附的 PCM(FCPCM)相比，活性炭吸附的 PCM(ACPCM)具有更大的潜热和适当的相变温度，也具有更好的高温稳定性。Marske 等^[53]合成了 70% 十六烷或十八烷和 30% 二十酸丁酯的混合物，并将其与新型溶胶-凝胶路线相结

合，最终成功合成了具有高压压缩强度(1.2 MPa, 5 ℃)和高潜热(160 J/g)的新型形状稳定相变材料(SSPCM)。

3.4 超声波法

合成纳米复合相变材料通常采用超声技术来打破结块的纳米颗粒。根据希克林的理论，超声波引起的空化气泡的剧烈坍塌可以在纳秒内产生局部高压区(5 GPa 或更高)，从而导致高度过冷，可作为瞬时成核的驱动力^[54]，即超声波发生器发出的声波在液体中产生正负压，空穴会在负压区域产生、正压区域溃散，从而产生空化现象，降低材料的过冷度。材料的过冷度、成核速率、稳定性、相变蓄热时间和潜热是判断相变材料优劣的几个重要指标。除相变潜热的大小取决于材料本身外，其他指标均能在超声波的热作用、机械作用及空化作用下很好地得到改善^[55]。

Miyasaka 等^[56]研究了超声对储热材料 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中成核现象的影响，在超声波的辐照下，相变材料一次成核概率显著增加，诱导时间缩短，并且材料的温度上升速率与超声输出有关。表 15 是部分超声波法制备相变材料的实例。

表 15 超声波法制备相变材料

Table 15 Preparation of phase change materials by ultrasonic method

材料	实验	结果	参考文献
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	超声辐照对储热材料 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中成核现象的影响	在超声辐照下，诱导时间缩短，温度上升速率取决于超声输出	[56]
水和蔗糖，乙二醇溶液	超声波对于-20 ℃下冷却的去离子水和蔗糖在乙二醇溶液中的影响	超声波能诱导溶液更易成核	[54]
水和蔗糖溶液	水和蔗糖溶液在超声作用下的成核情况	溶液接近成核温度时，很快就发生结晶现象，成核速率大于脱气溶液	[57]
乳酸钙-氯化铵-水	在凝固过程加入超声外场对相变体系凝固特性的影响	加入超声场，有利于乳酸钙-氯化铵-水相变体系的性能提高	[58]
加入 TiO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 纳米金属的溶液	超声波对添加纳米材料的溶液分散稳定性的影响	溶液的稳定性随超声时间和功率的增加而增加	[59]

4 结 论

本文对超低温区($-190\sim-50\text{ }^{\circ}\text{C}$)、低温区($-50\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)、普温区($0\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)、高温区($100\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)的各类相变储热材料的组成、性能调控、制备技术、应用及存在的问题进行了综述,得到了如下结论。

(1) 导热系数是相变材料的关键参数,可使用高导热纳米颗粒、膨胀石墨、金属泡沫和微封装等方法增强相变材料的导热性能;

(2) 调控相变材料过冷度的方法包括添加成核剂、搅拌法以及改变冷却速率和容器的表面粗糙度等;

(3) 相变材料的循环稳定性可采用固定材料支撑相变材料和微胶囊的方式来提升;

(4) 相变材料的制备方法有微胶囊法、浸渍法、溶胶-凝胶法和超声波法等。

未来相变储能的重点研究对象应包括新型相变材料的开发、相变储能系统的集成和优化,同时面临尺度化和工程化挑战、可持续性和环境影响的考虑以及安全性和可靠性的提升。这些研究将推动相变储能技术的进一步发展和实际应用。

参 考 文 献

- [1] 凌浩恕,何京东,徐玉杰,等. 清洁供暖储热技术现状与趋势[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(3): 861-868.
LING H S, HE J D, XU Y J, et al. Status and prospect of thermal energy storage technology for clean heating[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(3): 861-868.
- [2] 冯一帆,蒋思炯,付鑫,等. 储热技术现状及相变储热材料的研究进展[J]. 信息记录材料, 2023, 24(2): 32-36.
FENG Y F, JIANG S J, FU X, et al. Current status of heat storage technology and research progress of phase change thermal storage materials[J]. Information Recording Materials, 2023, 24(2): 32-36.
- [3] LI G, HWANG Y, RADERMACHER R, et al. Review of cold storage materials for subzero applications[J]. Energy, 2013, 51: 1-17.
- [4] 张莉,赵修文,李博,等. 浅谈相变材料的应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2021, 19: 24-30.
- [5] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [6] 张静,何伟,王浩,等. 石蜡基新型定形相变蓄热材料的热物性分析[J]. 建筑热能通风空调, 2022, 41: 13-15, 59.
- [7] 王诗语,凌凤香,孙剑锋,等. 石蜡复合相变材料的研究进展及其热学性质[J]. 当代化工, 2015, 44: 1598-1601.
- [8] 王若钰,梁斌,朱英明,等. 石蜡基高热导率相变储能材料的制备[J]. 化学试剂, 2023, 45(1): 108-113.

- WANG R Y, LIANG B, ZHU Y M, et al. Preparation of paraffin-based high thermal conductivity phase change energy storage materials[J]. Chemical Reagents, 2023, 45(1): 108-113.
- [9] QI J, GE Y, LI Q P, et al. Sustainable and cleaner approach for paraffin wax treatment via CO_2 -induced polarity transformation of switchable solvents[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 396: 136500.
- [10] ZHAO L, LI J Q, DUAN X G, et al. Microencapsulated paraffin with SiO_2 and Cu-BTC composite shell as shape-stabilized thermal energy storage materials[J]. Energy and Buildings, 2023, 290: 113102.
- [11] 方桂花,孙鹏博,于孟欢,等. 石蜡相变材料热性能提升研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(8): 2433-2436, 2441.
FANG G H, SUN P B, YU M H, et al. Research progress in improving thermal properties of paraffin phase change materials[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(8): 2433-2436, 2441.
- [12] 孙世平,李翔,申月,等. 无机水合盐相变储能材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(4): 26-31, 38.
SUN S P, LI X, SHEN Y, et al. Research progress of inorganic hydrated salt phase change energy storage materials[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(4): 26-31, 38.
- [13] CHEN Z B, ZHANG X L, JI J, et al. A review of the application of hydrated salt phase change materials in building temperature control[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106157.
- [14] HU H Y, JIN X, ZHANG X S. Effect of supercooling on the solidification process of the phase change material[J]. Energy Procedia, 2017, 105: 4321-4327.
- [15] LI Q, LI C, DU Z, et al. A review of performance investigation and enhancement of shell and tube thermal energy storage device containing molten salt based phase change materials for medium and high temperature applications[J]. Applied Energy, 2019, 255: 113806.
- [16] CÁRDENAS B, LEÓN N. High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 27: 724-737.
- [17] FERNÁNDEZ A I, BARRENECHE C, BELUSKO M, et al. Considerations for the use of metal alloys as phase change materials for high temperature applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 171: 275-281.
- [18] CHENG P, CHEN X, GAO H Y, et al. Different dimensional nanoadditives for thermal conductivity enhancement of phase change materials: Fundamentals and applications[J]. Nano Energy, 2021, 85: 105948.
- [19] XIAO X, ZHANG P, LI M. Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material[J]. Applied Energy, 2013, 112: 1357-1366.
- [20] HUANG X, LIN Y X, ALVA G, et al. Thermal properties and thermal conductivity enhancement of composite phase change materials using myristyl alcohol/metal foam for solar thermal storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 170: 68-76.

- [21] TAO Z C, WANG H B, LIU J Q, et al. Dual-level packaged phase change materials-thermal conductivity and mechanical properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 169: 222-225.
- [22] LING Z Y, CHEN J J, XU T, et al. Thermal conductivity of an organic phase change material/expanded graphite composite across the phase change temperature range and a novel thermal conductivity model[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 102: 202-208.
- [23] AHMET S. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: Preparation and thermal properties[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(13/14): 2033-2042.
- [24] SURYANARAYANA C, RAO K C, KUMAR D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 63(1): 72-78.
- [25] LEITCH P, TASSINARI T H. Interactive textiles: New materials in the new millennium. part 1[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2000, 29(3): 173-190.
- [26] YU S Y, WANG X D, WU D Z. Microencapsulation of *n*-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation[J]. *Applied Energy*, 2014, 114: 632-643.
- [27] CHAI L X, WANG X D, WU D Z. Development of bifunctional microencapsulated phase change materials with crystalline titanium dioxide shell for latent-heat storage and photocatalytic effectiveness[J]. *Applied Energy*, 2015, 138: 661-674.
- [28] ZAHIR M H, MOHAMED S A, SAIDUR R, et al. Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon[J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 793-817.
- [29] 朱思贤, 邹得球, 鲍家明, 等. 相变材料的过冷特性及调控研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(19): 19075-19082.
- ZHU S X, ZOU D Q, BAO J M, et al. Supercooling characteristics and its adjustment of phase change material: A review[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(19): 19075-19082.
- [30] SAFARI A, SAIDUR R, SULAIMAN F A, 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.
- [31] WANG S F, WEI K, SHI W S, et al. Study on the rheological properties and phase-change temperature regulation of asphalt modified by high/low-temperature phase change material particles[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 105970.
- [32] QUAN Z Z, XU Y Q, RONG H, et al. Preparation of oil-in-water core-sheath nanofibers through emulsion electrospinning for phase change temperature regulation[J]. *Polymer*, 2022, 256: 125252.
- [33] ZHANG S L, CHEN F F, PAN W Q, et al. Development of heat transfer enhancement of a novel composite phase change material with adjustable phase change temperature[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 210: 110457.
- [34] 汤磊, 曾德森, 凌子夜, 等. 相变蓄冷材料及系统应用研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(8): 4322-4339.
- TANG L, ZENG D S, LING Z Y, et al. Research progress of phase change materials and their application systems for cool storage[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(8): 4322-4339.
- [35] JIANG S, YU D, JI X, et al. Confined crystallization behavior of PEO in silica networks[J]. *Polymer*, 2000, 41(6): 2041-2046.
- [36] PY X, OLIVES R, MAURAN S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001, 44(14): 2727-2737.
- [37] 霍英杰, 闫霆, 王凯, 等. 钾明矾/膨胀石墨定形复合相变材料储热性能研究[J]. *上海电力大学学报*, 2022, 38(5): 450-456, 465.
- HUO Y J, YAN T, WANG K, et al. Study on heat storage performance of potassium alum/expanded graphite form-stable composite phase change material[J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2022, 38(5): 450-456, 465.
- [38] WANG T Y, WANG S F, LUO R L, et al. Microencapsulation of phase change materials with binary cores and calcium carbonate shell for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2016, 171: 113-119.
- [39] GHARSALLAOUI A, ROUDAUT G, CHAMBIN O, et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview[J]. *Food Research International*, 2007, 40(9): 1107-1121.
- [40] ZHAO C Y, ZHANG G H. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(8): 3813-3832.
- [41] BRYANT Y G. Melt spun fibers containing microencapsulated phase change material[C]//ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition American Society of Mechanical Engineers, 1999: 225-234.
- [42] SARIER N, ONDER E. The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 452(2): 149-160.
- [43] ZHANG H Z, WANG X D. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on *n*-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 332(2/3): 129-138.
- [44] JAHNS E. Microencapsulated phase change material[C]//International Energy Agency Energy Conversation Through Energy Storage Programme (ECES), annex 10: fourth workshop, 1999.
- [45] JIANG Z, PALACIOS A, ZOU B Y, et al. A review on the fabrication methods for structurally stabilised composite phase change materials and their impacts on the properties of materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 159: 112134.
- [46] MIN X, FANG M H, HUANG Z H, et al. Enhanced thermal properties of novel shape-stabilized PEG composite phase

- change materials with radial mesoporous silica sphere for thermal energy storage[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12964.
- [47] DEHMOUS M, FRANQUET E, LAMROUS N. Mechanical and thermal characterizations of various thermal energy storage concretes including low-cost bio-sourced PCM[J]. *Energy and Buildings*, 2021, 241: 110878.
- [48] QIAN T T, LI J H, DENG Y. Pore structure modified diatomite-supported PEG composites for thermal energy storage[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32392.
- [49] 王宇, 李琳. 溶胶-凝胶法制备脂肪酸/SiO₂ 复合储能相变材料研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(7): 64-66.
- WANG Y, LI L. Preparation of fatty acid/SiO₂ composite energy storage phase change material by sol-gel method[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(7): 64-66.
- [50] GUO Q, WANG T. Preparation and characterization of sodium sulfate/silica composite as a shape-stabilized phase change material by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(3): 360-364.
- [51] TAHAN LATIBARI S, MEHRALI M, MEHRALI M, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of nanoencapsulated phase change materials via sol-gel method[J]. *Energy*, 2013, 61: 664-672.
- [52] REN J P, MA B, SI W, et al. Preparation and analysis of composite phase change material used in asphalt mixture by sol-gel method[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 71: 53-62.
- [53] MARSKE F, HAUPT C, BIRKEMEYER C, et al. Shape-stabilization of organic phase change materials as mechanically stable silica boards with high latent heats synthesized via sol-gel route[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 60: 105198.
- [54] KIANI H, ZHANG Z H, DELGADO A, et al. Ultrasound assisted nucleation of some liquid and solid model foods during freezing[J]. *Food Research International*, 2011, 44(9): 2915-2921.
- [55] 甘伟, 章学来, 徐笑锋. 超声波优化相变蓄冷材料的研究进展[J]. *包装工程*, 2021, 42(1): 46-54.
- GAN W, ZHANG X L, XU X F. Research progress on optimization of phase change cool storage materials by ultrasonic[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(1): 46-54.
- [56] MIYASAKA E, TAKAI M, HIDAKA H, et al. Effect of ultrasonic irradiation on nucleation phenomena in a Na₂HPO₄·12H₂O melt being used as a heat storage material[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(4): 308-312.
- [57] HU F, SUN D W, GAO W H, et al. Effects of pre-existing bubbles on ice nucleation and crystallization during ultrasound-assisted freezing of water and sucrose solution[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2013, 20: 161-166.
- [58] 章学来, 刘璐, 张永一川, 等. 超声波改善乳酸钙-氯化铵-水复合相变材料过冷特性[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(18): 200-204.
- ZHANG X L, LIU L, ZHANG Y Y C, et al. Effect of ultrasound on supercooling characteristics of calcium lactate-ammonium chloride-water composite phase change materials[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(18): 200-204.
- [59] PALABIYIK I, MUSINA Z, WITHARANA S, et al. Dispersion stability and thermal conductivity of propylene glycol-based nanofluids[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(10): 5049-5055.