基于四氢呋喃的相变蓄冷材料的制备及其性能研究

王晓杰,罗孝学*,韩晓春,曹士博

(北部湾大学/广西海洋工程装备与技术重点实验室,广西 钦州 535000)

摘要:为满足北部湾海洋运输果蔬冷链保鲜的特定需求,研发一种适宜的相变蓄冷材料显得尤为重要。由于四氢呋喃(THF)相较于其他水合物所需严苛的低温高压生成条件不同,其水合物能够在常压环境下生成,因此被视为一种适宜的运输蓄冷介质。以浓度99%的THF(10.446 g)和去离子水(30 g)作为核心基液,以氯化钠(10 g)作为温度调节剂,选用3种不同质量分数(3%、6%、9%)的聚乙烯醇作为增稠剂,研制出了一种高效且性能稳定的相变蓄冷材料(PCM)。利用差示扫描量热法(DSC)探究了THF与氯化钠(NaCl)混合水合物的蓄冷性能,同时进行了不同质量分数增稠剂的对比实验。结果表明:浓度为99%的THF和去离子水作为核心基液,构成了PCM材料的主体框架,保障其基本热物理特性的稳定;引入的氯化钠作为温度调节剂,通过调控其比例可优化PCM材料的相变温度范围,以更好地满足特定应用场景的需求;聚乙烯醇作为增稠剂,不仅使PCM相变温度得到改善,而且还增强了PCM的稳定性、有效地抑制了相分离,确保了材料在固液相变过程中的稳定,从而提高了PCM蓄冷性能,当聚乙烯醇质量分数为6%时有助于维持材料在相变过程中的均匀性。为解决材料过冷度问题,引入了质量分数为1.4%的壬酸成核剂,并进行了梯度实验。结果表明,壬酸的加入能显著降低相变材料的过冷度(近乎降至零),从而使PCM材料表现出理想的相变特性,相变温度(Onset温度)稳定位于6.3—8.0℃的区间内,适用于低温储能领域。同时,PCM材料的相变潜热值为115 J·g⁻¹左右,表明其具有较高的能量存储密度,能够有效地吸收和释放热量。通过合理的药剂配比与优化,制备出了一种性能较好、过冷度极低的THF基共晶体相变材料,为蓄冷技术的发展提供了有力的支持。

关键词:相变蓄冷材料;四氢呋喃;温度调节剂;聚乙烯醇;增稠剂;过冷度;壬酸;相变潜热值

中图分类号:TB383

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2025)03-0554-07

引文格式:王晓杰,罗孝学,韩晓春,等.基于四氢呋喃的相变蓄冷材料的制备及其性能研究[J].材料研究与应用,2025,19(3):554-560.

WANG Xiaojie, LUO Xiaoxue, HAN Xiaochun, et al. Preparation and Properties of Tetrahydrofuran-Based Phase Change Cold Storage Materials[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(3): 554-560.

0 引言

相变蓄冷材料^[1]在建筑空调、冷链运输及电子设备散热等领域有显著应用潜力,其能平抑室内温度波动、减少空调能耗、营造稳定低温环境,以及延长电子设备寿命。然而,在实际应用中传统相变蓄冷材料(如石蜡和水合盐)受相变温度范围、热稳定性及体积变化等限制,面临合成方法、热物性及稳定性等挑战。目前,对相变蓄冷材料的研究重点在设计及合成方面,如使用有机纳米材料与复合材料来提升热物性与稳定性。有机纳米材料^[2]可提升相变蓄冷材料的导热系数,复合材料能增强相变蓄冷材料的机械性能与热循环稳定性。合成方法等可调控相变蓄冷材料的分子结构及优化相变温度与潜热

值,从而提高性能及拓宽应用范围。

传统的制冷剂为氯氟烃(CFCs)^[3]和氢氯氟烃(HCFCs)^[4],然而这些物质在使用过程中对环境产生不利影响。因此,从节约能源和环境保护的双重角度出发,探索新型、环境友好的制冷剂已成为当前亟需解决的重要课题。单一工质形成的水合物在储冷应用中存在显著的局限性,具体表现在温度、压强、转化速率及过冷度等方面。鉴于此,通过将具有更高相变温度和更低工作温度的水合物类客体材料与制冷剂进行复合,充分发挥两者的各自优势^[5],这种复合方式能够显著提升材料在低温环境下的相变温度,优化工作压力,从而更好地使蓄冷材料在特定工况下发挥潜能。同时,复合材料的蓄冷效果相较

收稿日期:2024-10-17

基金项目:北部湾大学校级科研项目(YLXKKY202270);广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2024KY0446)

作者简介:王晓杰,硕士研究生,研究方向为蓄能技术。E-mail: 811600983@qq.com。

通信作者:罗孝学,博士,副教授,研究方向为蓄能技术。E-mail: lxx138916@163.com。

于单一工质也展现出更为明显的优势。

在深入研究相变蓄冷材料的基础上,并经过对当前市场冷藏车厢内普遍应用的保温材料进行的详尽调研后,发现四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)在蓄冷材料制备方面能发挥巨大潜能。然而,THF作为传统蓄冷材料,其分解温度为 $4.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、分解热达到 $270\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[8],相较于其他水合物所需严苛的低温高压生成条件不同,其水合物能够在常压环境下生成,与生鲜水产品适宜保存温度范围($4\text{--}8\text{ }^{\circ}\text{C}$)高度契合,因此被视为一种适宜的运输蓄冷介质而备受关注。然而,THF在应对运输最先1公里与最后1公里^[5],以及确保生鲜水产品的高品质方面存在挑战。朱明贵^[8]提出在THF水合物中掺入有机相变材料壬酸的创新方案,旨在探究壬酸对其水合物形成过程的具体影响,发现壬酸的引入显著促进了THF水合物的形成效率,壬酸的最优添加比例为3%,此时THF水合物的形成效果达到最佳。李刚^[10]基于二元工质水合物在蓄冷特性上相较于单一工质水合物的优越性,在总质量分数为31.4%的水合物客体组分条件下,针对四丁基溴化铵(TBAB)与THF混合水合物蓄冷特性进行了实验研究,通过调整TBAB-THF的组分配比,系统考察了水合物在诱导时间、近似相变温度、蓄冷和释冷面积等方面的变化,当TBAB浓度维持在25.7%—27.4%的范围内时,水合物的相变温度处于 $6.3\text{--}8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,这一温度范围与空调冷冻水的温度相近,且此浓度区间内水合物的释冷面积相对高,因此TBAB-THF被视为蓄冷空调系统的理想介质。王茂^[11]利用水合物相平衡数据计算了水合物的相变潜热,其中 $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2+0.0726\text{THF}$ 、 $\text{CO}_2+0.1024\text{THF}$ 、 $\text{CO}_2+0.1905\text{THF}$ 、 $\text{CO}_2+\text{HCFC141b}$ 、 $\text{CO}_2\cdot\text{环戊烷}$ 水合物的相变潜热分别为68.22、155.15、156.73、171.98、232.93和 $248.27\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,并且随添加的THF质量浓度的提高溶液的相变潜热有所提升,从而提高了材料的储能性能。谢应明^[12]则在冷媒温度为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、THF溶液质量分数为19%条件下,测得水合物的相变温度为 $3.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,同时还发现冷媒温度越低成核时间越短,水合物生长速度越快,过冷度也随之增大。Delahaye^[13]通过3种不同的溶质(乙醇、丙二醇和氯化钠)用来形成冰浆,利用实验显微镜观察装置冰和THF水合物浆液的晶体尺寸(CSD),并进行了对数正态、伽马和威布尔(Rosine Rammler)分布比较。研究结果表明,水合物浆料由比冰晶小约1.5倍的晶体组成,与冰浆相比THF水合物展现出更高的导热系数,其在制冷效果上更具优势。Xie^[14]通过对传热管外的THF水合物形成-分解特性进行研究发现,以THF水合物作为冷却介

质,制冷效率将大大提高,为THF作为蓄冷介质方向的研究奠定了基础。

THF水合物在 $4\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的蓄冷场景中表现出良好的实用性,通过与NaCl混合后,THF-NaCl溶液的热稳定性和热循环性都得到了极大的改善。本研究以THF-NaCl溶液作相变基材,NaCl在其中作温度调节剂,并且引入聚乙烯醇做材料稳定剂,合成出一种新型复合PCM。实验中使用壬酸作为成核剂来降低新型复合PCM的过冷度,通过步冷实验和差示扫描量热法(DSC)^[15]测定不同比例样品的热物理性能,得到最佳PCM配比。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验所用试剂:THF(AR),由科粤化学试剂生产;氯化钠(NaCl,AR)、聚乙烯醇($[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$,AR)、壬酸($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$,AR)、去离子水,均由国药集团生产。

实验仪器:低温差示扫描量热仪(DSC-300C),上海皆准仪器设备有限公司生产;数据采集仪(34970A型),精确度 $\pm 0.001\text{ }^{\circ}\text{C}$,美国安捷伦公司生产;热电偶(T-型),上海上平仪器有限公司生产;电子分析天平(FA1104型),上海上平仪器有限公司生产;高低温交变箱(WJ-HW-100型),杭州五嘉机械有限公司生产;恒温磁力搅拌器(85-2数显),常州越新仪器制造有限公司生产。

1.2 实验方法

THF-NaCl水溶液的制备:首先称取 10.446 g 的THF标准溶液和 30 g 的去离子水,将二者混合后的溶液置于恒温磁力搅拌器上并搅拌 10 min ,待其静置室温后加入 10 g 的氯化钠,并使之与配制的THF水溶液相混合,再在恒温磁力搅拌器上搅拌 10 min ,获得THF-NaCl水溶液。

新型复合相变材料(PCM)的制备:由于聚乙烯醇自身黏度较大,会影响相变材料溶液的粘稠度,妨碍溶液中晶体的生长,使晶体表面不平整或出现不规则的凸起,从而影响晶体的质量和形状。为此,将聚乙烯醇作为稳定剂加入到THF-NaCl溶液中,得到新型复合相变材料PCM。实验中首先测试添加质量分数为3%、6%和9%聚乙烯醇的PCM,得出在不同聚乙烯醇含量下PCM步冷曲线,再根据测试的步冷曲线把添加的聚乙烯醇含量(质量分数)定为1%—7%。对加入质量分数1%—7%聚乙烯醇THF-NaCl溶液进行7组差示扫描仪(DSC)测试,得出7组PCM的DSC曲线。

1.3 步冷实验及PCM性能测试

在实验室构建的步冷实验平台上,将新型复合

PCM置于高低温交变箱中进行熔化与凝固过程的温度变动测试,实验温度设定为 $-20\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$,在实验过程中采用T型热电偶,并将其置于实验样品内部,以确保能够实时、准确地捕捉到温度变化的细微差异。随后,利用安捷伦数据采集仪,以每5 s一次的频率,持续记录样品温度随时间变化的详尽数据,并绘制出步冷曲线图,该曲线图可直观展示实验样品在熔化与凝固阶段温度变化的完整过程。

使用电子天平称取20 mg的新型复合PCM,并将其放置于铝制坩埚中进行熔化,随后利用差示扫描仪(DSC)对新型复合PCM的相变温度及潜热值进行测定。为确保测试结果的准确性,在测试前使用钢对仪器进行校准。测试的环境温度范围从 $-20\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$,并以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率进行升温与降温。为获得可靠的数据,针对每个样品进行五次重复测试,并取其平均值作为最终结果。

为确保新型复合PCM在高低温环境下的稳定

性和性能表现,将其置于高低温交变箱中,实施了50次的熔化与凝固循环过程。在此过程中,监测并记录每次循环后新型复合PCM的相变温度及对应的潜热值。基于这些数据,绘制相变温度与相变潜热值在50次热循环中的变化趋势曲线,以便深入分析和评估PCM的热性能稳定性和可靠性。

2 结果与讨论

2.1 新型复合PCM的确定

为确定所配制的THF溶液是否能满足后续的实验,将配制的THF溶液进行步冷实验,其步冷曲线见图1(a)。从图1(a)可见,THF溶液的相变温度为 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变平台很明显。证明,所配制的THF溶液能够进行后续的实验。THF-NaCl的过冷曲线见图1(b)。从图1(b)可见,随着NaCl的加入,THF-NaCl溶液的相变温度降低至 $18.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为NaCl的凝固点较低,从而使THF-NaCl溶液的相变温度降低。

图1 THF溶液与THF-NaCl溶液的步冷曲线

Figure 1 Step cooling curves of THF solution and THF-NaCl solution

图2为聚乙烯醇^[18]质量分数(3%、6%、9%)对THF-NaCl步冷曲线的影响。从图2可见,随着聚乙烯醇含量的提高,THF-NaCl溶液的相变温度逐步下降,当聚乙烯醇质量分数为6%时新型复合PCM的相变温度为 $7.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。表明,在适合的蓄冷条件下,新型PCM能达到良好的相变温度,当聚乙烯醇质量分数为6%时相变温度符合冷藏蓄冷温度($-20\sim 12\text{ }^{\circ}\text{C}$)要求,且此时温度相对平缓,能保障生鲜储存的安全与保质期。

所制备的7组PCM(K1—K7)的相变温度和潜热值列于表1。由表1可知,随聚乙烯醇含量的提高,新型PCM的相变潜热逐渐降低,且在相同温度下聚乙烯醇含量越高相变潜热越低,其中K6和K7的温度适用于冷藏运输的温度。

图2 不同含量的聚乙烯醇PCM步冷曲线图

Figure 2 PCM step cooling curves of different content of polyvinyl alcohol

表 1 不同聚乙烯醇含量下新型复合 PCM 的相变温度与相变潜热值

Table 1 Phase transition temperature and enthalpy of new composite PCM with different polyvinyl alcohol content

样品	聚乙烯醇质量分数 $w/\%$	相变温度 $T_m/^\circ\text{C}$	相变潜热值 $\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
K1	1	17.2	157.2
K2	2	16.0	132.8
K3	3	15.3	142.7
K4	4	13.2	131.6
K5	5	10.5	126.7
K6	6	7.5	114.6
K7	7	4.5	102.3

图 3 为配置 7 组不同组分 PCM 的 DSC 曲线。从图 3 可见,当温度未达到 0°C 时,各组份的 PCM 的潜热值较平缓。当温度为低温时,聚乙烯醇的粘度会显著增加,使 PCM 的流动性变差;当温度降低到一定程度时,聚乙烯醇会失去流动性而形成固态,这种固态的聚乙烯醇具有较高的机械强度和稳定性,不易形成潜热值;随着温度的升高,PCM 产生固液相变,各组 PCM 在固液转化时吸收热量,从而产生相变潜热。

图 3 复合相变材料的 DSC 曲线

Figure 3 DSC curve of composite phase change material

为进一步明确 THF-NaCl 溶液可行性,研究了聚乙烯醇对 THF-NaCl 相变温度的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可见,聚乙烯醇含量对 THF-NaCl 溶液的相变温度和相变潜热值具有显著影响。具体而言,聚乙烯醇作为有机溶剂,通过其羟基与水分子之间的强相互作用,调节了 THF-NaCl 的相变温度。此过程中,聚乙烯醇与水分子形成氢键,导致水分子形成更为紧密的网状结构,从而提高了水合盐的稳定性。同时,聚乙烯醇的加入占据了原本可能参与

相变反应的纯水部分,这些水分子与聚乙烯醇以氢键形式结合,转变为不冻水。当聚乙烯醇含量达到 6% 时,新型复合 PCM 表现出适宜的相变温度 (7.5°C) 和相变潜热值 ($114.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$),这符合 PCM 蓄冷的具体需求。因此,在后续的实验研究中,选择 K6 作为测试对象进行进一步的评估和分析。

图 4 聚乙烯醇对 THF-NaCl 相变温度的影响

Figure 4 Effect of polyvinyl alcohol on THF-NaCl phase transition temperature

2.2 成核剂壬酸含量对 K6 过冷度的影响

过冷现象是溶液理论凝固点与实际凝固点之间的差异^[19],是水合盐相变材料(PCM)中普遍存在的问题。基于结晶动力学原理,过冷现象能够促进材料结晶成核。然而,过度的过冷会导致水合盐 PCM 在吸热-放热过程中的某一环节出现滞后,进而影响其熔化-凝固循环过程及相变温度,最终削弱 PCM 的储能效率。

图 5 为壬酸的步冷曲线。从图 5 可见,体系温度总体逐渐下降,直至达到相平衡点。初态时,液态壬酸开始凝固并伴随热量释放,导致温度稳定维持在

图 5 壬酸的步冷曲线

Figure 5 Step cooling curve of nonanoic acid

相平衡温度点上;待壬酸完全相变后,体系的温度继续下降,直至达到空气浴预设的低温值;当温度未达到 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,曲线前半段出现一个平台,此温度即为壬酸的相变温度。此外,在平台出现之前,曲线存在一个微小的转折点,该转折点与相平衡点之间的温差即为壬酸的过冷度,经测定为 $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在标准大气压下,THF水合物的相变温度大约在 $4.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,壬酸的相变温度高于THF水合物,因此壬酸具备作为实验添加剂的潜在应用价值。

为促进异相成核,在PCM中常加入成核剂以诱导材料结晶成核。成核剂的作用在于降低PCM结晶过程中晶体间的界面能,优化晶核的尺寸与分布,促使晶核均匀形成。本实验选用了壬酸作为新型复合PCM的成核添加剂。将不同质量分数(1%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%及2%)的壬酸加入至K6中,并对各组样品的步冷曲线进行了实际测量,结果见图6和图7。从图6可见,当壬酸的质量分数

图6 壬酸含量PCM的时间-温度曲线图

Figure 6 Time-temperature curve of nonanoic acid content PCM

图7 壬酸含量对PCM过冷度分布图

Figure 7 Distribution of supercooling degree of PCM by nonanoic acid content

为1.4%时,K6的过冷度显著降至 $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,并呈现出清晰的相变平台(见图7)。这得益于壬酸分子在新型复合PCM表面的均匀分布,其有效诱导了PCM的结晶成核过程,为分子提供了优质的附着位点。然而,实验也揭示出壬酸添加量与成核效果之间不存在固定的线性关系,而是展现出一种非线性特征。

2.3 热稳定性分析

相变材料的热循环^[20]稳定性能,在实际工程应用中占据至关重要的地位。为评估新型复合PCM的热循环稳定性,对K6材料进行了50次连续的升温与降温循环模拟,探究材料在实际工作环境中的融化与凝固过程。图8为K6材料经循环后的DSC曲线。从图8可以明确观察到:随着循环次数(5、10、20、30、40和50次)的增加,虽K6的相变温度显示出轻微波动但总体稳定,分别为 7.33 、 7.35 、 7.46 、 7.44 、 7.47 和 $7.45\text{ }^{\circ}\text{C}$;同时,对应的潜热值也呈现出相似的稳定性,具体数值分别为 115.65 、 115.54 、 115.13 、 116.28 、 115.16 和 $115.45\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。进一步印证,K6材料在热循环过程中具有良好的热稳定性能。

图8 循环次数对PCM相变温度及潜热值影响图

Figure 8 Influence of cycle times on PCM phase transition temperature and latent heat value

综上所述可知,随着热循环次数的逐步增加,K6的相变潜热呈现出轻微的上下起伏趋势,但总体平稳,这一现象说明多次进行熔融实验的PCM稳定性好。进一步分析显示,在经历了多达50次的热循环之后,K6的相变温度现出一定的增加倾向,这说明材料在熔融过程中出现损耗,但再经50次热循环后K6的相变温度增幅极小,可忽略不计。这充分验证了壬酸在降低新型复合PCM过冷度方面的显著效果。此外,该新型复合PCM在经历热循环后,并未出现相分离的情况。

3 结论

本文探讨了 THF 与氯化钠混合水合物的蓄冷性能,旨在得出一种高效且性能稳定的相变材料(PCM)。实验以 10.446 g 的 99% THF 和 30 g 去离子水作为核心基液,该成分构成了材料的主体框架,保障了其基本热物理特性的稳定。随后,引入 10 g 的氯化钠作为温度调节剂,通过调控其比例,优化材料的相变温度范围,以更好地满足特定应用场景的需求。

为进一步增强材料的稳定性,并有效抑制相分离现象,通过对比实验筛选出质量分数为 6% 的聚乙烯醇作为增稠剂。聚乙烯醇的加入,不仅使 PCM 相变温度得到改善,还确保了材料在固液相变过程中稳定,从而提高 PCM 蓄冷性能。针对材料过冷度的问题,引入质量分数为 1.4% 的壬酸作为成核剂。壬酸的添加显著降低了相变材料的过冷度,几乎将其消除,这一改进对提高 PCM 材料的实用性和响应速度具有重要意义。

通过上述组分配比,合成出一种改性后的共晶体相变材料 PCM。该材料表现出了优异的相变特性,其相变温度(Onset 温度)稳定地保持在 6.3—8.0 °C 的范围内,适用于广泛的低温储能领域。此外,该材料的潜热值稳定在 115—117 J·g⁻¹ 之间,显示出其卓越的能量存储密度,能够高效地吸收和释放热量。

参考文献:

- [1] 仇豆豆. 相变蓄冷技术研究进展[J]. 新能源科技, 2024, 5(3): 1-9.
- [2] 张桐, 陈华, 邓杨冲. 多壁碳纳米管/水纳米流体的蓄冷特性研究[J]. 包装工程, 2024, 45(1): 35-38.
- [3] 张呈平, 郭勤, 权恒道. 氯氟烃替代物的过去、现在和未来[J]. 精细化工, 2023, 40(5): 942-950.
- [4] 邹宇田, 李思成. 保温管及太阳能热水器行业含氢氯氟烃使用禁令政策可行性分析[J]. 聚氨酯工业, 2023, 38(5): 1-3.
- [5] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[J]. 科学通报, 2009, 54(4): 468-468.
- [6] 张东, 康韡, 李凯莉. 复合相变材料研究进展[J]. 功能材料, 2007, 38(12): 1936-1940.
- [7] 张晓红. 江苏省农产品冷链物流“最先一公里”发展现状及对策分析[J]. 物流科技, 2023, 46(10): 129-132.
- [8] GNANENDRAN N, AMIN R. The effect of hydrotropes on gas hydrate formation [J]. Pet Sci Eng, 2003, 40: 37-46.
- [9] 朱明贵. 有机相变材料促进水合物形成研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2018.
- [10] 李刚, 谢应明, 刘道平, 等. 四丁基溴化铵-四氢呋喃系蓄冷水合物[J]. 过程工程学报, 2009, 9(1): 187-189.
- [11] 王茂. 制冷剂水合物相平衡和形成过程实验研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2017.
- [12] 谢应明, 梁德青, 郭开华, 等. THF 水合物换热管外结晶分解动力学研究[J]. 西安交通大学学报, 2005(3): 313-316.
- [13] DELAHAYE A, FOURNAISON L, GUILPART J. Characterisation of ice and THF hydrate slurry crystal size distribution by microscopic observation method [J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33(8): 1639-1647.
- [14] XIE Y, LIU D, LIU N, et al. Tetrahydrofuran hydrate formation-decomposition characteristics as cool storage medium [M]. Beijing: Science Press Beijing, 2008: 2-9.
- [15] GIAVARINI C, MACCIONI F, SANTARELLI M L. Modulated DSC for gas hydrates analysis [J]. Therm Anal Calorim, 2006, 84: 419-424.
- [16] GUPTA A, LACHANCE J, SLOAN E D, et al. Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry [J]. Chem Eng Sci, 2008, 63: 5848-5853.
- [17] DELAHAYE A, FOUMAISON L, MARINHAS S, et al. Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 391-397.
- [18] 王洪梁, 吴强. THF 对 CO₂ 水合物储气蓄冷特性影响[J]. 应用化工, 2022, 51(4): 1065-1069.
- [19] 王雷, 宋志康, 许文俊, 等. 一种抗高过冷度水合物动力学抑制剂的合成与评价[J]. 长江大学学报, 2024, 21(4): 71-78.
- [20] 刘云汉, 王亮, 张双, 等. 水合盐/膨胀石墨复合相变材料的热物性及循环稳定性研究[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(12): 3628-3633.

Preparation and Properties of Tetrahydrofuran-Based Phase Change Cold Storage Materials

WANG Xiaojie, LUO Xiaoxue*, HAN Xiaochun, CAO Shibo

(Guangxi Key Laboratory of Marine Engineering Equipment and Technology, Beibu Gulf University, Qinzhou 535000, China)

Abstract: Aiming at the application scenario of fruit and vegetable preservation in marine cold chain logistics within the Beibu Gulf, it is particularly important to synthesize a suitable phase change cold storage material. A phase change material (PCM) with high efficiency and stable performance was developed. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to explore the cold storage performance of tetrahydrofuran (THF) and sodium chloride mixed hydrate, and a phase change material with high efficiency and stable performance was developed. The PCM was synthesized using a core base liquid containing 10.446 g of 99% THF and 30 g deionized water. Sodium chloride (10 g) was integrated as a temperature regulator to adjust the phase transition range for practical refrigeration requirements. The PCM was synthesized using a core base liquid containing 10.446 g 99% tetrahydrofuran (THF) and 30 g deionized water. In order to optimize the PCM phase change temperature range, sodium chloride (10 g) was integrated as a temperature regulator for practical refrigeration requirements. To mitigate phase separation, three different mass fractions (3%, 6%, 9%) of polyvinyl alcohol were selected for comparative experiments, and it was found that 6% polyvinyl alcohol optimally enhanced material homogeneity during the phase transition process. Additionally, nonanoic acid with a mass fraction of 1.4% was introduced as a nucleating agent through layer experiments. The addition of nonanoic acid significantly reduces the supercooling degree of the phase change material, almost reducing it to zero. The PCM exhibits ideal phase transition characteristics with stable phase transition onset temperature between 6.3–8.0 °C, which is suitable for low temperature energy storage. The phase change enthalpy of the optimized PCM is about 115 J·g⁻¹, indicating high thermal energy storage capacity. This study has prepared a tetrahydrofuran-based eutectic phase change material with good performance and very low undercooling through reasonable drug ratio and optimization, providing strong support for the development of cold storage technology.

Keywords: phase change cold storage material; tetrahydrofuran; temperature regulator; polyvinyl alcohol; thickener; subcooling degree; nonacid; phase change enthalpy