文章编号: 1007-4252(2025)04-0317-08 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0027 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0027

TBAB/$TBAHSO_4$ 水合物复合相变材料的合成及其控温性能

娄连心[1,2], 闻 晶[1], 杨铭昭[3], 寇 艳[2], 田 颖[1,*]

(1. 大连交通大学交通工程学院, 大连 116028; 2. 中国科学院大连物理化学研究所, 热化学实验室, 大连 116023; 3. 大连理工大学能源与动力学院, 大连 116024)

摘要: 相较于传统冷藏运输方式, 基于相变材料(PCM)的冷能储存技术能显著降低碳排放, 因而受到广泛关注。以四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基硫酸氢铵($TBAHSO_4$)为相变材料, 通过添加成核剂三氧化二铝(Al_2O_3)和增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC), 有效减小过冷率并抑制相分离, 成功制备了适用于冷链运输的 TBAB/$TBAHSO_4$ 水合物复合相变材料。所制备的复合相变材料 TTAC-1.5 的熔化温度为 6.10 ℃, 相变焓值为 169.23 $J\cdot g^{-1}$, 且无明显过冷现象。循环测试结果表明, 该材料表现出优异的循环稳定性。由于其适宜的相变温度、较高的相变焓值以及良好的热稳定性, 该复合相变材料在冷链运输领域具有广阔的应用前景。

关键词: 相变材料; 复合材料; 水合物; 控温

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

Synthesis and temperature control performance of TBAB/$TBAHSO_4$ hydrate composite phase change material

LOU Lianxin[1,2], WEN Jing[1], YANG Mingzhao[3], KOU Yan[2], TIAN Ying[1,*]

(1. School of Transportation Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China; 2. Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The cold energy storage technology based on phase change material (PCM) has received a lot of attention for its ability to effectively reduce carbon emissions compared to traditional refrigerated transport methods. Hydrate composite phase change materials for cold chain transport were successfully prepared by tetrabutylammonium bromide (TBAB) and tetrabutylammonium hydrogen sulphate ($TBAHSO_4$) as phase change materials and the composite phase change materials for cold chain transport were successfully prepared by adding nucleant aluminium oxide (Al_2O_3) and thickener sodium

收稿日期: 2025−01−21; **修订日期:** 2025−02−24

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51078050; No.21273025).

作者简介: 娄连心 (1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水合物蓄冷材料 (E-mail: 2457999586@qq.com).

通信作者: 田 颖 (1969—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为功能材料 (E-mail: greenhusk@126.com).

carboxymethyl cellulose (CMC) to reduce supercooling and inhibit phase separation. The melting temperature of the composite phase change material TTAC-1.5 is 6.10 ℃, with an enthalpy of phase change of 169.23 $J \cdot g^{-1}$, and it shows almost no supercooling. The cyclic test results indicate that the phase change material has excellent cycle stability. Due to its suitable phase change temperature, high phase change latent heat and thermal reliability, the composite phase change material could be applied in cold chain transportation.

Key words: phase change material; composite material; hydrate; temperature control

0 引言

冷链物流技术是现代供应链中不可或缺的重要环节，贯穿于生产、储存和运输的全过程。在此过程中，需将产品始终维持在严格的低温环境中[1-2]。然而，冷链设备通常依赖外部电力维持低温环境，这不仅消耗大量能源，对经济造成负担，还对环境产生不利影响[3-5]。相变材料（phase change material, PCM）具有在特定条件下储存和释放能量的相变特性，可用于实现动态温控，已成为降低冷链能耗的关键技术方案[6]。

目前，常用于蓄冷领域的相变材料包括冰[7-8]、烃类[9]、共晶盐[10]、水合物[11]及水凝胶[12]。值得注意的是，大多数温度敏感产品需在 0 ℃以上的温度区间内储存和运输[13-14]，而冰的相变温度为 0 ℃，因此不能够满足这一需求。共晶盐虽具有合适的相变温度，但其蓄冷密度较低且存在腐蚀性问题，应用受到限制。相比之下，水合物因其高于冰点的相变温度和较大的蓄冷密度而备受关注。其中，四烷基铵盐水合物具有水溶性好、常压反应、无气泡产生和环境友好等优点，能有效克服传统水合物工质的不足[15]。这类水合物在常压下易于生成且具有良好的稳定性，因此更适用于工程应用领域。Wang 等[16]研究了作为蓄冷材料的四丁基溴化铵(TBAB)水合物，发现其相变温度为 12 ℃，可应用于蓄冷空调系统。Mahmoudi 等[17]研究了作为蓄冷材料的 TBAB 水合物，结果表明，质量分数为 40%~45% 的 TBAB 水溶液的相变温度约为 11.2 ℃，同样显示了其作为空调系统蓄冷材料的潜力。Zou 等[18]制备了形态稳定的 TBAB 水合物/SiO_2 复合相变材料，其相变温度为 8.33 ℃，可应用于建筑制冷系统。然而，单一的四烷基铵盐水合物的相变温度点较为严苛，在蓄冷工程应用中受到限制。构建二元水合物是对相变温度进行调控的有效策略，有利于材料在更广温度范围内的应用[19-20]。

除此以外，四烷基铵盐水合物的性质也至关重要。与大多数水合物类似，四烷基铵盐水合物在相变过程中存在过冷问题，限制了其应用效率和灵活性。研究表明，在水合物体系中添加成核剂可有效减少过冷现象。Stoporev 等[21]以 TBAB 水合物为相变材料，加入黏土纳米管作为成核剂，从而降低水合物的过冷度，并通过加入聚乙烯醇水凝胶来稳定分散体、防止颗粒沉降。该复合相变材料的相变温度为 9~13℃，适用于冷链冷藏领域。Yang 等[22]研究了不同纳米添加剂对相变材料性能的影响，发现需优化纳米材料的选择和浓度比例以改善其分散性。整体而言，直径较小且重量较轻的纳米粒子的效果较好，但其价格通常较高。

基于冷链物流的需求，将温度控制在 2~8 ℃是较为理想的选择[6]。本研究旨在制备一种复配水合物相变蓄冷材料，将其相变温度调节至 2~8 ℃范围内，同时保证高的相变焓值和循环热稳定性。本研究以 TBAB 和四丁基硫酸氢铵 ($TBAHSO_4$) 为原料，采用物理共混法制备了复合相变蓄冷材料，并对其相变性能、循环热稳定性以及蓄冷性能进行评估，通过调节复配比例对相变温度进行优化，同时添加纳米 Al_2O_3 作为成核剂以抑制过冷现象，加入羧甲基纤维素钠（CMC）以防止成核剂沉降并推动均匀成核过程的发生。结果表明，制备的复合相变蓄冷材料 TTAC-1.5 的保温过程可持续 25 h，为冷链运输技术的优化提供了新的思路和材料储备。

1 实验部分

1.1 材料

本研究所用的实验材料主要有 TBAB（购自上海麦克林生化科技股份有限公司）、$TBAHSO_4$

（购自上海阿拉丁试剂有限公司）、Al_2O_3（粒径为 30 nm，购自上海阿拉丁试剂有限公司）、CMC（购自上海麦克林生化科技股份有限公司）、去离子水。所有材料均为分析级。

1.2　复合相变材料的制备

材料的制备过程如图 1 所示。首先，将 TBAB、$TBAHSO_4$ 和去离子水放入玻璃瓶中混合，并于磁力搅拌器上以 100 $r \cdot min^{-1}$ 的速率搅拌 30 min，制得 TBAB/$TBAHSO_4$ 水合物，其质量参数和样品名称如表 1 所示。随后，将 Al_2O_3 缓慢加入 TBAB/$TBAHSO_4$ 水合物中，继续搅拌 30 min。最后，加入 CMC 并搅拌均匀，得到复合相变材料（TTAC）。如表 2 所示，TTAC 的制备以 TT-11 水合物为基础进行，并对 Al_2O_3 的添加量进行了调节。基于 Al_2O_3 的添加量对复合相变材料进行命名，例如，当 Al_2O_3 添加量为 0.5% 时，复合相变材料记为 TTAC-0.5。

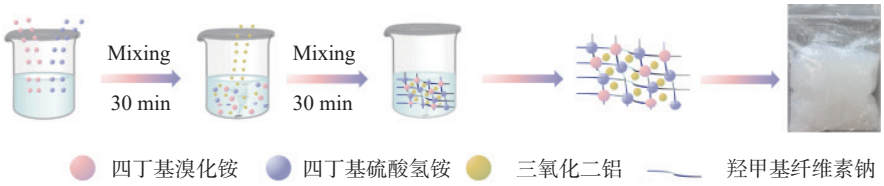

图 1　复合相变材料的制备过程

Fig. 1　Process for preparing composite PCM

表 1　TBAB 与 $TBAHSO_4$ 复配的质量参数

Table 1　Quality parameters of TBAB and $TBAHSO_4$ formulation　　g

样品名称	TBAB	$TBAHSO_4$	H_2O
TT-11	4	4	12
TT-35	3	5	12
TT-13	2	6	12
TT-31	6	2	12

表 2　TT−11 及不同 Al_2O_3 添加量的复合相变材料的质量参数

Table 2　Quality parameters of TT-11 and composites PCM with varying addition amounts of Al_2O_3　　g

样品名称	TBAB	$TBAHSO_4$	H_2O	Al_2O_3	CMC
TT-11	4	4	12	0	0
TTAC-0.5	4	4	12	0.1	0.8
TTAC-1	4	4	12	0.2	0.8
TTAC-1.5	4	4	12	0.3	0.8

1.3　样品表征

采用差示扫描量热仪（Discovery DSC，美国 TA 公司）测定复合材料的热性能，测试条件如下：氮气气氛，测试温度范围为−40~40 ℃，升、降温速率均为 10 $℃ \cdot min^{-1}$。

采用热重分析仪（TG209F3，德国 NETZSCH 公司）测定复合材料的热稳定性，测试条件如下：氮气气氛，从室温加热至 600 ℃，升温速率为 10 $℃ \cdot min^{-1}$。

利用冰箱提供制冷环境，采用便携式热电偶测试样品温度随时间的变化曲线。

1.4　控温性能测试

为评估相变蓄冷材料的实际控温性能，设计了如下应用实验：首先，将装入 700 g 复合相变材料的冰盒置于−25 ℃ 的冰箱中，进行 12 h 的蓄冷处理；随后，将装有蓄冷材料的冰盒放置于保温箱内壁两侧，并在保温箱中央放置便携式热电偶，实时记录保温箱内的温度变化，以评估其控温效果。

2　结果与讨论

2.1　相变温度调节

相变温度和相变焓值是衡量相变材料热性能的关键参数。理想的相变材料在实际应用中需具备适宜的相变温度和较高的相变焓值。冷链运输的适宜温度为 2~8 ℃[9-10]，而单一的 $TBAHSO_4$ 和 TBAB 的相变温度分别为−3.50 ℃ 和 11.75 ℃，均不在此范围内。因此，需通过复配的方法调整其相变温度，以符合冷链运输的要求。图 2(a)、(b) 分别为不同质量参数相变材料在降温、升温过程中的

DSC 曲线，相应的相变温度和相变焓值如表 3 所示。TBAB 与 $TBAHSO_4$ 质量比为 3:1(TT-31)时，其熔化过程的相变温度为 8.71 ℃，不在冷链运输温度范围内，其他 3 个比例对应的相变温度均符合要求。其中，当 TBAB 与 $TBAHSO_4$ 质量比为 1:1(TT-11)时，相变焓值最高，为 169.23 $J·g^{-1}$，且相变温度适宜(6.10 ℃)。综合以上分析表明，TT-11 是最适合作为冷链运输的材料。

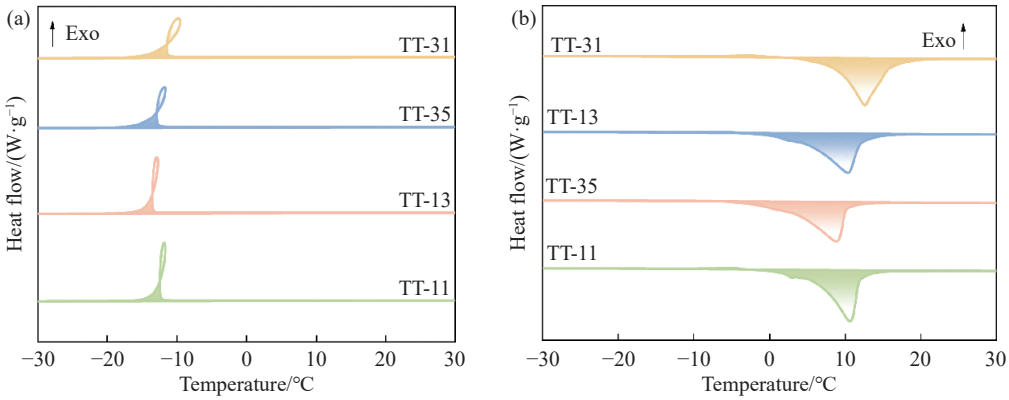

图 2 不同质量参数的相变材料在 (a) 降温和 (b) 升温过程中的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of PCM with varying quality parameters in the (a) cooling and (b) heating processes

表 3 不同质量参数相变材料的相变性质

Table 3 Phase change properties of PCM with different quality parameters

样品名称	熔化过程		结晶过程	
	温度/℃	相变焓/($J·g^{-1}$)	温度/℃	相变焓/($J·g^{-1}$)
TT-11	6.10	169.23	−12.50	133.19
TT-35	4.27	158.09	−12.96	127.73
TT-13	2.36	155.81	−13.57	131.21
TT-31	8.71	178.35	−11.52	137.37

2.2 过冷度调节

由于成核能力较弱，几乎所有盐水合物均存在过冷现象，TBAB 与 $TBAHSO_4$ 的复配水合物同样存在这一问题。根据非均相成核理论，添加成核剂是一种解决过冷问题的有效方法[12]。图 3 为 TT-11 及不同 Al_2O_3 添加量的复合相变材料在降温和升温过程中的 DSC曲线，相关相变温度和相变焓值如表 4 所示。可以看出，由于测试过程中样品量较少 (5~10 mg)，Al_2O_3 对复配水合物的影响尚不显著。

为进一步研究 Al_2O_3 添加量对复配水合物过冷度的影响，将 20 g 复配水合物装入玻璃瓶进行测试。显然，由于复配水合物过冷度较大，在 6 ℃ 下所有样品均未能结晶(图 4)。在复配水合物中添加纳米 Al_2O_3 后，相变材料的结晶时间明显缩短。这是由于成核剂 Al_2O_3 可以提供较多的成核位点，

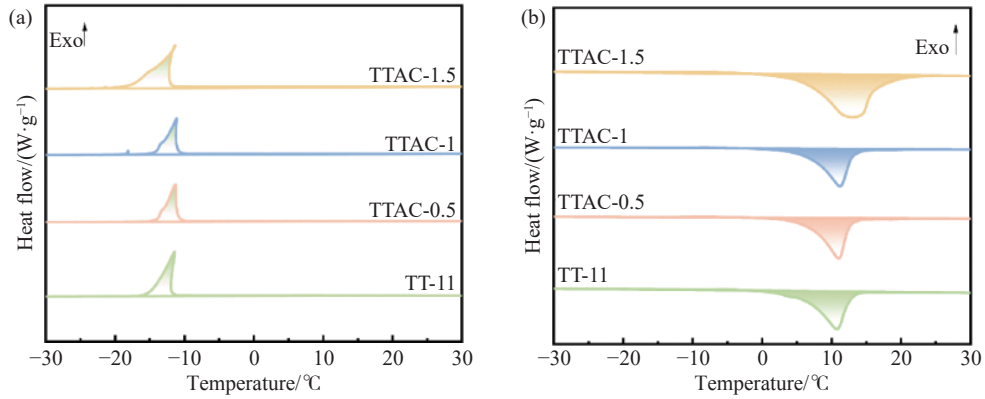

图 3 TT-11 及不同 Al_2O_3 添加量的复合相变材料在 (a) 降温和 (b) 升温过程中的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of TT-11 and composite PCM with varying addition amounts of Al_2O_3 in the (a) cooling and (b) heating processes

从而使复配水合物更易结晶[23]。从图 4 可以看出：未添加 Al_2O_3 的 TT-11的过冷度为 11.25 ℃；当 Al_2O_3 的添加量分别为 0.5%(TTAC-0.5) 和 1%(TTAC-1)时，复配水合物的过冷度分别为 4.4 ℃ 和 1.3 ℃；当 Al_2O_3 的添加量为 1.5%(TTAC-1.5)，未观察到明显过冷现象。结果表明，添加 1.5% 的 Al_2O_3 可最大限度地降低复合相变材料的过冷度。

表 4　TT–11 及含不同 Al_2O_3 添加量的复合相变材料相变特性

Table 4 Phase change properties of TT-11 and composites PCM with varying addition amounts of Al_2O_3

样品名称	熔化过程		结晶过程	
	温度/℃	相变焓/(J·g^{-1})	温度/℃	相变焓/(J·g^{-1})
TT-11	6.10	169.23	−12.50	133.19
TTAC-0.5	6.88	166.22	−11.26	135.09
TTAC-1	6.77	166.96	−11.29	133.15
TTAC-1.5	6.28	165.60	−12.30	132.76

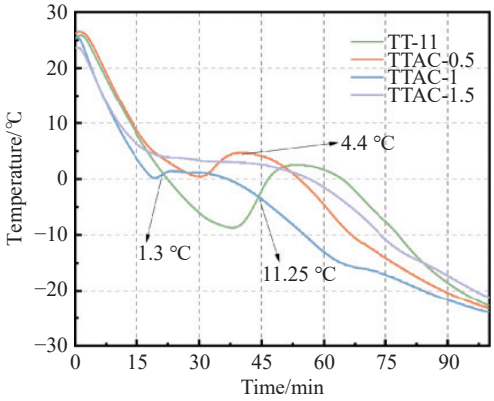

图 4　Al_2O_3 添加量对复合相变材料过冷性能的影响。图中所标数字为复合相变材料的过冷度

Fig. 4 Effects of different addition amounts of Al_2O_3 on the supercooling of TT-11

2.3　稳定性分析

热稳定性是评估相变材料在实际应用中的可用性和工作耐久性的重要指标。通过热重分析仪(TG)对复合 PCM 的热稳定性进行研究。图 5 展示了 Al_2O_3、TT-11 水合物以及复合相变材料 TTAC-1.5 的 TG 曲线。

如图 5 所示，Al_2O_3 在 25~600 ℃ 的温度范围内展现出优异的热稳定性，而 TT-11 和 TTAC-1.5 均表现出典型的两步热降解特性，且发生的温度范围相同。在 25~190 ℃ 范围内第一阶段的质量损失主要归因于水合盐中水分的蒸发；随后，TT-11 的分解导致了第二阶段的质量损失。复合相变材料 TTAC-1.5 的质量损失略低于 TT-11 水合物，这主要得益于 Al_2O_3 的存在。基于上述分析可以看出，复合相变材料 TTAC-1.5 在室温条件下具有良好的热稳定性。

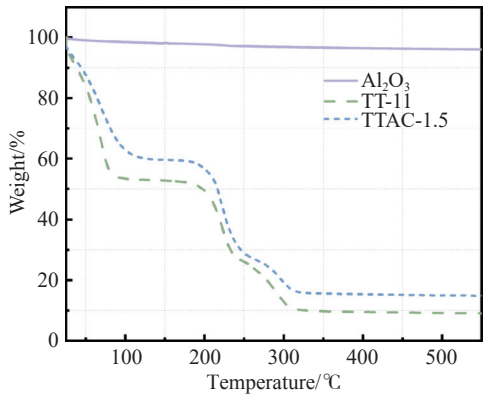

图 5　Al_2O_3、TT-11 和复合相变材料 TTAC-1.5 的热重曲线

Fig. 5 TG curves of Al_2O_3, TT-11 and composite PCM TTAC-1.5

材料的循环稳定性是决定其能否被广泛应用的重要因素，水合盐的相分离是影响其循环稳定性的关键问题之一。添加增稠剂是解决相分离问题最简单且有效的方法之一。CMC 分子结构中的羟基和羧基能够与水合盐分子形成氢键，从而限制后者的自由运动，有助于水合物与添加剂在材料中的均匀分散。研究[24]表明，Al_2O_3 在体系中均匀分布时能为成核过程提供稳定的环境，从而有效促进均匀成核的发生。基于以上考虑，本研究在复合相变材料中添加 CMC，以抑制相分离的发生并提高 Al_2O_3 的分散稳定性。图 6 显示了加入不同质量分数 CMC 后经过不同时间的分散稳定性，从左往右分别为加入 0、2%、4%、8%CMC 的样品。如图 6(b) 所示，未添加 CMC 的样品在 30 min 后即出现明显的分相现象；图 6(c) 进一步表明，未添加 CMC 的样品在 24 h 后完全分相，严重影响了复合相变材料的储能性能和使用寿命。加入质量分数 2%、4%、8% CMC 的样品在 24 h 后仍未出现明显的分相现象，表现为形状稳定的絮凝溶液。

为了探究复合相变材料的循环稳定性，对 TTAC-1.5 样品行了 50 次 DSC 循环测试，结果如图 7 所示。其中，图 7(a) 显示了 TTAC-1.5 在第 1、

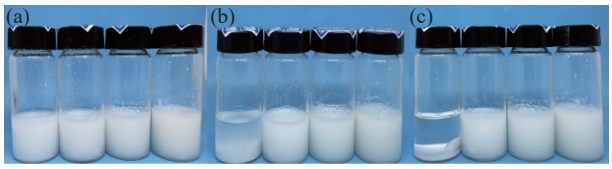

图 6 加入 CMC 后，经过不同时间的复合相变材料的分散稳定性。(a) 0 min; (b) 30 min; (c) 24 h

Fig. 6 Dispersion stability of composite PCM after different time of the addition of CMC. (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 24 h

10、20、30、40 和 50 次循环时的 DSC 曲线，图 7(b)则反映了其相变焓值随循环次数的变化及其保持率。黄色柱状图表示熔化相变焓值，对应的黄色折线为熔化相变焓值的保持率；绿色柱状图表示结晶相变焓值，对应的绿色折线为结晶相变焓值的保持率。

可以看出，经过 50 次 DSC 循环后，TTAC-1.5 在熔融和结晶过程中的相变温度均未出现明显变化，熔化相变焓值和结晶相变焓值仅分别降低了 2.65% 和 3.02%。结果表明：TTAC-1.5 具有良好的循环稳定性，能够在长期应用中保持良好的相变性能。

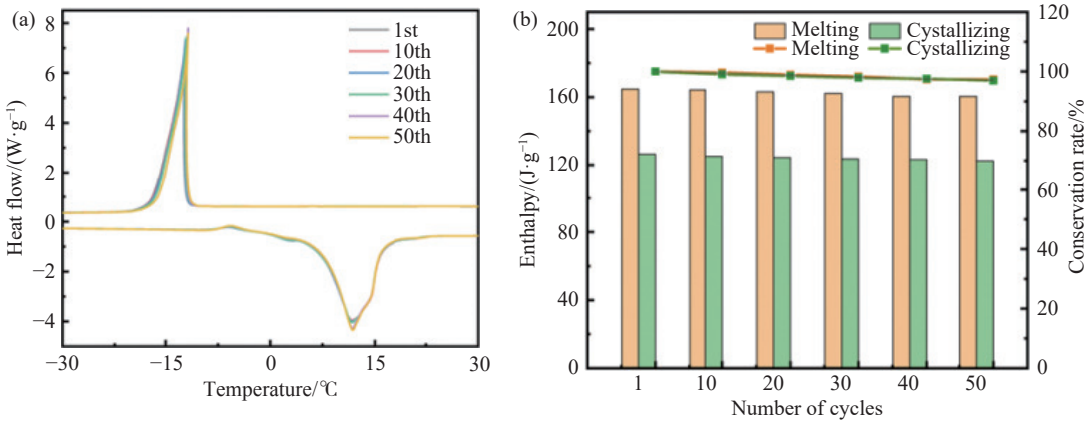

图 7 TTAC-1.5 相变的循环测试。(a) 50 次 DSC 循环的曲线图；(b) 相变过程中的相变焓值及其保持率

Fig. 7 Phase change cycling test of TTAC-1.5. (a) DSC curves of TTAC-1.5 after 50 cycles. (b) Enthalpy of phase change and its conservation rate during phase change

2.4 腐蚀性分析

防腐蚀性能决定着水合物基 PCM 在储能领域的适用性。铝是应用最广泛的宏观封装材料之一，因此选用铝金属样品进行腐蚀性测试，以评估其与 TTAC-1.5 复合材料的兼容性。实验采用边长为 15 mm 的正方形铝片作为测试样品，在室温条件下将其置于装有复合相变材料 TTAC-1.5 的玻璃瓶中，浸渍 120 h 后进行腐蚀分析。为定量评估材料的腐蚀程度，通过式 (1)[25] 对腐蚀速率 v_c 进行计算：

$$v_c = \frac{534 \times W}{A \times T \times D} \tag{1}$$

式中：W 为金属质量损失，mg；A 为金属表面积，cm^2；T 为暴露时间，h；D 为金属密度，$g \cdot cm^{-3}$。铝样品密度为 2.7 $g \cdot cm^{-3}$。

由式 (1) 计算可得，TTAC-1.5 的腐蚀速率为 1.38 mpy（1 mpy = 0.0254 $mm \cdot a^{-1}$）。腐蚀程度的判断标准如下：低腐蚀(<2 mpy)；中等腐蚀(2~5 mpy)；高腐蚀(5~10 mpy)；严重腐蚀(>10 mpy)[26]。可见，本研究所制备的复合相变材料的腐蚀速率处于低腐蚀范围。

2.5 控温性能测试

以保温箱内热电偶记录的温度作为保温箱的温度参数，外界环境温度作为对照组，绘制了保温箱内 82 h 的温度变化曲线，如图 8 所示。在测试初始阶段，装有 TTAC-1.5 蓄冷冰盒的保温箱内部温度骤降至−2.85 ℃，随后在 20~25 ℃ 的常温环境中放置，保温箱内部温度逐渐上升。在 1 000 min 时，升温速度显著减缓。此时，蓄冷冰盒中的 TTAC-1.5 材料发生相变，将内部温度维持在 10 ℃ 左右，并持续约 1 500 min，直至相变过程结束。相变过程结束后，保温箱内部温度开始接近外界环境温度，并最终恢复至室温。值得注意的是，本测试中观察到的相变温度略高于 DSC 测试得出的 TTAC-1.5 相变温度，这是由于 TTAC-1.5 与空气之间存在传热热阻，二者的温度均出现延迟效应[27]。整个保

温过程可持续 1 500 min（即 25 h），证明该复合相变材料在冷链运输等领域具有良好的应用前景。

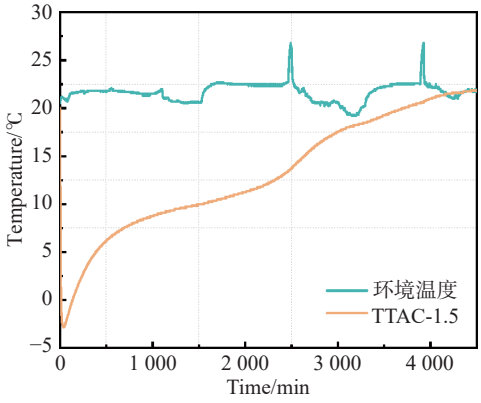

图 8　TTAC-1.5 样品的控温性能

Fig. 8　Temperature control performance of TTAC-1.5 sample

3　结论

本研究发现, 通过复配可有效调节水合物的相变温度。将四丁基溴化铵和四丁基硫酸氢铵按 1∶1 比例复配后, 其相变温度满足冷链运输的温度要求。主要实验结果总结如下:

(1) 制备了一种形态稳定的复合相变材料, 其相变温度为 6.10 ℃, 相变焓值为 169.23 J·g^{-1}, 无明显过冷现象, 且表现出良好的循环稳定性。

(2) 成核剂(Al_2O_3)的采用可显著降低水合物复合 PCM 的过冷度, 同时加入 CMC 解决了复合相变材料的相分离问题。

(3) 复合相变材料 TTAC-1.5 的保温过程可持续 25 h, 展现出优异的控温效果。

综上所述, 本研究基于水合物复合相变材料的制备及其控温性能测试, 为未来冷链运输中的控温节能技术提供了重要的候选材料。

参考文献:

[1] LI Y, TAN C, IP W H, et al. Dynamic blockchain adoption for freshness-keeping in the fresh agricultural product supply chain[J]. Expert Systems with Applications, 2023, 217: 119494.

[2] KRISTENSEN D, CHEN D, CUMMINGS R. Vaccine stabilization: research, commercialization, and potential impact[J]. Vaccine, 2011, 29(41): 7122-7124.

[3] 张婧婧, 吴彩焱, 李金贵, 等. 添加茶提取物的相变蓄冷剂对水产品等在−5℃~−1℃ 保鲜温度区间的充冷放冷特性研究[J]. 渔业研究, 2021, 43(5): 502-508.

[4] PELETTA A, LEMOINE C, COURANT T, et al. Meeting vaccine formulation challenges in an emergency setting: towards the development of accessible vaccines[J]. Pharmacological Research, 2023, 189: 106699.

[5] LIU B, LI J, CHEN A, et al. Selection of the cold logistics model based on the carbon footprint of fruits and vegetables in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 334: 130251.

[6] ZHU X, LI X, SHEN J, et al. Stable microencapsulated phase change materials with ultrahigh payload for efficient cooling of mobile electronic devices[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 223: 113478.

[7] 江燕涛. 动态冰浆蓄冷湿冷技术在果蔬冷藏中的应用前景分析 [J]. 制冷与空调, 2015, 15(10): 5-9, 36.

[8] 曹琼. 冰蓄冷技术在粮食储存中的应用及发展研究 [J]. 中国粮油学报, 2006, 21(3): 345-349.

[9] 赵明伟, 左孝青, 杨牧南, 等. 泡沫铝-石蜡复合相变材料的蓄放热性能研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2012, 18(5): 391-396.

[10] LIU L, ZHANG X, XU X, et al. Development of low-temperature eutectic phase change material with expanded graphite for vaccine cold chain logistics [J]. Renewable Energy, 2021, 179 2348-2358.

[11] YAMAMOTO K, IWAI T, HIRAGA K, et al. Synthesis and thermophysical properties of Tetrabutylammonium picolinate hydrate as an energy storage phase change material for cold chain[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 55: 105812.

[12] 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.

[13] LLOYD J, CHEYNE J. The origins of the vaccine cold chain and a glimpse of the future[J]. Vaccine, 2017, 35(17): 2115-2120.

[14] NDRAHA N, HSIAO H I, VLAJIC J, et al. Time-temperature abuse in the food cold chain: Review of issues, challenges, and recommendations[J]. Food Control, 2018, 89: 12-21.

[15] 何雨柯. 水溶类水合物相变蓄冷强化传热研究 [D]. 南京: 东南大学, 2021.

[16] WANG X, DENNIS M, HOU L. Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 36: 34-51.

[17] MAHMOUDI B, NAEIJI P, VARAMINIAN F. Study of tetra-*n*-butylammonium bromide and tetrahydrofuran hydrate formation kinetics as a cold storage material for air conditioning system[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 214: 96-100.

[18] ZOU T, FU W, LIANG X, et al. Preparation and performance of form-stable TBAB hydrate/SiO_2 composite PCM for cold energy storage[J]. International Journal of Refrigeration, 2019, 101: 117-124.

[19] GUO K, QU Z, ZHANG W, et al. Phase change regulation and enhanced enthalpy in mixed tetrabutylammonium salt hydrates for multi-temperature cold storage applications[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2025, 65: 105639.

[20] 陈威, 钱静. 基于季铵盐的相变温度精准调节体系[J]. 包装学报, 2019, 11(1): 18-24.

[21] STOPOREV A, MENDGAZIEV R, ARTEMOVA M, et al. Ionic clathrate hydrates loaded into a cryogel-halloysite clay composite for cold storage[J]. Applied Clay Science, 2020, 191: 105618.

[22] YANG X, JI Y, ZHANG H, et al. An experimental study on the influence solution concentration and nano-additives on cold storage performance of tetrabutylammonium bromide [J]. Energies, 2024, 17(2): 474.

[23] HAN L, ZHANG X, JI J, et al. Research progress on the influence of nano-additives on phase change materials[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 55: 105807.

[24] LIU Y, YANG Y. Use of nano-α-Al_2O_3 to improve binary eutectic hydrated salt as phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 160: 18-25.

[25] OWATE I O, EZI C W I, AVWIRI G. Impact of environmental conditions on sub-surface storage tanks (Part I)[J]. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 2002, 6(2): 79-83.

[26] JARAGH A, AL-AHMAD A W, PRAKASH S, et al. Internal corrosion severity ranking of crude oil pipelines[C]// Proceedings of the SPE Kuwait Oil & Gas Show and Conference. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2019: SPE-198133-MS.

[27] LI M, LI C, XIE B, et al. Emerging phase change cold storage gel originated from calcium chloride hexahydrate[J]. Energy, 2023, 284: 129278.