

基于季铵盐的相变温度精准调节体系

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.01.002

陈 威 钱 静

1. 江南大学

包装工程系

江苏 无锡 214122

2. 江苏省食品先进制造装备

技术重点实验室

江苏 无锡 214122

摘 要: 制备不同质量分数的四丁基氯化铵 (TBAC)、四丁基溴化铵 (TBAB)、四丁基溴化磷 (TBPB) 单一溶液及二元复配溶液, 探究季铵盐溶液体系的蓄冷特性。通过步冷曲线法和差式扫描量热仪 (DSC) 确定其热物性变化规律和物质均一性。结果表明, 单一及二元季铵盐水溶液的相变温度及水合物生成量, 均随质量分数的增大而增大, 并在质量分数为 35%~40% 达到峰值。质量分数达到 40% 时, 单一及二元季铵盐水溶液均可形成类纯物质体系。三种客体物质形成的质量分数为 10%~35% 的单一及二元复配溶液, 潜热为 166.5~303.2 J/g, 可用于 0~10 °C 的蓄冷领域; 质量分数为 40% 的单一及二元复配溶液, 潜热为 175.7~204.8 J/g, 可用于 2~13 °C 的精准温度调节, 其中 TBPB/TBAC 混合体系的温度可调节范围较大。

关键词: 季铵盐; 相变温度调节; 复合相变材料; 半笼型水合物; 物质均一性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)01-0018-07

引文格式: 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.

0 引言

随着全球资源的日渐匮乏, 能源问题日益受到瞩目。相变材料独特的储能方式, 解决了能量供求在时间和空间上的矛盾^[1]。相变蓄冷领域的温度覆盖范围多为 -40~0 °C, 但对于一些特殊的生物制品, 如血液和疫苗等, 其储运温度要求严格控制在 0 °C 以上。常见的冰蓄冷工质虽然蓄冷密度大, 却无法满足这一温度范围; 共晶盐蓄冷工质虽然可以通过复配和加入添加剂等手段满足温度要求, 但其潜热较小, 且存在相分离和潜热衰减的问题, 缺乏长期稳定性^[2-3]。

气体水合物是通过水分子包络气体分子形成稳定笼型结构的一种蓄冷工质, 可在 0 °C 以上发生相变, 但形成气体水合物需要严苛的条件^[4]。融水类蓄冷工质具有良好的水溶性和较大潜热, 无需气体分子的参与, 在相对简单的温度、压力条件下便可生

成水合物^[5]。其中, 大部分季铵盐类客体物质可与水结合生成类似于气体水合物的半笼型结构, 因而其水合物也可以在 0 °C 以上发生相变, 且具有良好的稳定性。除此之外, 半笼型水合物的形成和解离伴随着大量的能量储放, 其相变潜热值可以达到 190 J/g 以上, 远远优于普通的水合盐相变蓄冷工质^[6]。巫术胜等^[7]通过研究发现, 在质量分数为 40.5% 的四丁基溴化铵 (tetrabutylammonium bromide, TBAB) 溶液中添加质量分数为 6%~8% NaCl 晶体, 可以将相变温度降低至 6~8 °C。T. Suginaka 等^[8]在文献中提到, TBPB 水合物在质量分数为 33%~35% 时相变温度最高, 并在质量分数为 35% 时达到相变潜热峰值 214 J/g。Wang X. L. 等^[9]通过对四丁基氟化铵 (tetrabutylammonium fluoride, TBAF)、TBAB、四丁基溴化磷 (tetrabutylphosphonium bromide, TBPB) 单一及二元混合溶液的水合物形成行为进行探究, 结果

收稿日期: 2018-09-19

作者简介: 陈 威 (1993-), 男, 重庆万州人, 江南大学硕士生, 主要研究方向为包装技术, E-mail: 775339652@qq.com

通信作者: 钱 静 (1968-), 女, 江苏无锡人, 江南大学教授, 博士, 主要从事运输包装、智能包装技术方面的研究,

E-mail: qj639@163.com

表明, 当 TBAB/TBPB 体系中两者质量比为 25:75 时, 存在一个共晶点 (对应于混合物的最低熔点)^[10], 在该点混合物可形成低共熔体系, 各组分融合性良好。

大多数研究融水类蓄冷工质的学者^[11-14], 多是研究其蓄冷应用, 对于溶液体系的研究较少。有学者以四氢呋喃^[15]、高吸水性树脂^[16]、硼砂^[17]等作为添加剂, 调节单一季铵盐溶液的相变温度, 但效果不佳。实际上季铵盐类物质结构相似, 性质接近, 具有作为温度调节剂的巨大潜力。因此, 以一种季铵盐为添加剂, 与其他季铵盐进行复配, 实现相变温度调控, 并针对整个溶液体系的蓄冷特性进行探究, 是一个值得探索的方向。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

四丁基溴化铵, 分析纯 (质量分数为 99%); 四丁基溴化磷, 化学纯 (质量分数为 98%); 四丁基氯化铵, 分析纯 (质量分数为 99%); 以上试剂均购买于上海麦克林生化科技有限公司。

温度记录仪, L93-4+ 型, 杭州路格科技有限公司; 分析天平, AB204-N 型和 ME204E 型, 梅特勒一托利多仪器有限公司; 差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC), Q2000 型, 美国 TA 仪器有限公司; 医用低温保存箱, DW-40L262 型, 海尔集团。

1.2 试验方法及原理

1.2.1 样品制备

在温度为 20 °C 时, TBAB 在水中的溶解度为 600 g/L, 因而设计试验样品质量分数上限为 40%。在 4 mL 去离子水中, 分别加入适量季铵盐客体物质四丁基氯化铵 (tetrabutylammonium chloride, TBAC)、四丁基溴化铵 (TBAB)、四丁基溴化磷 (TBPB), 配制质量分数为 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% 的单一溶液; 另外, 按 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 的质量比混合, 配制质量分数为 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% 的 TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 二元混合溶液, 利用磁力搅拌器以 200 r/min 搅拌 2 min。

1.2.2 步冷曲线测定

大多数融水类气体水合物研究的冷源温度为 0 °C, 试验将冷源温度设置为 -20 °C, 针对水溶液体系的蓄冷特性进行探究。根据文献 [18], 在室温 (25 °C) 条件下将温度记录仪的探针置入待测样品中, 然

后将样品放入 -20 °C 低温保存箱进行降温, 待温度记录仪示数降至 -20 °C 左右, 且 10 min 内不发生明显温度变化时, 可得到步冷曲线。为减少误差, 同一质量分数需设置 2 组平行样品进行测定。

1.2.3 温度-热流 (DSC) 曲线测定

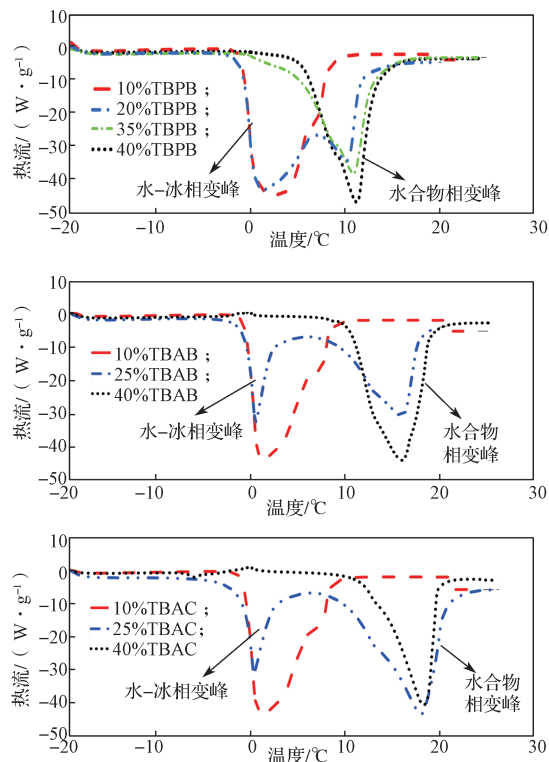
根据文献 [19], 设置差示扫描量热仪程序的起始平衡温度为 -20 °C, 以 10 °C/min 的速率升温至 25 °C, 再以 10 °C/min 的速率降温至 -20 °C, 得到温度-热流曲线。相变潜热 (dQ/dT) 是热流率对温度 T 的积分, 通过 DSC 测量的温度-热流曲线, 利用软件自带功能, 可以直接计算相变峰和基线之间的面积, 即可得到相变潜热。

2 结果与讨论

2.1 单一季铵盐溶液的相变特征

2.1.1 质量分数对单一溶液体系 DSC 曲线的影响

TBPB、TBAB、TBAC 单一溶液的 DSC 曲线见图 1。



注: 水-冰相变峰, 峰值温度位于 0 °C 附近; 水合物相变峰, 峰值温度明显高于 0 °C。

图 1 不同质量分数的 TBPB、TBAB、TBAC 单一溶液的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves for different mass fractions of TBPB, TBAB, and TBAC single solutions

图1中大多数曲线出现两个相变峰,分别为水-冰相变峰和水合物相变峰。当溶液的质量分数为10%时,水合物生成量较少,无法明显与水-冰相变峰区分开,因而表现为一个相变峰。随着质量分数不断增大,双峰分离越明显,TBPB、TBAB、TBAC溶液体系中水合物的生成量越多,未结合客体分子的水就越少,反映为水-冰相变峰逐渐缩小,水合物相变峰逐渐增大。TBPB、TBAB、TBAC单一溶液形成类纯物质体系的质量分数分别为35%~40%、40%和40%。在该质量分数下,三种单一溶液体系的DSC曲线反映为唯一的水合物相变峰,即客体分子与水完全结合生成水合物。

2.1.2 质量分数对单一溶液体系相变温度及潜热的影响

质量分数为35%的TBPB、TBAB、TBAC单一溶液的步冷曲线见图2。图中标识的相变起始点为相变平台的温度峰值点,并将该点温度作为相变温度,其中 ΔT 表示溶液体系的过冷度。

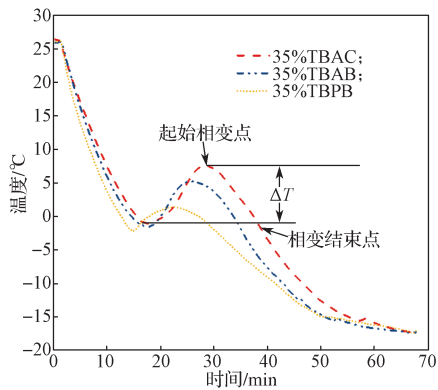


图2 质量分数为35%的TBPB、TBAB、TBAC单一溶液的步冷曲线

Fig. 2 Cooling curve for a single solution of TBPB, TBAB, and TBAC with a mass fraction of 35%

图3为不同质量分数的TBPB、TBAB、TBAC单一溶液的相变温度和潜热图。由图3可知,TBPB、TBAB、TBAC单一溶液体系的相变温度均随质量分数增大而增加。其中TBAB溶液和TBPB溶液体系,均在质量分数为35%时达到相变温度峰值,分别为10.75℃和2.00℃。TBAC溶液体系则在质量分数为40%时相变温度最高,为12.91℃。随着质量分数增加,TBPB、TBAB、TBAC单一溶液体系的相变潜热呈下降趋势,分布范围为166.5~303.2 J/g。其原因可能是水合物的蓄冷密度较低、相变温度高,随着水合物生成量增多,导致体系的潜热降低,相变

温度升高。

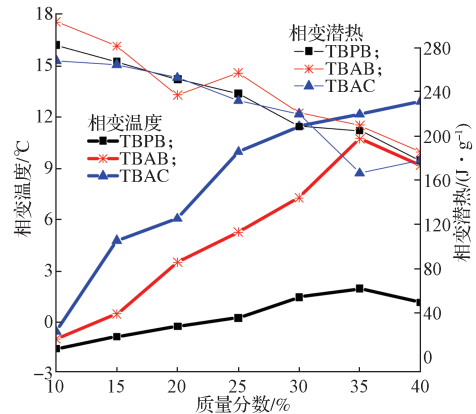


图3 不同质量分数的TBPB、TBAB、TBAC单一溶液的相变温度与潜热

Fig. 3 Phase transition temperature and latent heat of different mass fractions of TBPB, TBAB and TBAC single solutions

表1为TBPB、TBAB、TBAC单一溶液形成类纯物质时的质量分数及相应的热物理性能。由表1可知,当TBPB溶液的质量分数为35%~40%、TBAB和TBAC溶液的质量分数为40%时,可形成类纯物质体系,三者均具有较为稳定的相变过程,可实现精准温度要求的蓄冷应用。其中,质量分数为35%~40%的TBPB溶液的相变温度较低,而质量分数为40%的TBAB、TBAC溶液的相变温度相对较高,希望能通过复配的方法,拓宽其精准蓄冷应用的温度范围。

表1 形成类纯物质时溶液的质量分数和部分热物理性能

Table 1 Mass fraction and partial thermal properties of the solution when the pure substance is formed

客体物质	质量分数/%	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)
TBPB	35~40	2.00	177.7~204.8
TBAB	40	9.18	185.2
TBAC	40	12.91	202.5

2.2 TBPB/TBAB和TBPB/TBAC复配体系的相变特征

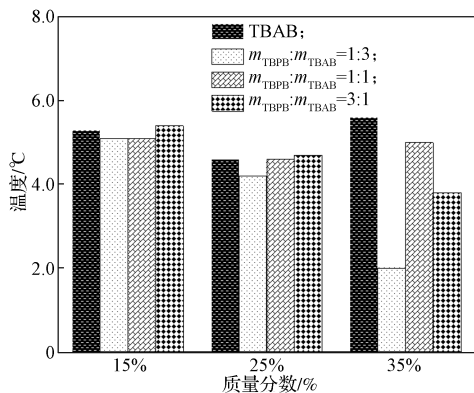
2.2.1 复配体系的过冷度(ΔT)变化

图4为TBPB/TBAB和TBPB/TBAC混合体系的过冷度变化图。由图可知:

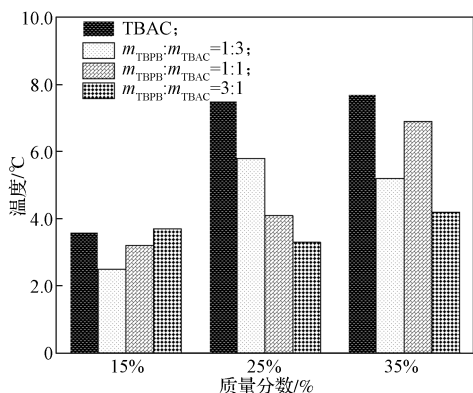
1) TBPB/TBAB混合体系中,当溶液质量分数为35%时,按 $m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAB}}=1:3$ 进行混合,其过冷度相较于单一TBAB单溶液下降了3.6℃,其余配比变化不明显;且当溶液质量分数为15%和25%时,复

配体系过冷度变化不大。

2) TBPB/TBAC 混合体系中, 当溶液质量分数为 15% 时, 复配体系过冷度变化不明显; 当溶液质量分数为 25%, 35% 时, TBPB/TBAC 混合体系的过冷度均有所降低, 且按 $m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAC}}=3:1$ 进行混合, 其过冷度相较于 TBAC 单一溶液下降最多, 分别为 4.2 °C 和 3.5 °C。可见, 添加 TBPB 对 TBAC 溶液体系过冷度的影响较大。



a) TBPB/TBAB 混合体系



b) TBPB/TBAC 混合体系

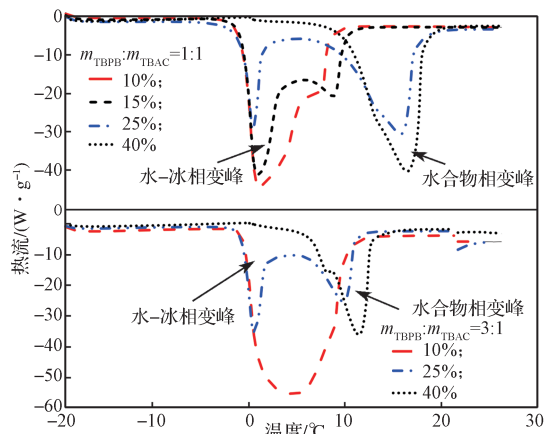
图 4 TBPB/TBAC 和 TBPB/TBAB 混合体系的过冷度变化

Fig. 4 Change in subcooling of TBPB/TBAC and TBPB/TBAB mixed systems

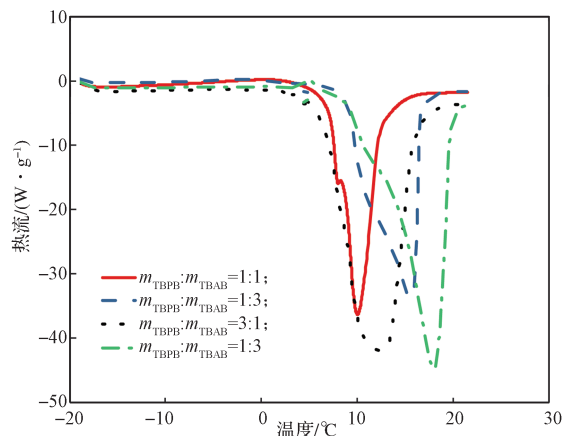
2.2.2 复配溶液的体系组成

以 $m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAB}}=1:1$ 和 $m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAB}}=3:1$ 复配体系为例, 观察不同质量分数复合体系的物质组成 (见图 5)。TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 复配体系的相变峰分布情况与单一溶液大致相同, 但存在两点差异: 1) TBPB 单一溶液出现独立水合物相变峰浓度为 20% (见图 1), 但与 TBAB 和 TBAC 复配之后, 复配溶液体系在质量分数为 15% (见图 5a) 时已经出现了明显的水合物相变峰。2) 在 TBPB/TBAB 和

TBPB/TBAC 复配体系的 DSC 曲线图中, 并未出现两个甚至多个水合物相变峰, 且体系质量分数达到 40% 时, TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 以 3 种配比进行混合, 其复配溶液均能生成唯一的水合物相变峰, 说明不同季铵盐客体物质之间相融性良好, 可形成类纯物质体系。



a) 不同质量分数的 TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 复配体系



b) 质量分数为 40% 的 TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 不同复配体系

图 5 不同质量分数的 TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 复配体系的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of different concentrations of TBPB/TBAB and TBPB/TBAC complex systems

2.2.3 复配体系的相变温度及潜热变化

复配体系的相变温度及潜热随质量分数的变化规律如图 6~7 所示。

由图可知: 1) 添加 TBPB 可显著降低 TBAB 和 TBAC 溶液体系的相变温度, 随着添加比例的增加, TBPB/TBAC 复配体系的相变温度逐步降低, TBPB/TBAB 复配体系的变化不明显。以单一质量分数纵向观察发现, 随着体系中 TBPB 组分的增大, 体系

相变温度呈现一致的降低趋势。由此表明, TBPB 可以准确调控 TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 二元混合体系的相变温度, 是一种优异的季铵盐类温度调节剂。2) TBPB/TBAB 与 TBPB/TBAC 复配体系的潜热变化趋势大致相同, 分别保持在 185.2~310.2 J/g 和 175.5~283.0 J/g 的较高水平。

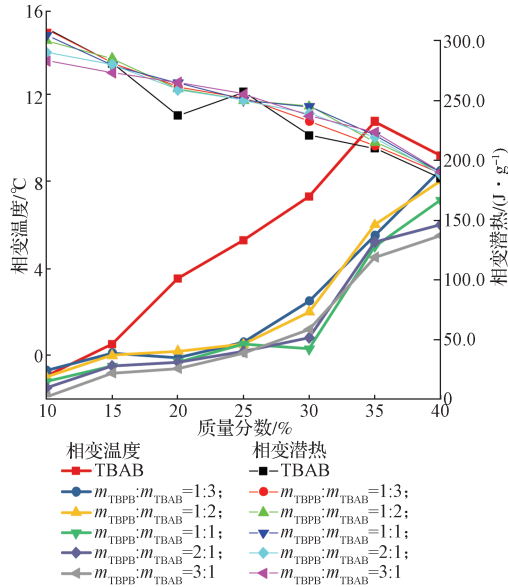


图6 TBPB/TBAB 复合体系的相变温度及潜热变化

Fig. 6 Phase transition temperature and latent heat change of TBPB/TBAB system

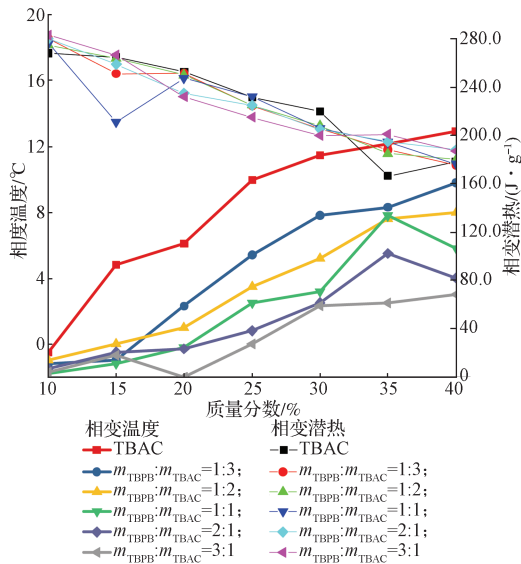


图7 TBPB/TBAC 体系的相变温度及潜热变化

Fig. 7 Phase transition temperature and latent heat change of TBPB/TBAC system

表2为 TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 复配溶液形成类纯物质时的质量分数、复配比例及相应的热物理

性能。由表2可知, 当复配溶液体系的质量分数为40%时, TBPB/TBAB 和 TBPB/TBAC 复配体系分别以3种比例混合, 均可生成类纯物质体系, 相变温度范围为6.10~12.43 °C, 且潜热保持在175.70~191.97 J/g 的较高范围。

表2 形成类纯物质体系的质量分数、复配比和部分热物理性能

Table 2 Mass fraction, compounding ratio and partial thermal properties of a pure-form system

质量分数/%	复配比例	相变温度/°C	相变潜热/(J·g ⁻¹)
40	$m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAB}}=1:3$	9.92	189.50
	$m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAB}}=1:1$	8.13	191.97
	$m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAB}}=3:1$	7.89	186.50
	$m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAC}}=1:3$	12.43	175.70
	$m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAC}}=1:1$	11.49	176.11
	$m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAC}}=3:1$	6.10	186.20

综上所述, 单一及复配季铵盐溶液可用于0~13 °C的蓄冷应用, 其中以2~8 °C的应用最为广泛。李志江等^[20]的研究表明, 已知相变温度满足2~8 °C蓄冷要求的27种相变材料中, 有63%的相变潜热低于季铵盐溶液的最低潜热166.5 J/g。此外, 当溶液质量分数达到40%时, 单一及复配溶液均可形成互溶性良好的类纯物质体系, 有效避免了相分离的问题, 为0~15 °C的蓄冷应用提供了参考依据。

3 结论

通过对不同质量分数TBAC、TBAB、TBPB的单一及二元复配溶液体系进行蓄冷特性探究, 得出以下结论:

1) TBAB、TBPB、TBAC的单一或二元复配溶液体系, 其相变温度均随质量分数增大而增加, 质量分数达40%时均可生成类纯物质体系, 且复配体系的相融性良好。

2) 通过改变TBPB的添加比例, 可以调节TBPB/TBAB和TBPB/TBAC二元复配体系的相变温度, 且对TBPB/TBAC复配体系的相变温度可调控的范围更大。

3) 3种质量分数为10%~35%的季铵盐单一及二元复配溶液体系, 其相变潜热为166.5~303.2 J/g, 可用于0~10 °C的蓄冷应用; 质量分数为40%的单一及二元复配溶液体系, 其相变潜热为175.7~204.8 J/g, 可用于2~13 °C的精准控温。

4) 当复配溶液体系的质量分数为 40% 时, 按 $m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAB}}=3:1$ 进行复配的溶液体系, 相变温度为 7.89 °C、相变潜热为 186.5 J/g; 按 $m_{\text{TBPB}}:m_{\text{TBAC}}=3:1$ 进行复配的溶液体系, 相变温度为 6.10 °C, 相变潜热为 186.2 J/g, 均为类纯物质体系, 可用于 2~8 °C 蓄冷应用。

参考文献:

- [1] 张仁元. 相变材料与相变储能技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 10–11.
ZHANG Renyuan. Phase Change Material and Phase Change Energy Storage Technology[M]. Beijing: Science Press, 2009: 10–11.
- [2] 杨 亮, 樊栓狮, 郎雪梅. 气体水合物在空调蓄冷中的应用研究进展 [J]. 现代化工, 2008, 28(9): 33–37.
YANG Liang, FAN Shanshi, LANG Xuemei. Application Prospects of Gas Hydrate as Cool Storage Media in Air-Conditioning[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(9): 33–37.
- [3] 祝丹婷, 钱 静, 蔡 蓉. 混合水合盐作为储热相变材料的热物性能研究 [J]. 包装工程, 2015, 36(1): 65–69.
ZHU Danting, QIAN Jing, CAI Rong. Thermal Characteristics of Hydrated Salt Mixture as a Phase Change Material for Heat Storage[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 65–69.
- [4] 李 刚. 蓄冷用新型气体水合物及其生长特性实验研究 [D]. 上海: 上海理工大学, 2009.
LI Gang. Experimental Study on New Gas Hydrates for Cold Storage and Their Growth Characteristics[D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2009.
- [5] 李 刚, 谢应明, 刘道平. 蓄冷空调新工质: 气体水合物的替代选择概述 [J]. 制冷学报, 2008, 29(3): 18–23.
LI Gang, XIE Yingming, LIU Daoping. New Type Gas Hydrate Cool-Storage Media[J]. Journal of Refrigeration, 2008, 29(3): 18–23.
- [6] 孙志高, 江承明, 孙 立. 新型空调蓄冷材料四丁基溴化铵-水相变条件和相变热实验研究 [J]. 制冷学报, 2009, 30(5): 24–26.
SUN Zhigao, JIANG Chengming, SUN Li. Experiment on Phase Change Conditions and Phase Change Latent Heat of Tetra buty ammonium Bromide Aqueous Solutions for Cold Storage[J]. Journal of Refrigeration, 2009, 30(5): 24–26.
- [7] 巫术胜, 肖 睿, 黄 冲, 等. 四丁基溴化铵水合物在空调蓄冷中的应用研究 [J]. 制冷学报, 2006, 27(6): 48–51.
WU Shusheng, XIAO Rui, HUANG Chong, et al. Research on Clathrate Hydrate of Tetra butylammonium Bromide as Cold-Storage Material in Air-Conditioning[J]. Journal of Refrigeration, 2006, 27(6): 48–51.
- [8] SUGINAKA T, SAKAMOTO H, IINO K, et al. Thermodynamic Properties of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed with Tetrabutylphosphonium Bromide[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 317(1): 25–28.
- [9] WANG X L, DENNIS M. An Experimental Study on the Formation Behaviour of Single And Binary Hydrates of TBAB, TBAF and TBPB for Cold Storage Air Conditioning Applications[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 137: 938–946.
- [10] LIN W, DALMAZZONE D, FÜRST W. Thermodynamic Properties of Semiclathrate Hydrates Formed from the TBAB+TBPB+Water and CO₂+TBAB+TBPB+Water Systems[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 372: 63–68.
- [11] 谢应明, 魏晶晶, 刘道平, 等. 四丁基氯化铵水合物的蓄冷特性 [J]. 化工学报, 2010, 61 (增刊 2): 77–80.
XIE Yingming, WEI Jingjing, LIU Daoping, et al. Cold Storage Characteristics of Tetrabutylammonium Chloride Hydrate[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2010, 61(S2): 77–80.
- [12] OYAMA H, SHIMADA W, EBINUMA T, et al. Phase Diagram, Latent Heat, and Specific Heat of TBAB Semiclathrate Hydrate Crystals[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 234(1): 131–135.
- [13] SAKAMOTO H, SATO S, SHIRAIWA K, et al. Synthesis, Characterization and Thermal-Property Measurements of Ionic Semi-Clathrate Hydrates Formed with Tetrabutylphosphonium chloride and Tetrabutylammonium Acrylate[J]. RSC Advances, 2011, 1(2): 315–322.
- [14] ARAI Y, YAMAUCHI Y, TOKUTOMI H, et al. Thermophysical Property Measurements of Tetrabutylphosphonium Acetate (TBPACe) Ionic Semiclathrate Hydrate as Thermal Energy Storage Medium for General Air Conditioning Systems[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, 88: 102–107.
- [15] 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): 186–189.
LI Gang, XIE Yingming, LIU Daoping, et al. TBAB-THF Hydrate Mixture as a Cold Storage Medium[J]. The

- Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(1): 186-189.
- [16] 龙 飞. 气体水合物添加剂性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
LONG Fei. Performance Study of Gas Hydrate Additives[D]. Guangzhou: South China University of Technology
- [17] 张 曼, 方贵银, 吴双茂, 等. 四丁基溴化铵相变蓄冷材料热物性试验研究 [J]. 制冷学报, 2008, 29(5): 8-11.
ZHANG Man, FANG Guiyin, WU Shuangmao, et al. Experimental Study on Thermal Characteristics of Phase-Change Material Tetrabutylammonium Bromide for Cool Storage[J]. Journal of Refrigeration, 2008, 29(5): 8-11.
- [18] 宋孟杰, 董建锴, 姜益强, 等. 有机二元相变材料相变温度测量方法的对比实验研究 [C]//2011 湖北暖通空调制冷及热能动力学术年会论文集. 武汉: 湖北省土木建筑学会, 2011: 1-5.
SONG Mengjie, DONG Jiankai, JIANG Yiqiang, et al. Comparative Experimental Study on Phase Change Temperature Measurement Method of Organic Binary Phase Change Materials[C]//2011 Hubei HVAC Refrigeration and Thermal Power Academic Annual Conference Proceedings. Wuhan: Hubei Civil Engineering and Architecture Society, 2011: 1-5.
- [19] 何钦波, 刘玉东, 童明伟. 共晶盐相变蓄冷材料的潜热测量 [C]// 中国制冷学会 2005 年制冷空调学术年会论文集. 昆明: 中国制冷学会, 2005: 231-233.
HE Qinbo, LIU Yudong, TONG Mingwei. Measurement of Latent Heat of Eutectic SaltPhase: Change Materials for Cool Storage[C]//Proceedings of the 2005 Annual Conference of Refrigeration and Air Conditioning of China Refrigeration Society. Kunming: Chinese Association of Refrigeration, 2005: 231-233.
- [20] 李志江, 王水灵, 陈小兰, 等. 用于药品冷藏的蓄冷剂研究进展 [J]. 化工与医药工程, 2018, 39(1): 37-43.
LI ZhiJiang, WANG Shuilin, CHEN Xiaolan, et al. Research Progress of Coolant for Drug Cold Storage[J]. Chemical and Pharmaceutical Engineering, 2018, 39(1): 37-43.

(责任编辑: 黄海波)

Precise Adjustment System for Phase Change Temperature Based on Quaternary Ammonium Salt

CHEN Wei, QIAN Jing

- (1. Department of Packaging Engineering, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment Technology, Wuxi Jiangsu 214122, China)

Abstract: Different concentrations of tetrabutylammonium chloride (TBAC), tetrabutylammonium bromide (TBAB), tetrabutylphosphonium bromide (TBPB) single and binary aqueous solution were prepared to study the cold storage characteristics of the quaternary ammonium salt solution system. The phase transition temperature and supercooling degree of the solution system were determined by the step cooling curve, and the latent heat of phase change and the uniformity of the substance were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the phase transition temperature and the amount of semi-cage hydrate formation of single and binary quaternary ammonium salt solutions increased with the increase of concentration, and reached a peak at 35% to 40% mass fraction. Under the condition of 40% concentration, both single and binary quaternary ammonium salt solutions could form a pure material system. 10%~35% single and binary compound solution formed by three kinds of guest materials could be used for cold storage application of 0~10℃, with latent heat up to 166.5~303.2 J/g; 40% single and binary compound solution could be used for accurate temperature adjustment from 2 to 13℃, with latent heat being 175.7~204.8 J/g, of which the temperature range of TBPB/TBAC mixed system could be adjusted within a bigger range.

Keywords: quaternary ammonium salt; phase change temperature regulation; composite phase change material; semi-clathrate hydrate; material uniformity