

文章编号: 1671-6612 (2023) 02-231-09

无机水合盐类相变材料在农业大棚的研究进展

胡彪¹ 李建强² 薛道荣⁴ 李强⁴ 张振迎¹ 王会³

(1. 华北理工大学建筑工程学院 唐山 063210;

2. 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083;

3. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室 北京 100190;

4. 河北道荣新能源科技有限公司 邢台 054700)

【摘要】 相变储热技术是近年来各大领域的研究热点, 而其中应用的相变材料的特性, 深受各研究者的青睐。简述了无机水合盐类相变材料, 分析了相变储热材料在农业大棚的应用研究, 指出相变储热技术在农业大棚中的应用现状; 针对农业大棚相变储能材料存在的温区不匹配、导热系数较低以及太阳能光热利用不充分等问题, 简述了解决措施及研究进展, 并指出了提高光热储热在农业大棚中的应用将会是未来的发展趋势之一。

【关键词】 相变储热技术; 农业大棚; 光热储热; 无机水合盐类相变材料

中图分类号 TB34 文献标识码 A

Research Progress of Inorganic Hydrated Salt Phase Change Materials in Agricultural Greenhouse

Hu Biao¹ Li Jianqiang² Xue Daorong⁴ Li Qiang⁴ Zhang Zhenying¹ Wang Hui³

(1. College of Architecture and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063210;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

3. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190;

4. Hebei Daorong New Energy Technology Co., Xingtai, 054700)

【Abstract】 Phase change energy storage technology is a research hotspot in various fields in recent years, and the characteristics of phase change materials are favored by researchers. This paper briefly describes the inorganic hydration salt phase change materials, analyzes the application research of phase change heat storage materials in agricultural greenhouse, and points out the application status of phase change heat storage technology in agricultural greenhouses. In view of the problems such as mismatch of temperature zone, low thermal conductivity and insufficient utilization of solar energy, the measures to solve the problems and research progress are briefly described, and the application of improving thermal storage in agricultural greenhouse will be one of the future development trends.

【Keywords】 Phase change heat storage technology; agricultural greenhouses; Photo thermal heat storage; inorganic hydrated salt phase change materials

基金项目: 河北省省级科技计划资助 (22294301Z)

作者简介: 胡彪 (1998-), 男, 在读硕士研究生, E-mail: 307014026@qq.com

通讯作者: 王会 (1987-), 女, 博士, 副研究员, E-mail: wangh@ipe.ac.cn

收稿日期: 2022-11-15

0 引言

自古以来，我国都是农业大国，且人口众多，因此保证粮食的安全与充足成为关键。传统农业中农作物的生长会受到季节的限制，尤其在冬季不能正常生长，并且其对温度有一定的需求。而太阳能农业温室大棚是一种可以提高农作物产量且技术先进的集约型新型产业，具有跨越季节的限制，合理运用资源等突出优势，且不占用额外资源，可实现资源多次利用^[3]。传统塑料大棚存在许多弊端，如使用寿命较短、效率低且大棚内农作物生长环境不理想^[12]。相变材料作为相变储能技术中关键的一部分，由于其储热密度大，且可以相对稳定的调控所需工作温度以及材料周围环境温度，与太阳能等

清洁能源相结合，可减少气候环境原因对农作物等的影响，保持农业大棚内温度稳定，实现能源的更有效及合理地利用，因此相变材料在农业大棚中具有很好的应用前景。

1 相变材料

相变材料 (Phase change material, PCM) 是指材料的物相间可以发生相互转变，且转变过程中吸收或释放大潜热 (即相变焓)，利用潜热进行储能的一类材料^[10]。根据分类方式的不同，相变材料可以分成不同的种类，在实际研究过程中主要从三个方面进行分类^[27]，如图 1 所示。

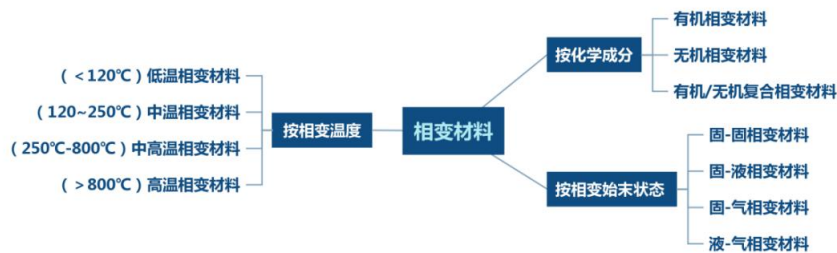


图 1 相变材料的分类

Fig.1 Classification of phase change materials

按照不同分类方式进行分类的相变材料之间并非毫无关联，彼此隔离，而是相互交叉与联系，不

同分类的相变材料特性、优缺点以及适用范围互不相同，其中按照化学成分的划分总结如表 1 所示。

表 1 相变材料按化学成分划分

Table 1 Classification of Phase Change Materials by Chemical Composition

类别	优点	缺点	举例
有机相变材料	相变温度点范围广、储热能力很高、无毒无污染、循环性好、成型稳定、没有过冷和相分离现象，且腐蚀性较小、与传统建筑材料兼容、可回收等	相变过程中体积变化较大、导热系数较低、易燃	石蜡、高级脂肪烃、醇、羧酸及盐类、某些聚合物等
无机相变材料	储热密度大、导热系数大、相变温度适中、使用温度宽、相变过程中体积变化较小、低价易得等	稳定性较差，且存在过冷、相分离现象，对金属容器的腐蚀性	水、结晶水合盐、熔融盐、金属及其合金和氟化物等
复合相变材料	结合了多种相变材料的特点，可以调控相变材料热物性参数，克服了无机与有机相变材料的缺点等	成本较高	由两种或两种以上的相变材料复合而成

按照材料相变形式划分中，固-气相变材料和液-气相变材料应用较少，原因是其在发生相变过程时，体积膨胀量较大，不利于其在实际中的应用，而应用较为广泛的为固-液相变材料；而在按照相变温度范围划分中，对于农业大棚室内“微环境”而言，低温相变材料当为首选；按照相变材料化学

成分划分中，结晶水合盐作为无机相变材料中的一种典型，并且具有低价易得、相变储热密度大及相变潜热大等优点，使得其备受关注，也是目前国内研究热点之一^[16]。表 2 总结了部分目前研究较为广泛的低温结晶水合盐相变材料热物性数据。

表 2 部分低温水合盐相变材料热物性

Table 2 Thermal properties of some low-temperature hydrated salt phase change materials

相变材料	相变温度/°C	相变潜热 J/g	密度 kg/m ³		热导率 W/(m·°C)		参考文献
			固	液	固	液	
LiClO ₃ ·3H ₂ O	8.1	253	1720	1530			[13]
KF·4H ₂ O	18.5	231	1447	1455			[15]
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25.8	125.9	1738	1728			[20]
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29.0	190	1710				[26]
	29.6	212	1710	1560	1.08	0.56	[15]
LiNO ₃ ·3H ₂ O	29.9	296					[15]
	30.0	287					[13]
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.0	180	1485		0.56	0.45	[16]
	32.4	251					[55]
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	33.0	247					[16]
	34.0	251	1440				[13,15]
Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O	35.1	265	1422				[53]
	36.5	199					[64]
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	46.0	210	1666		0.76	0.38	[13,15]

由于单一相变材料相变温区往往不满足需求, 通常是通过将两种或两种以上的相变材料进行组合, 调整各成分占比来改变相变温度、相变潜热及

导热系数等热物性参数, 以满足于不同需求^[7]。表 3 总结了部分目前研究较为广泛的低温结晶水合盐复合相变材料热物性数据。

表 3 部分低温水合盐复合相变材料热物性

Table 3 Thermal properties of some low-temperature hydrated salt composite phase change materials

共晶化合物	质量组成	相变温度/°C	相变潜热 J/g	参考文献
CaCl ₂ ·6H ₂ O/MgCl ₂ ·6H ₂ O	67/33	25	127	[16]
		26		[61]
CaCl ₂ ·6H ₂ O/NH ₄ Cl	95.3/4.7	26.5		[39]
LiNO ₃ ·3H ₂ O/Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		27		[16]
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O/Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	47/53	30	136	[16]
CO(NH ₂) ₂ /CH ₃ COONa·6H ₂ O	40/60	31.5	226	[62]
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O/Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	72/28	35	139	[25]

2 相变储热材料在农业大棚的应用研究

相变储热技术具有多种应用形式, 其中相变储热材料存储大棚中主动或被动加热系统的多余热量来减少棚内加热或冷却的负荷, 包括加热器、热泵、太阳能集热器或温室大棚墙体。在主动系统中, 加热设备产生的多余或浪费的热能可以被相变材料存储并在设备关闭后重新利用, 从而降低运行成本以及资源的耗费; 在被动系统中, 在不采取主动

加热设备时, 相变储热材料通过环境温度发生相变来吸收或释放热量, 控制棚内的温度稳定^[45]。相变储热技术的蓄热储能、节能环保等特性应用到农业温室大棚中, 在温室大棚内采用相变材料集成主动或被动系统可以有效减少棚内昼夜温差, 保持棚内气候稳定且节省辅助设备的成本与能耗。

2.1 主动式储热

农业温室的供暖系统中化石燃料成本不断提

高,尤其在一年之中的寒冷季,许多发展中国家用以温室供暖的燃料消耗量十分巨大,并且对热力设备有一定频繁的启停,对设备的寿命也有一定的影响。若将相变储热材料与加热装置或热泵等设备集成,可回收和存储废热,并在一定程度上提高热力设备的性能。为达此目的, Yan 等^[47]设计并开发了一套相变材料热回收系统用以温室大棚,并研究了该系统中相变材料直接使用储存的热量用以供热和使用储存的热量预热被加热设备所要加热的空气,结果表明这两种方案均能达到节能的效果,且后者节能率更高,并且加热设备工作周期得以减少,对于延长设备的使用寿命有一定的积极作用。Llorach-Massana 等^[48]对地中海温室中相变材料的技术、环境和经济潜力进行了分析,结果表明相变材料可以帮助减少传统系统的运行时间,提高传统加热系统的热效率。Yan 等^[51]分析了温室大棚中嵌入相变材料的余热回收系统经济与热环境,结果表明加入相变材料的余热回收系统可使传统供热系统的能源效率提高 140%,室内平均温度增加 3℃,并缩短了用于主动供暖设备的工作时间,且以前排放到大气中的大量热量返回到温室空间,结果为天然气燃烧消耗量下降了 48%。经济方面,该系统的投资回收期为 4 个月。

2.2 被动式储热

被动式系统依靠环境中的高低温实现相变材料的蓄热释热,进而作用于环境。在此基础上,黎少辉等^[30]在探讨了相变储能材料在温室大棚温度控制中应用的可行性后,设计并介绍了一种新型相变储能换热器,从而实现大棚内的温度控制,为相变储能材料在温室大棚中的应用提供了借鉴。张书峰等^[46]通过分析自制的以 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为相变材料的相变墙板,结果表明相变墙板能降低温室加热的能源消耗。果海凤^[28]提出将所研制的复合相变蓄能墙体材料应用于普通温室大棚墙体内表面构成相

变温室大棚,结果表明相变温室大棚具有良好的节能特性,有很好的应用前景。顾金寿^[33]研究了复合相变墙体材料在温室大棚后墙中的应用,指出了 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等无机相变材料以及石蜡、烷烃、脂肪酸等有机相变材料在温室大棚后墙建设应用最为广泛,并且在相变温室和普通温室种植等量、同种类的作物种子,观察并记录其生长状态。结果表明相变温室升降温均大于普通温室,但相变温室降幅小于普通温室,且 100 株种子中相变温室中出苗成活率高于 80%,普通温室仅为 45%,且其成长状态不如相变温室,这说明复合相变材料砌筑温室大棚后墙能够减缓大棚内环境的变化,提高太阳能利用率,对农作物生长环境具有一定调节功能,有利于农作物的生长。在太阳能农业大棚的北墙中使用相变材料基础之上, Chen 等^[49]开发了一种带有相变材料的主动-被动通风墙来优化相变墙体,并使用实验和数值方法进行了对比研究,结果表明,该通风墙可以显著提高墙体白天的储热能力和夜间的散热能力,对室内空气温度、日有效积温和土壤温度有积极影响,室内空气温度平均增加 1.58–4.16℃,日有效积温平均增加 33.33–55.06%,土壤温度平均增加 0.53–1.09℃,且实验中作物株高和茎粗分别提高了 30%和 25%。作物的生长周期缩短了近 15 天,作物的果实产量提高了 28%,明显改善了作物生长状态和缩短生长周期。杨豹^[22]将复合相变材料蓄能与太阳能热水器补能结合,结果表明采用相变储能技术提高温室大棚蓄热性能,实现农业温室工程的节能、环保及可持续发展。Baddadi 等^[50]评估了一种新型太阳能空气加热器用于水培温室,这是一种使用相变材料的潜热蓄热太阳能空气加热器,与传统的太阳能加热相比,两个潜热储存能量的填充床改善了室内温室环境,特别是在夜间或恶劣时段。部分被动式相变储能应用结果如表 4 所示。

表 4 被动保温形式及结果

Table 4 Passive insulation forms and results

被动保温形式	相变材料	作用结果	参考文献
新型相变储能换热器	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	对蔬菜生态大棚进行增温保温,节省成本,提高能源利用率	[30]
相变墙板	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	降低温室加热的能源消耗	[46]
相变蓄能墙体	石蜡复合相变材料	具有良好的节能特性,与普通大棚相比耗电节能率达 6.3%	[28]

续表 4 被动保温形式及结果

被动保温形式	相变材料	作用结果	参考文献
相变后墙	石蜡有机类或十水硫酸钠等无机类相变材料	温度变化趋于相对稳定, 对农作物生长环境有良好的调节作用	[33]
相变主被动通风墙	石蜡基水泥砂浆	显著提高墙壁储热容量, 提升室内平均温度, 且对改善作物的生长状况以及缩短其生长周期具有重大贡献	[49]
太阳能空气加热器	CaCl ₂ ·6H ₂ O	与传统加热系统相比, 该加热器更有利于优化小气候、提高节能效益和减少 CO ₂ 排放	[50]

研究人员搭建了农业大棚的模型, 并添加相变材料, 从理论与实验两个方面, 结合数值模拟去研究了相变储能材料在农业大棚应用, 并且部分研究了对棚内农作物的生长影响, 结果表明相变农业大棚具有良好的节能特性, 且能整体提高棚内平均温度, 创造更适合农作物生长的微环境。相比于相变储能技术的主动式系统应用, 其被动式系统应用在农业大棚中更为广泛。

3 大棚相变储热主要存在问题的研究

虽然相变材料在合理利用资源这一方面有着巨大的优势, 但是其本身也有不足, 使得目前在许多领域不能大规模推广。研究者们发现, 相变储热在农业大棚中的应用存在共性问题, 即单一相变材料温区不匹配, 大部分水合盐相变材料导热系数较低以及太阳光利用不充分, 针对这些问题, 研究者们也展开了大量的研究并提出相应的解决方案。

3.1 单一材料温区不匹配问题

不同领域对应用相变材料的要求也各不相同, 相变材料的选择要从多方面考虑, 例如合适的相变温度、有较大的潜热、热循环稳定性良好、导热性能适宜以及体积膨胀量适宜等^[43]。一般来说, 综合各方面都能满足的相变材料是没有的, 因此在选择时可以优先考虑合适的相变温度、潜热值以及来源成本。在农业大棚的应用中, 所需相变材料温区大致在 19~26℃^[22], 单一材料的相变温度一般不易满足需求, 例如 Mn(NO₃)₂·6H₂O 其相变温度为 25.8℃, 但其相变潜热较低, 仅 125.9J/g; KF·4H₂O 相变潜热高达 231J/g, 但其相变温度为 18.5℃。

目前, 对于单一材料温区不满足需求, 常用的解决方案为制备复合相变材料, 通过调整各成分的质量分数, 制备出所需温度范围的相变材料, 以及改善原有相变材料热物性, 以便于应用范围更加广泛。常用方法为物理混合法^[2], 如图 2 所示。

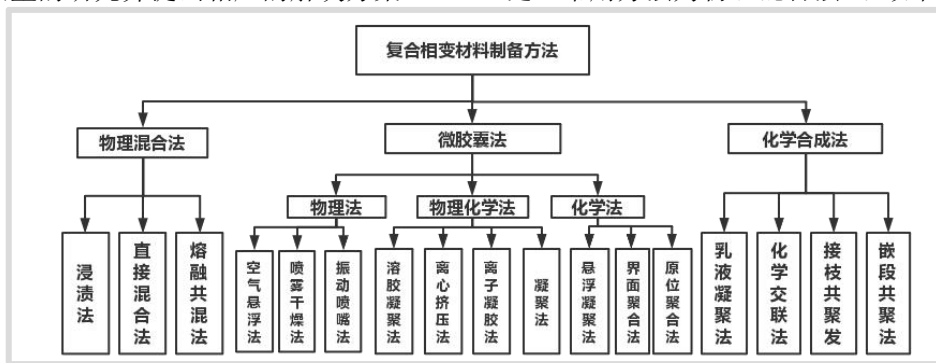


图 2 复合相变材料制备方法

Fig.2 Composite phase change material preparation method

研究者们通过制备复合相变材料, 解决单一材料相变温区与工作温区不匹配的问题。鲍玲玲等^[53]通过熔融共混法制备了一种 Na₂SO₄·10H₂O-Na₂HPO₄·12H₂O 基复合相变材料, 改性最佳配比后, 相变温度达到 25.1℃, 将其应用在温室大棚模

型中对比发现, 该复合相变材料在晴天条件下可使室内最高温度降低 1.6~3.1℃, 使室内最低温度提高 1.7~2.7℃, 减少了温室内气温波动, 同时使土壤温度提高 0.3~1.4℃; 张文杰等^[54]利用熔融共混法制备了 Na₂SO₄·10H₂O-Na₂HPO₄·12H₂O 复合定

形相变材料,得到的复合定形相变材料具有潜热值较大、相变温度合适、热稳定性较好等优点,适合应用于农业大棚;蒋自鹏^[55]采用物理共混法制备出相变温度在 25℃左右的 Na₂SO₄·10H₂O 基复合相变材料,最终的复合相变材料其相变温度可应用于高原气候环境下的农业大棚保暖材料;王宏丽^[56]通过熔融共混法制备了改性的 Na₂HPO₄·12H₂O 无机相变储热材料,得到了相变温度在 25-26℃的农业大棚用蓄热材料体系。

3.2 材料导热系数问题

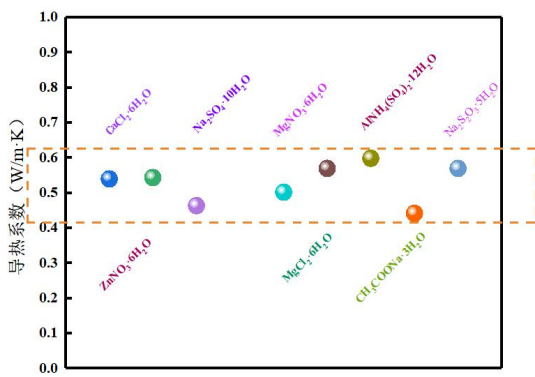


图 3 常见水合盐相变材料导热系数

Fig.3 Thermal conductivity of common hydrated salt phase change materials

相变材料一般导热系数小,传热性能较差,大部分研究者也都相应的提出了解决方案,如可以利用导热增强剂与之相复合,加强导热能力,提高农业大棚中相变储能的效率。与有机相变材料相比,无机水合盐类相变材料导热系数较高,但是在实际应用中其导热系数仍较低,不利于相变材料充分发

挥其储放热特性,一般无机水合盐导热系数在 0.55W/(m·K)左右,如图 3 所示,因此提高其导热系数有利于提高相变材料储放热效率。

通常来说,当相变材料相变温区与潜热值均较为合适时,提升其导热性能将直接影响其储放热效率,从而直接影响相变储热在农业大棚中的效率,对此,研究者们探索了不同导热增强剂对各种相变材料导热性能的影响。Shen 等^[4]研究了纤维素纳米纤和石墨烯纳米片的组合使用,制备出的复合相变材料,其导热性能得到了提高;Kardam 等^[5]研究了复合材料的传热特性,以纳米碳材料为纳米填料,纳米纤维素为稳定剂,结果表明该复合相变材料导热性能得到了明显的提高。Wang 等^[6]研究了在形态稳定的共晶水合盐混合物/聚丙烯酰胺-丙烯酸共聚物,结果表明掺杂水热碳后复合相变材料具有良好的导热性能;Wang 等^[7]研究了以六水硝酸镁和硝酸锂合成的相变材料,以膨胀石墨为导热增强剂和支撑基体,通过简单的物理混合制备了复合相变储热材料,提高了导热性能;汪翔等^[57]添加纳米氧化铁颗粒有效地提高了十二水磷酸氢二钠的热导率,提高了农业大棚中相变储能的效率;李海丽等^[58]通过膨胀石墨与五水硫代硫酸钠复合制备了复合相变材料,使得储热时间比纯物质缩短且放热较快;王凯峰等^[53]对过冷改性后的 Na₂SO₄·10H₂O-Na₂HPO₄·12H₂O 基复合相变材料进行导热性能及相分离的改性研究,添加石墨粉为导热增强剂;孙明杰^[59]通过添加石墨烯来强化 NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O/石墨烯微片复合相变材料导热系数。部分相变储能导热增强的研究结果如表 5 所示。

表 5 部分相变储能导热增强的研究

Table 5 Study of partial phase change energy storage thermal conductivity enhancement

原始材料	导热增强剂	导热系数	储热放时间	文献
三水合醋酸钠	2.5wt%石墨烯纳米片	提高了 55.2%	—	[4]
六水硝酸镁	0.5wt%纳米碳材料	提高 271%	储: 缩短 48% 放: 缩短 77%	[5]
聚丙烯酰胺-丙烯酸共聚物	1.5wt%水热碳	提高 43.9%	—	[6]
六水硝酸镁和硝酸锂复合相变材料	2.5wt%膨胀石墨	提高 230%	储: 缩短 62.5% 放: 缩短 18.3%	[7]
十二水磷酸氢二钠	0.2%纳米氧化铁颗粒	提高 90.8%	储: 缩短 50%	[57]
五水硫代硫酸钠	膨胀石墨	—	储: 缩短 22.3%	[58]
十水硫酸钠和	1%石墨粉	—	储: 缩短 11.5%	[53]
十二水磷酸氢二钠复合相变材料	—	—	放: 缩短 17.7%	
十二水硫酸铝铵	2.5wt%石墨烯	提高 119.5%	储: 缩短 26%	[59]

3.3 太阳光利用问题

为了在不同地区、不同气候条件下农作物能够正常生长,温室农业大棚应运而生,而我国属太阳能资源丰富的国家之一,全国总面积2/3以上地区年日照时数大于2000小时,年辐射量在5000MJ/m²以上,太阳能应用潜力巨大^[28]。太阳能作为一种较易获取的可再生能源,通过光热等多种形式广泛应用于农业等多种供暖领域,但是因受天气影响较大,且具有间歇性和不连续等特征因素^[3],使得极端天气及夜间都无法正常使用,农业大棚中太阳能的利用往往需要同其他辅助供暖设施相结合以保证不间断的连续使用。因此,光热储热复合相变材料利用太阳能充足的时段高效蓄热,并在夜间或无日照时段时释热以满足所需温度,在太阳能农业大棚系统中具有一定的应用潜力。

对于在农业温室大棚内太阳光利用效率的问题,光热材料与储热材料相结合将大有优势,研究者们对光热材料及光热复合相变材料进行了探索及实验。孙华平等^[19]利用实验室自制的光热转化粉体与实验室自制的正十八烷与高吸附粉体的复合材料进行熔融纺丝制备光热转换相变PTT纤维,结果表明光热转换相变PTT纤维的温度分别比PTT纤维、光热转换PTT纤维高0.7℃、1℃,具有较好的光热转换效率和储能效果。肖强强^[11]以硫化铜(CuS)为光热转化材料,三水乙酸钠(Sodium acetate trihydrate, SAT)为相变储热材料,以膨胀石墨(Expanded Graphite, EG)为吸附材料,制备了具备光热转化性能的定形相变材料,其中CuS作为光子捕获剂和分子加热器,明显提高了相变材料的光热转化性能,当CuS的用量为10wt%时,复合相变材料的光热转化效率高达94.1%。Wang等^[60]以Ti₄O₇作为光热转换材料与六水硝酸镁制备复合相变材料,结果表明该光热转换材料对提高光吸收能力有重大作用,与纯的六水硝酸镁的46.54%的吸收能力相比,该复合相变材料光吸收能力高达83.86%;此外,该团队^[65]还研究了石墨烯/六水硝酸镁复合相变材料,与纯的六水硝酸镁相比,添加5wt%石墨烯的太阳能吸收能力提高了70.00%。同时,制备的复合相变材料也获得了可观的光热转换和存储效率,高达69.73%。王心怡等^[63]制备了具有光热转换性能和太阳能存储能力的新型柔性三聚氰胺泡沫支撑铜纳米颗粒/石蜡复合相

变材料,该材料不仅具备良好的形状稳定性和较高的潜热(约152.9J·g⁻¹),而且表现出独特的光热转换性能,可应用在浙贝母生产的温室大棚方面,起到智能温度调控的作用。

我国研究相变材料的起步较晚,且将光热储热相变材料应用于农业大棚的研究较少,基于相变材料的优质特性,与光热材料复合将提高太阳能的利用效率,有利于其在农业大棚的应用。

4 结论与展望

为解决能源与环境危机,开发和应用清洁能源以及合理高效地应用资源成为一种有效的解决途径。相变储热技术与太阳能这一清洁能源相结合,可以解决太阳能热量过剩或热量不足的问题以及达到一定的调温功能,其中无机水合盐相变材料的低成本,高储热密度等优点使得其在农业大棚中应用前景广泛,未来还应考虑减少甚至消除其过冷、相分离等问题及提高循环稳定性,并与光热材料等复合制备高性能复合相变储能材料,用于提高农业大棚对太阳能的利用效率。

参考文献:

- [1] 申礼源.相变材料在暖通空调领域的应用研究[J].造纸装备及材料,2021,50(8):155-156.
- [2] 蔡昕辰,刘志彬,张云,等.相变材料在道路工程中的应用研究进展[J].功能材料,2021,52(12):12013-12021.
- [3] 郭昱隆.太阳能在农业大棚供暖领域的应用[J].广东蚕业,2021,55(3):85-86.
- [4] Shen Z, Kwon S, Lee H L, et al. Enhanced thermal energy storage performance of salt hydrate phase change material: effect of cellulose nanofibril and graphene nanoplatelet[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021,225:111028.
- [5] Abhishek Kardam, S Shankara Narayanan, Nitin Bhardwaj, et al. Ultrafast thermal charging of inorganic nano-phase change material composites for solar thermal energy storage[J]. RSC advances, 2015,5(70):56541-56548.
- [6] Jie Wang, Weifang Han, Hongyu Guan, et al. Hydrothermal Carbon Doped Form-Stable Inorganic Hydrate Salts Phase Change Materials with Excellent Reutilization[J]. Energy Technology, 2018,6(7):1220-

- 1227.
- [7] WAB Hui, ECB C, XL A, et al. Mg(NO₃)₂·6H₂O-LiNO₃ eutectic/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022,48:103979.
- [8] Hui Wang, Ying Zhang, Enda Ci, et al. An experimental study in full spectra of solar-driven magnesium nitrate hexahydrate/graphene composite phase change materials for solar thermal storage applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021:38.
- [9] Y Liu, J Chen, D Guo, et al. Floatable, Self-Cleaning, and Carbon-Black-Based Superhydrophobic Gauze for the Solar Evaporation Enhancement at the Air-Water Interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015,7(24):13645-13652.
- [10] 高芙蓉. 梯级相变水泥基材料的高温力学特性及基体重构机制研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- [11] 肖强强. 光热转化相变材料的制备、性能及在太阳能热水系统中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [12] 艾雅茹, 鲁珊, 周丽, 等. 零能耗光电光热耦合立体生态农业大棚的设计研究[J]. *农村经济与科技*, 2019, 30(8):270-271.
- [13] TELKES M. Thermal energy storage in salt hydrates[J]. *Solar Energy Materials*, 1980,2(4):381-393.
- [14] 朱军, 黄汉雄. 注压成型聚丙烯/碳纳米管材料表面的纳米结构和光热除冰/除霜[J]. *高分子学报*, 2021,52(11): 1506-1513.
- [15] LANE G A. Low temperature heat storage with phase change materials[J]. *International Journal of Ambient Energy*, 1980,1(3):155-168.
- [16] 孟令然, 郭立江, 李晓禹, 等. 水合盐相变储能材料的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2017,6(4):623-632.
- [17] TUTUMLU H, YUMRUTAS R, YILDIRIM M. Investigating thermal performance of an ice rink cooling system with an underground thermal storage tank[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2018,36(2):314-334.
- [18] 祝剑斌, 李芳, 张海宇, 等. 石墨烯-聚合物基纳米复合材料的光热效应分析[J]. *激光杂志*, 2021,42(9):11-16.
- [19] 孙华平, 周琼, 赵青华, 等. 具有光热转换相变协同调温功能的 PTT 纤维及性能表征[J]. *合成技术及应用*, 2019,34(2):1-6.
- [20] NAGANO K, MOCHIDA T, IWATA K, et al. Thermal performance of Mn(NO₃)₂·6H₂O as a new PCM for cooling system[C]. 5th Workshop of the IEA ECES IA Annex. 2000,10.
- [21] 杨雪. 纤维素基光热转化材料的制备及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2020.
- [22] 杨豹. 相变材料在温室大棚中应用的基础研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2014.
- [23] SUTJAHJA I M, AU S R, KURNIATI N, et al. The role of chemical additives to the phase change process of CaCl₂·6H₂O to optimize its performance as latent heat energy storage system[C]. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2016,739(1):012064.
- [24] 常钊, 陈宝明, 罗丹. 相变储能材料的应用[J]. *煤气与热力*, 2021,41(6):3-6,41.
- [25] 贺斌, 何光进, 孙彩云, 等. 相变储能材料研究进展及应用[J]. *信息记录材料*, 2022,23(5):72-75.
- [26] REZVANPOUR M, BOROOGHANI D, TORABI F, et al. Using CaCl₂·6H₂O as a phase change material for thermo-regulation and enhancing photovoltaic panels' conversion efficiency: Experimental study and TRNSYS validation[J]. *Renewable Energy*, 2020,146:1907-1921.
- [27] 任云秀. Ca(NO₃)₂-NaNO₃/膨胀石墨定型复合相变储热材料物理特性及储热性能研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2021.
- [28] 果海凤. 相变蓄热技术应用于温室大棚中的传热和节能特性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2008.
- [29] SHAMBERGER P J, O'MALLEY M J. Heterogeneous nucleation of thermal storage material LiNO₃·3H₂O from stable lattice-matched nucleation catalysts[J]. *Acta Materialia*, 2015,84:265-274.
- [30] 黎少辉, 吉智. 相变储能材料在温室大棚保温中的应用[J]. *现代农业科技*, 2015,(5):198,200.
- [31] KENISARIN M M. Short-term storage of solar energy. Low temperature phase-change materials[J]. *Geliotekhnika*, 1993,29(2):46-64.
- [32] DA C J P, EAMES P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials-a review[J]. *Applied energy*, 2016,177:227-238.
- [33] 顾金寿. 复合相变墙体材料在温室大棚后墙中的应用[J]. *农业科技与信息*, 2021(1):63-65,68.
- [34] AGYENIM F, HEWITT N, EAMES P, et al. A review of

- materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)[J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2010,14(2):615-628.
- [35] 史巍,王传涛.相变材料研究综述[J].*硅酸盐通报*,2015,34(12):3517-3522.
- [36] 王忠良,王子晨,陈昌建,等.相变材料在动力电池中的应用研究进展[J].*硅酸盐学报*,2021,49(6):1065-1077.
- [37] PIELICHOWSKA K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. *Progress in materials science*, 2014,65:67-123.
- [38] NAUMANN R, EMONS H H. Results of thermal analysis for investigation of salt hydrates as latent heat-storage materials[J]. *Journal of thermal analysis*, 1989,35(3):1009-1031.
- [39] DONG O, ZENG D, ZHOU H, et al. Phase change materials in the ternary system $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Calphad*, 2011,35(3):269-275.
- [40] 郑涛杰,陈志莉,刘洪涛,等.低温相变储能材料及其应用[J].*当代化工*,2017,46(12):2572-2577.
- [41] 向娇娇,樊莎,高达利,等.光热转换用碳基材料的制备及应用进展[J/OL].*浙江理工大学学报(自然科学版)* [2022-08-17]:1-11.
- [42] 肖力光,尚晓月.水合盐相变储能材料的研究进展[J].*化工新型材料*,2022,50(2):47-50.
- [43] 颜江龙,魏霞.相变储能材料在建筑节能中的研究进展与应用[J].*现代化工*,2019,39(11):48-52.
- [44] 邢志明.相变储能材料在暖通空调领域的应用研究[J].*化纤与纺织技术*,2021,50(11):64-66.
- [45] NISHAD S, KRUPA I. Phase change materials for thermal energy storage applications in greenhouses: A review[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022,52:102241.
- [46] 张书峰,董浩远,王祥兵,等.六水氯化钙相变墙板在温室中的蓄放热特性[J].*农业工程*,2021,11(9):42-46.
- [47] YAN S, FAZILATI M A, TOGHRAIE D, et al. Energy cost and efficiency analysis of greenhouse heating system enhancement using phase change material: An experimental study[J]. *Renewable Energy*, 2021,170:133-140.
- [48] LLORACH-MASSANA P, PENA J, RIERADEVALL J, et al. Analysis of the technical, environmental and economic potential of phase change materials (PCM) for root zone heating in Mediterranean greenhouses[J]. *Renewable Energy*, 2017,103:570-581.
- [49] CHEN C, LING H, ZHAI Z J, et al. Thermal performance of an active-passive ventilation wall with phase change material in solar greenhouses[J]. *Applied energy*, 2018,216:602-612.
- [50] BADDADI S, BOUADILA S, GHORBEL W, et al. Autonomous greenhouse microclimate through hydroponic design and refurbished thermal energy by phase change material[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019,211:360-379.
- [51] YAN S R, FAZILATI M A, SAMANI N, et al. Energy efficiency optimization of the waste heat recovery system with embedded phase change materials in greenhouses: a thermo-economic-environmental study[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020,30:101445.
- [52] LI Y, LIU X, LI W, et al. Thermal environment evaluation of plastic greenhouses in southern China and optimization by phase change materials[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022,57:104882.
- [53] 鲍玲玲,侯倩倩,王凯峰,等.日光温室用无机复合相变材料的制备及应用研究[J].*无机盐工业*,2022,54(7):61-69.
- [54] 张文杰,吴畏,李松泽,等.温室用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合定形相变材料制备及性能[J].*化工进展*,2022,41(2):920-929.
- [55] 蒋自鹏.芒硝基相变储能材料制备及其模拟温室应用研究[D].西宁:青海大学,2017.
- [56] 王宏丽.相变蓄热材料研发及在日光温室中的应用[D].咸阳:西北农林科技大学,2013.
- [57] 汪翔,章学来,华维三,等. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 相变储能复合材料制备及热物性[J].*化工进展*,2019,38(12):5457-5464.
- [58] 李海丽,季旭,冷从斌,等.膨胀石墨/五水硫代硫酸钠相变储能复合材料热性能[J].*复合材料学报*,2016,33(12):2941-2951.