

石蜡相变储能材料的设计研究进展

莫友彬*, 余慧群, 廖艳芳, 周海, 彭初和

(广西化工研究院, 广西南宁 530001)

摘要:对近几年来国内外在改进石蜡相变材料缺陷方面的研究进行了归纳,综述了封装、强化传热以及过冷度等方面最新设计研究进展,重点对由此带来的新问题进行了评述,并对未来的研究进行了展望。

关键词:石蜡;相变储能材料;封装;强化传热

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0050-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.012

Review of paraffin wax phase change materials for thermal energy storage

MO You-bin*, YU Hui-qun, LIAO Yan-fang, ZHOU Hai, PENG Chu-he

(Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001, China)

Abstract: The researches about improvement of the paraffin phase change material defects at home and abroad in recent years are summarized. The latest development of the encapsulation, enhanced heat transfer and attenuation subcooling of the paraffin phase change material is reviewed. The related new issues are highly focused as well. The prospects in the future are also proposed.

Key words: paraffin wax; phase change materials; encapsulation; heat transfer enhancement

相变材料(phase change materials, PCM) 又称潜热储能材料,是一类利用相态变化时的潜热来实现能量储存、转化和利用的功能性材料,广泛应用于热量贮存和温度控制领域,如太阳能利用、建筑采暖和空调系统、航空航天及电子器件的散热管理等领域。石蜡作为储能材料,符合理想相变材料的要求,但也存在液相易渗漏、导热性能差的缺点。这些缺点制约了石蜡相变材料的应用推广。

目前,对石蜡相变储能技术的研究主要集中在2个方面:一方面是相变材料物理性能的研究,主要是针对上述石蜡的固有缺陷进行设计改进的,包括材料的渗漏、潜热、导热系数、过冷度、材料的寿命和循环稳定性等;另一方面是相变储能系统的研究,包括相变储能器的设计,以及能量(热能或冷能)储存、提取和传输过程数值模拟等。本文中综述了石蜡封装、强化传热以及过冷度等方面最新设计研究进展,重点对由此带来的新问题进行了评述,以期推广石蜡 PCM 在众多领域的应用。

1 石蜡 PCM 的封装

石蜡 PCM 的封装是解决固-液相变时液相渗漏的有效方法,大致可以分为3类,相变材料微胶囊化、高分子聚合物复合定形以及多孔材料的吸附。

1.1 微胶囊封装

微胶囊封装技术是比较成熟的技术。相变材料

微胶囊化可使相变材料与外界环境隔离,减少相变材料与外界环境的反应,增大传热面积。从化学层面来讲该技术有原位聚合法、界面聚合法、复凝聚法、悬浮聚合法和细乳液聚合法。脲醛树脂、聚氨酯、SiO₂ 凝胶、聚苯乙烯及其共聚物以及阿拉伯胶和明胶是其常见的壁材。

在目前的研究中,多数研究者采用石蜡与壁材质量比3:1,制备的微胶囊中石蜡含量通常较低,加之壁材差的储热能力导致了微胶囊化 PCM 更低的相变焓。Igor 等^[1]采用原位聚合法制备了三聚氰胺-甲醛为壁材的石蜡微胶囊,该微胶囊粒径约为15 μm,壁厚1.5 μm,负载石蜡的量为43%。凝固焓、熔融焓值分别为57.59 J/g。Li 等^[2]采用原位乳化,正硅酸乙酯界面水解和缩聚反应制备了SiO₂ 包敷的石蜡微胶囊,其微胶囊复合物的熔化潜热和凝固潜热分别为45.5、43.8 J/g(石蜡分别为143.5、144 J/g)。因此提高石蜡 PCM 的热焓是必须的。

Songpon 等^[3]采用了一种新颖的液固包裹工艺制备了C₂₀石蜡微胶囊(图1为机理示意图,图2为微胶囊图),该微胶囊的潜热比纯石蜡还要高。壁材是由质量比为2:1的乙基纤维素和甲基纤维素构成的,微胶囊中壁材质量分数为9%时,其凝固和熔融时的焓值比囊芯石蜡分别增加了29%和24%。这可能是因为壁材与囊芯石蜡间存在的相互作用导致了微胶囊化石蜡相转变的不同途径。新途径包含

多个广泛重叠的相转变步骤,因而比两步结晶的纯石蜡释放出更多的能量。

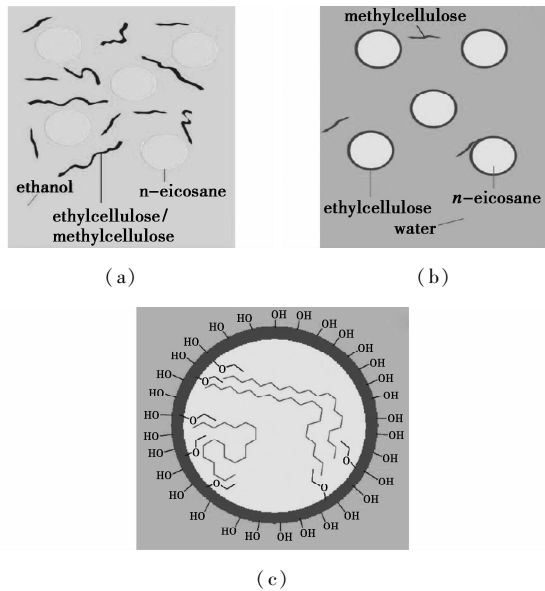


图1 为微囊化新工艺机理示意图

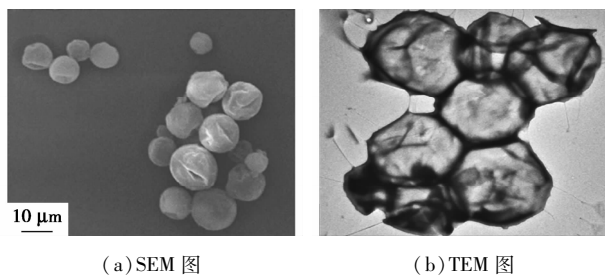


图2 微胶囊

Wen 等^[4]开发了一种可控微流体策略(图3),由 RT27 石蜡与聚乙烯醇缩丁醛组成的同轴芯鞘流制做了具有核壳结构的相变微纤维。该超细纤维石蜡负载率达 70% 以上,熔融焓和结晶焓分别达到 128.2、124 J/g,表现出稳定、可重复和满意的调温性能。而石蜡直接复合熔融纺丝的相变纤维潜热仅为 87.8 J/g(石蜡负载量为 70%),稳定性不好,反复使用后焓值会降低 20%;若将石蜡微胶囊与聚合物混合纺丝,相变纤维潜热低于 45 J/g(石蜡微胶囊的质量分数不足 30%)。因此可控微流体策略为先

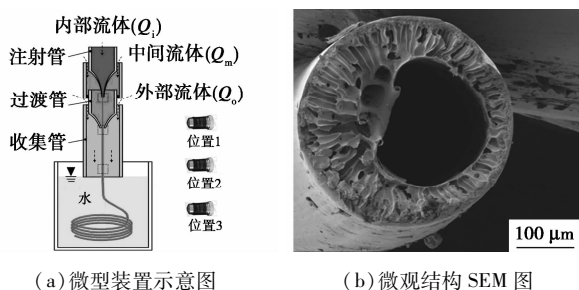


图3 相变纤维微型制造装置和微观结构

进的结构和良好的热特性相变纤维的可控制备的设计给予了有益的探索。

1.2 聚合物定形

聚合物定形是将石蜡相变储热材料通过熔融共混包埋固定于聚合物三维结构中,以实现相变材料的定型化。Wang 等^[5]采用熔融共混法制备了石蜡和聚合物定形相变材料,该聚合物由 HDPE 和各种弹性体构成,制备的 PCM 潜热为 80 ~ 100 J/g,当经历 100 次熔融-凝固循环后,质量损失仅 8% ~ 10%。

由于石蜡与聚合物基材的相容性以及复合 PCM 的力学性能是影响聚合物定形 PCM 应用价值的重要因素,部分研究者从机理方面进行了比较深入的研究。

Zhang 等^[6]制备了石蜡与三元嵌段共聚物 SEBS(苯乙烯/乙烯/丁烯)的聚合物定形相变材料。该材料处于石蜡熔化温度以上时,即便负载石蜡达质量分数 90% 也没有任何泄漏。对形态稳定的机制的解释是石蜡与聚合物之间形成了可逆的物理凝胶,这种凝胶能够阻止融化石蜡的自由流动。

Chen 等^[7]制备了石蜡与 HDPE、LDPE 和 LLDPE 的聚合物定形相变材料,采用 Flory-Huggins 参数法对石蜡与各种 PE 的相容性做出了深入研究。结果表明,石蜡与聚乙烯是部分互容的,定形材料中存在连续的相结构,该连续相结构是石蜡泄漏的主要原因;高度的相容性会影响石蜡分子链运动,破坏石蜡的结晶性,导致相行为难以发生相变焓大大降低而影响使用。试验数据显示,HDPE 与石蜡的相容性最低;其结晶度降低是最小的;经历 60℃ 下 66 h 的处理,石蜡泄漏的速度最慢;建议使用 HDPE 作为聚合物支撑材料制备 PCM 用于建筑当中。

Julieta 等^[8]为了防止石蜡 PCM 在熔化时发生泄漏或聚集,采用聚甲基丙烯酸十二烷基酯(PDMA)与 C₂₀ 石蜡共混制得一种热可逆的光散射膜。在膜中石蜡能够在熔融状态时溶解于 PDMA 的长链烷基疏水端,负载量可达到 30%,相变热达 69 J/g。在温度高于 35℃ 时膜为透明状态,石蜡没有相分离发生;而当温度下降石蜡开始结晶时膜逐渐变不透明,温度低于 23℃ 时膜为浑浊状态。

1.3 无机多孔材料吸附

多孔材料吸附法制备 PCM 是指利用多孔材料内部细小空隙的表面张力或毛细管效应使相变储热材料吸附在多孔介质中,形成一种不具流动性的多孔基定形相变储热材料。该法优点是定型材料易得、价格便宜、不易燃和吸附容量高。常见的有膨胀

石墨、膨胀黏土、膨胀珍珠岩、硅藻土、蒙脱石等。

Zhang 等^[9]将石蜡浸渍在埃洛石中制成的复合材料能够吸附高达质量分数 65% 的石蜡,并在 50 次冻融循环后保持形态完好,没有石蜡泄漏,其潜热为 106.54 J/g。Lu 等^[10]制备了膨胀珍珠岩/石蜡复合材料,石蜡负载可达质量分数 60%,潜热为 80.9 J/g。Li 等^[11]制备了硅藻土负载 RT21 石蜡的复合材料,其最高焓值可达 63.98 J/g(纯石蜡为 133.7 J/g),当石蜡最高吸附容量超过质量分数 67% 将会发生泄漏。

无机多孔材料吸附的复合相变材料在建筑材料(混凝土砂浆)中使用更加便利,然而上述多孔材料导热率普遍不高,较低的热传输速率导致发生非均匀凝固-熔化的现象。

2 石蜡 PCM 的强化传热

石蜡的导热性能很差,导热率在 0.1 ~ 0.2 W/(m·K),同比水约为 0.6 W/(m·K),金属 Cu 约为 400 W/(m·K),一些碳基纳米材料可达 6 000 W/(m·K)。石蜡低的导热率会造成局部热量积累形成温度梯度,不利于热量的管理和控制,不能用于热通量和瞬态热负荷较高的系统。比较常见而有效的强化传热方式有添加高导热率的碳基纳米材料和金属颗粒,采用金属泡沫负载及功能流体强化传热法。

2.1 碳基纳米材料

碳基纳米粒子强化石蜡传热的研究众多,归纳见表 1。

表 1 碳基纳米粒子对石蜡相变材料导热性能增强效果的文献总结

纳米粒子类型	纳米粒子 厚度/直径/ 长度/nm	质量分 数/%	导热 增强 $\eta/\%$	相变焓/ (J·g ⁻¹)
多层石墨烯 ^[12]	420	5	164	186.0
碳纳米纤维 ^[12]	150200	5	29	185.0
短碳纳米管 ^[12]	815	5	23	178.0
长碳纳米管 ^[12]	3050	5	17	177.0
多层石墨烯 ^[13]	35	10	741	181.8
多臂碳纳米管 ^[14]	8 ~ 15	4	19	
碳纳米纤维 ^[14]	150 ~ 200	4	20	
多层石墨烯 ^[14]	4 ~ 20	4	93	
碳纳米纤维 ^[15]	2 ~ 100	11.4(体积分数)	80	

在 PCM 中掺入高导热率的纳米粒子增强石蜡的导热率并不是一件简单的事,被强化的石蜡导热

率比基蜡仅高 1 ~ 2 个数量级。研究人员可以根据 Warzoha 等^[16]提供的公式(1)计算出碳基纳米粒子增强石蜡的 PCM 的理论导热率。

$$k_e = \varphi_{\text{PCM}} k_{\text{PCM}} + \varphi_{\text{np}} k_{\text{np}} \quad (1)$$

式中, k_e 为复合材料导热率; k_{PCM} 和 k_{np} 分别为石蜡和纳米粒子本征导热率; φ_{PCM} 和 φ_{np} 为石蜡和纳米粒子的体积分数。

到目前为止,尽管石墨烯纳米粒子的添加能够大幅提高 PCM 的导热系数,但是与理论值相差甚远。Warzoha 等^[15]、Ronald 等^[17]对此进行了深入的机理研究,认为尽管碳基纳米粒子本征导热率很高,但其嵌入到宏观物时,其内在的平面导热系数会因为声子传播阻尼而降低,这种阻尼主要是由纳米粒子的声子密度与周围环境不同引起的,即界面现象阻碍了声子在纳米粒子和基材之间的传播。Ronald 等^[17-18]还研究了石墨烯的层数以及单个纳米粒子之间的接触面积对纳米粒子增强的 PCM 导热率的影响。发现石墨烯的层数对有机 PCM 导热率有巨大影响,其导热率可以通过石墨烯层数(3 ~ 40)进行调制;采用瞬态平面热源技术测量了多壁碳纳米管/石蜡复合材料的导热率,发现掺有小直径纳米粒子的 PCM 导热率较低。

为了评价纳米粒子对 PCM 自身储能能力的影响,测量 PCM 绝对焓值(绝对焓值 = 表观焓值/PCM 质量分数)是很有必要的。多数研究者发现,PCM 中纳米粒子使石蜡的绝对焓值不变或者减少。Ronald 等^[19]发现相比于 Al 和 TiO₂ 纳米粒子,碳基纳米颗粒(多壁碳纳米管或石墨烯)的添加能大大减少 PCM 熔化和重新凝固的总时间。其中石墨烯的添加可增加 PCM 导热率 28 倍,增加石蜡绝对焓值 13%。相反,其他纳米粒子们却至少减少石蜡绝对焓值 15%。对这一现象的解释是:石蜡分子在碳基纳米粒子的表面整齐取向,导致了界面处的石蜡结晶度更加完善,相变焓因而更高。Yang 等^[20]采用纳米 Si₃N₄ 强化石蜡传热制备了复合 PCM,其潜热比纯石蜡高 3.4%。

2.2 金属泡沫(颗粒)复合

将导热率高的金属材料与石蜡复合,以期提高石蜡的导热率是常见的研究思路。Wu 等^[21]将 Cu 纳米粒子添加到石蜡中制成的复合 PCM,其固态导热率提高了 14.2%,液态导热率提高了 18.1%。

金属泡沫的密度低,连续的骨架结构能显著增强石蜡的导热率。Wang 等^[22]制备了石蜡与铝泡沫复合材料用于锂离子电池的热量管理,发现铝泡沫

能够有效地加速 PCM 的熔化速度。当热流为 7 000、12 000 W/m² 时复合材料的热存储时间是纯石蜡的 73.6%、74.4%。Xiao 等^[23]采用真空浸渍法制备石蜡/镍泡沫和石蜡/铜泡沫复合 PCM。Ni、Cu 复合石蜡的 PCM 导热率大幅提高,分别是纯石蜡的 3 倍、15 倍。

金属泡沫(颗粒)复合法对导热率的增强作用是以牺牲石蜡高的潜热为代价的,储热密度低的金属材料导致其复合 PCM 的相变潜热无一例外地显著降低。

2.3 功能流体

将 PCM 与单相流体结合可形成潜热型功能热流体,它是一种集储热与强化传热功能于一体的新型工质。PCM 的加入使功能流体的传热性能、储能能力和比热容大幅提升。以石蜡为 PCM 功能流体主要有相变乳液和相变微胶囊悬浮液。

2.3.1 相变乳液

相变乳液通常是微乳液,是一种热力学稳定体系,粒径在 10~200 nm。制备方法最常用的是低能量的相转变温度法(PIT 法),系统乳化温度一般低于 PIT 温度 2~4℃,乳液可以从原始形态 O/W 转变到 W/O,反之亦然。Koji 等^[24]对包含有十四烷和非离子表面活性剂的微乳液的特性进行详细研究,该纳米乳中十四烷质量分数为 20%,乳化剂为 8%,其相转变行为不会因反复凝固和熔化而改变。与单相流体相比,纳米乳表现出更高的比热,降低了泵送能量消耗。Zhang 等^[25]制备了低过冷度、高流动性和高稳定性的十六烷水乳液,用于太阳能集热器或蒸发冷却器。

相变乳液虽能改善单相流体的传热系数,减少流体泵送功,但是黏度大,容易堵塞管道,制备低黏度的乳液势在必行。

2.3.2 相变微胶囊悬浮液(MPCMS)

相变微胶囊悬浮液是将相变微胶囊加到基础流体中形成的,是热能管理和储存领域有前景的介质,相变微胶囊的添加可以显著增强流体的热容量和热传输性能,克服了相变乳液存在的高黏度和大流动阻力的问题。当微胶囊颗粒很细时,MPCMS 变得均一,可以看成是牛顿流体,其黏度与温度、微胶囊颗粒分数有关。MPCMS 的缺陷是多次泵送循环后微胶囊容易破裂,这与微胶囊自身力学性能和循环流动稳定性密切相关。相变微胶囊悬浮液已应用于日本成田机场的制冷系统^[26],该 MPCMS 由水和 2 μm 的微胶囊(芯材是正构烷烃蜡)组成,熔化温度为

8℃,潜热为 75.9 J/g。

3 石蜡 PCM 的过冷度

大体积的石蜡是无过冷度的,而小体积石蜡却存在严重的过冷现象。石蜡基相变流体的过冷现象是亟待解决的问题,因为它会导致潜热储存系统的控制温度范围移动,增加能耗和降低系统的性能。

Günther 等^[27]详细研究了液滴尺寸在 0.1~20 μm 的十六烷乳液的过冷度问题,发现小的液滴过冷度至少增加 10 K。降低过冷度的有效方法是在 PCM 液相中添加液态或固态的成核剂作为催化晶体生长的种子。Zhang 等^[25]分别采用十二烷基硫酸钠、吐温 20 和吐温 80 作为乳化剂,化学改性的多壁碳纳米管(直径 10~20 nm,长 0.5~2 μm)为成核剂,制备了低过冷度的十六烷水乳液,该乳液的潜热为 81.49 J/g,添加成核剂质量分数 0.4%~0.8%时,过冷度可以控制在 4℃以内,而不加成核剂时过冷度达到 15℃。

石蜡的有效成核剂通常为正构烷烃的衍生物如胺类、醇类等,也有采用如金属纳米粒子等固态异相成核剂的。Wang 等^[28]以甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丙酯共聚物为壁材,聚吡咯质量分数 4%~14%与十八烷为芯材制备了相变微胶囊,平均粒径为 35 μm,该相变微胶囊没有过冷现象发生。

4 存在的问题及未来的研究

石蜡相变材料由于自身优异的性能而成为固液相变材料科学领域研究的热点,其应用也逐步推广开来,未来的研究应着重关注以下几个方面。

(1)石蜡的导热率、相变焓以及过冷度等方面的改性研究不可调和,通常是处于“顾此失彼”的状态,未来发展应从相变材料“协同效益”的角度出发,综合考察相变材料潜热、导热率、密度、成本间的综合性能至关重要。

(2)空间结构、界面作用力对石蜡复合相变材料的热物性能的影响虽已被发现,但是影响的规律和作用机制尚不完全清楚。未来应加强微纳米结构物质对石蜡的结晶性和过冷度的影响机制的研究,以期开发热物性能调和的石蜡类相变新材料;对石蜡 PCM 在长期循环下的耐久性、稳定性也需要进一步研究。

(3)在测试表征方面,各个研究小组的测试条件方法不一致,造成实验结果的偏差较大,对其后续研究者的参考作用不强,因此规范测试程序是必需

的。相变材料热物性的测试,建议参照相应商业产品的国际标准循环测试的方案、标准和细节进行。

参考文献

- [1] IGor Krupa, Zuzana Nógellová, Zdenko Špitalský', *et al.* Phase change materials based on high-density polyethylene filled with microencapsulated paraffin wax[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 87:400 – 409.
- [2] Li Benxia, Liu Tongxuan, Hu Luyang, *et al.* Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@ SiO₂ phase change composite for thermal energy storage[J]. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(3) :374 – 380.
- [3] Songpon Phadungphatthanakoon, Sirilux Poompradub, Supason P, *et al.* Increasing the thermal storage capacity of a phase change material by encapsulation: Preparation and application in natural rubber [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9) :3691 – 3696.
- [4] Wen Guo-qing, Xie Rui, Liang Wei-gang, *et al.* Microfluidic fabrication and thermal characteristics of core-shell phase change microfibers with high paraffin content[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 87(5) :471 – 480.
- [5] Wang Yi, Wang Shaoying, Wang Jianping, *et al.* Preparation, stability and mechanical property of shape-stabilized phase change materials[J]. *Energy and Buildings*, 2014, 77:11 – 16.
- [6] Zhang Qinglong, Zhao Yiqing, Feng Jiachun. Systematic investigation on shape stability of high-efficiency SEBS/paraffin form-stable phase change materials[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 118:54 – 60.
- [7] Chen Fang, Michael Wolcott. Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: Amorphology, thermal properties, and paraffin leakage study[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 137:79 – 85.
- [8] Julieta Puig, Roberto J J Williams, Cristina E Hoppe. Poly (dodecyl methacrylate) as solvent of paraffins for phase change materials and thermally reversible light scattering films[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(18) :9180 – 9185.
- [9] Zhang Jiangshan, Zhang Xiang, Wan Yazhen, *et al.* Preparation and thermal energy properties of paraffin/halloysite nanotube composite as form-stable phase change material [J]. *Solar Energy*, 2012, 86(5) :1142 – 1148.
- [10] Lu Zeyu, Xu Biwan, Zhang Jinrui, *et al.* Preparation and characterization of expanded perlite/paraffin composite as form-stable phase change material[J]. *Solar Energy*, 2014, 108:460 – 466.
- [11] Li Xiangyu, Jay G Sanjayan, John L Wilson. Fabrication and stability of form-stable diatomite/paraffin phase change material composites[J]. *Energy and Buildings*, 2014, 76:284 – 294.
- [12] Fan L W, Fang X, Wang X, *et al.* Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2013, 110:163 – 172.
- [13] Li M. A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity[J]. *Applied Energy*, 2013, 106:25 – 30.
- [14] Yu Z T, Fang X, Fan L W, *et al.* Increased thermal conductivity of liquid paraffin-based suspensions in the presence of carbon nano-additives of various sizes and shapes[J]. *Carbon*, 2013, 53:277 – 285.
- [15] Warzoha R J, Weigand R M, Fleischer A S. Temperature-dependent thermal properties of a paraffin phase change material saturated with herringbone style graphite nanofibers [J]. *Applied Energy*, 2015, 137:716 – 725.
- [16] Warzoha R J, Weigand R M, Fleischer A S. Temperature-dependent thermal properties of a paraffin phase change material saturated with herringbone style graphite nanofibers [J]. *Applied Energy*, 2015, 137(1) :716 – 725.
- [17] Ronald J Warzoha, Amy S Fleischer. Effect of graphene layer thickness and mechanical compliance on interfacial heat flow and thermal conduction in solid-liquid phase change materials[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6:12868 – 12876.
- [18] Ronald J Warzoha, Amy S Fleischer. Effect of carbon nanotube interfacial geometry on thermal transport in solid-liquid phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2015, 154:271 – 276.
- [19] Ronald J Warzoha, Amy S Fleischer. Improved heat recovery from paraffin-based phase change materials due to the presence of percolating graphene networks [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 79:314 – 323.
- [20] Yang Yanyang, Luo Jie, Song Guolin, *et al.* The experimental exploration of nano-Si₃N₄/paraffin on thermal behavior of phase change materials[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 597:101 – 106.
- [21] Wu S Y, Wang H, Xiao S, *et al.* An investigation of melting/freezing characteristics of nanoparticle-enhanced phase change materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 110(3) :1127 – 1131.
- [22] Wang Zichen, Zhang Zhuqian, Jia Li, *et al.* Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 78(5) :428 – 436.
- [23] 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.
- [24] Koji Fumoto, Noriaki Sato, Masahiro Kawaji, *et al.* Phase change characteristics of a nanoemulsion as a latent heat storage material [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2014, 35:1922 – 1932.
- [25] Zhang Xiyao, Niu Jianlei, Zhang Shuo, *et al.* PCM in water emulsions; Supercooling reduction effects of nano-additives, viscosity effects of surfactants and stability[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(2) :181 – 188.
- [26] Zhang P, Ma Z W. An overview of fundamental studies and applications of phase change material slurries to secondary loop refrigeration and air conditioning systems [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(7) :5021 – 5058.
- [27] Günther E, Schmid T, Mehling H, *et al.* Subcooling in hexadecane emulsions[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2010, 33(8) :1605 – 1611.
- [28] Wang He, Wang Jianping, Wang Xuechen, *et al.* Preparation and properties of microencapsulated phase change materials containing two-phase core materials [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(41) :14706-14712. ■