

十二水磷酸氢二钠基复合相变材料的性能研究

马良青^{1*}, 王 霆¹, 赵法国²

¹山东省建筑科学研究院有限公司, 山东 济南

²山东建科建筑材料有限公司, 山东 济南

Email: ml_qing@163.com

收稿日期: 2021年6月15日; 录用日期: 2021年7月22日; 发布日期: 2021年7月29日

摘 要

本文制备研究了2 wt%八水氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) + 3 wt%羧甲基纤维素钠(CMC) + 十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)的复合相变材料, 有效解决了较高冷却温度下十二水磷酸氢二钠难以完全析晶的问题。实验结果证明: 十二水磷酸氢二钠的冷却温度越高, 过冷度越大, 完全析晶所需要的时间超过1小时。通过添加2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 可以有效将不同冷却温度下的过冷度控制在2℃至4.5℃之间, 同时可以缩短完全析晶所需的时间。XRD以及DSC测试结果表明, 添加2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构和热物性影响很小。添加3 wt% CMC可以明显提高循环稳定性, 循环稳定的次数明显增加, 同时DSC测试表明, CMC不会影响复合相变材料的热物性。复合相变材料在25℃冷却时可以在0.5 h内完全析晶, 在实际生活中具有推广意义。

关键词

十二水磷酸氢二钠, 复合相变材料, 冷却温度, 过冷度, 循环稳定性

Performance of Composite Phase Change Material Using Disodium Hydrogen Phosphate Dodecahydrate as the Supporting

Liangqing Ma^{1*}, Ting Wang¹, Faguo Zhao²

¹Shandong Provincial Academy of Architectural Science Co., Ltd., Jinan Shandong

²Shandong Jianke Building Materials Co. Ltd., Jinan Shandong

Email: ml_qing@163.com

Received: Jun. 15th, 2021; accepted: Jul. 22nd, 2021; published: Jul. 29th, 2021

*通讯作者。

Abstract

A composite phase change material (PCM) consisting of 2 wt% octahydrate barium hydroxide ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) + 3 wt% sodium carboxymethyl cellulose (CMC) + sodium phosphate dibasic dodecahydrate ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) was prepared and studied in this paper. It effectively solved the problem that sodium phosphate dibasic dodecahydrate was difficult to crystal out at higher cooling temperature. The experimental results show that the higher the cooling temperature of sodium phosphate dibasic, the greater the supercooling degree, and the time needed for complete crystallization is more than 1 hour. By adding 2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, the supercooling degree at different cooling temperatures can be effectively controlled from 2°C to 4.5°C, and the time required for complete crystallization can be shortened. XRD and DSC test results show that the addition of 2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ has little effect on the crystal structure and thermal properties of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. The addition of 3wt% CMC can significantly improve the cyclic stability and increase the number of cyclic stability. Meanwhile, DSC test shows that CMC does not affect the thermal properties of PCM. The crystal formation of the composite phase change material can be completed within 0.5 h when cooled at 25°C, which is of great significance in practical life.

Keywords

Sodium Phosphate Dibasic Dodecahydrate, Phase Change Composite Materials, Subcooling Temperature, Supercooling Degree, Cycling Stability

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

热能储存一直是备受关注的能源问题之一。据报道,到 2050 年,在人口增长和工业发展的压力下,世界能源供应可能会翻一番[1][2]。热能可以根据其温度的高低分为低品位能源和高品位能源。高品位能源是指电力、机械功、燃气和液体燃料等。低品位能源包括热能、生物能等。在建筑能耗中,采暖、制冷是最耗能的,占整体比例的 60%以上[3]。据估计,到 2030 年,住宅能源消费将达到 67% [4]。这些能耗可以靠太阳能、地热能等低品位能源提供[5]。因此,如何有效地利用低品位能源并将其储存起来是目前亟待解决的问题。目前储热的方式主要分为三种:显热储热,潜热储热以及化学反应储热。与其他两种储热方式相比,潜热储热不仅拥有较大储热密度,而且设备投资较少,热量释放时更加容易控制。其中,盐水合物是常用的潜热储热材料,其热容量大,熔融过程中体积变化小[6][7][8]。

相变材料作为蓄热系统中的主要材料,近年来受到了各领域的广泛关注,尤其是在建筑领域[9]。Song Mengjie [10]等人对近年来在建筑中加入相变材料以改善建筑能源性能进行了总结。Chaoen Li [11]等人将相变材料与墙体结合,用于全年热能储存。在建筑储热应用方面,十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)拥有良好的前景[12]。但是十二水磷酸氢二钠也具有大多数水合盐共同的缺点:过冷度较大及相分离等现象[13]。通常解决这些问题的办法是添加形核剂及增稠剂。由于形核剂不能与相变材料完全结合,在长期使用过程中仍然存在过冷较大及相分离的问题。在建筑储热应用方面,要求相变材料能在缓慢降温的情况下快速完成相变。在过往的研究中,十二水磷酸氢二钠通常是在 15°C 及更低的环境下进行放热测试,

然而在实际应用中,室温通常不会低于 15℃ [14][15]。试验发现,十二水磷酸氢二钠在 15℃ 以上的环境下降温时,无法完全析晶。这种现象阻碍了实际应用。基于上述现象,本文研究了十二水磷酸氢二钠在不同冷却温度下冷却时,添加八水氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)以及 CMC 对其相变性能的影响。这对十二水磷酸氢二钠在储热方面的推广应用具有很大的意义。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度: 99%), 八水氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 北京百灵威科技有限公司, 纯度: 99.9%), 羧甲基纤维素钠(CMC, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度: M.W.250000)。

2.2. 实验仪器

DSC25 差示扫描量热仪(美国 TA 公司), 恒温加热槽(郑州华特仪器有限公司), 低温恒温槽(宁波天恒仪器厂), PT100 热电阻(颜历自动化仪表有限公司), 无纸记录仪(厦门希科自动化科技有限公司), Mini Flex II 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学)。

2.3. 十二水磷酸氢二钠复合相变材料的制备

采用热混法制备复合相变材料,即用电子天平称取一定质量的十二水磷酸氢二钠样品,并按一定量(1wt%, 2 wt%, 3 wt%, 4 wt%)称取八水氢氧化钡置于试管中,如表 1 所示。在 60℃ 的恒温加热槽中加热到完全融化,并机械搅拌三分钟使其混合均匀。选取最佳配比的八水氢氧化钡,然后加入 CMC,同样使用热混法将其混合均匀。

Table 1. Sample ratio

表 1. 样品配比

编号	八水氢氧化钡(wt%)	CMC (wt%)
1#	1	1
2#	2	2
3#	3	3
4#	4	4

2.4. 表征及测试

采用 TA-DSC25 差示扫描量热仪对十二水磷酸氢二钠及其复合相变材料进行热物性分析,温升范围为 10℃~60℃,升温速率 5℃/min; 使用拉曼光谱分析仪以及 X 射线衍射仪对复合相变材料的晶体结构进行分析。

2.5. 熔化 - 凝固热循环实验升降温曲线的测定

将装有复合相变材料的试管中插入 PT100 热电阻(误差 $\pm 0.1^\circ\text{C}$),分别编号后在温度为 55℃ 的恒温水槽中加热。为保证相变材料完全熔化,待样品温度升至恒定温度并保温半小时以上,观察并记录样品熔化过程中的现象。最后,将完全熔化的样品材料放置在 15℃, 20℃, 25℃ 低温恒温水槽中冷却凝固直至温度恒定。整个加热冷却热循环过程实时记录相变材料的温度变化,时间间隔 5 s 记录一次温度并传输至计算机,得出样品的步冷曲线图,经研究比较分析确定最佳形核剂。同时用此方法测得最终配比的样品

的多次循环曲线。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的步冷曲线

不同冷却温度下的步冷曲线如图 1 所示。从图中能够看出：纯 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在 15°C 的条件下进行降温时，过冷度为 4.6°C 。随着冷却温度的降低， $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度也随着温度降低而不断增加，当冷却温度为 20°C 时，样品的过冷度为 7.2°C ，当冷却温度为 25°C 时，过冷度增加到了 9.6°C 。同时在 25°C 的条件下冷却 1 小时， $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 不能完全析晶，试管上部存在一部分液体，需要继续冷却 6 小时后才会完全析晶。这是由于纯 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在一定温度下形核后，由于应变能太大等原因而不能继续生长变大。继续降温可以获得更大的驱动力来促使析晶的发生[16]。

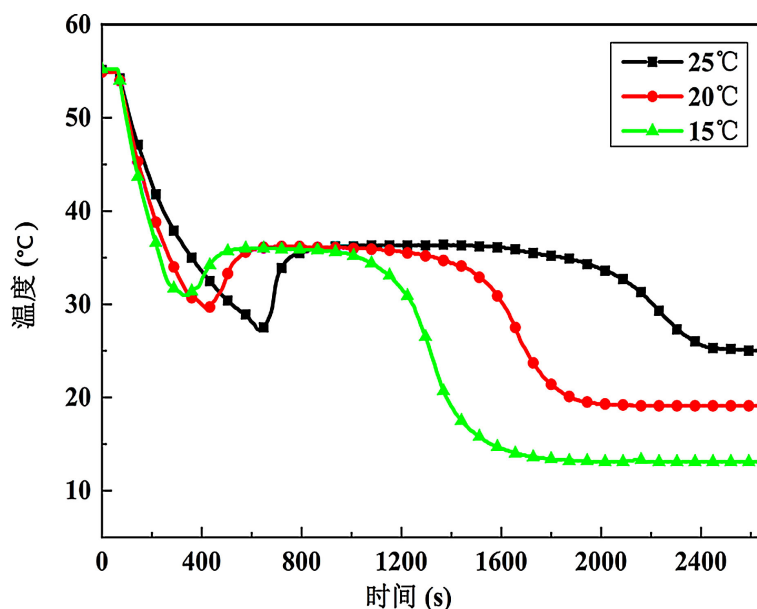


Figure 1. The supercooling degree of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ at different cooling temperatures

图 1. 不同冷却温度时 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度

3.2. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的循环稳定性

良好的循环稳定性是复合相变材料长期使用的基础，因此对样品进行多次重复循环实验是很有必要的。为测试纯 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的重复循环稳定性，分别在 55°C 升温， 25°C 、 20°C 、 15°C 降温的三种不同温度条件下对纯 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 各进行了 20 次加热 - 冷却循环试验，并对样品在不同冷却温度下的过冷度变化进行了统计，绘制出曲线。图 2 为过冷度变化曲线。

从过冷度变化统计曲线中(图 2)能够看出，当冷却温度为 15°C 时，样品的过冷度随着循环次数的增加而略有波动，但是过冷度没有出现上升或者下降的趋势。当冷却温度升高到 20°C ，循环次数达到十次时，样品的过冷度随着循环次数的增加呈现出了增大的趋势。随着冷却温度升高达到 25°C 时，样品的过冷度在第五次循环时就出现增大的趋势。这说明冷却温度较高时，循环次数的增加会导致过冷度越早的出现增加。因此冷却温度过高会对 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的析晶产生不良的影响，这在很大程度上影响了 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在实际生产生活中的应用。

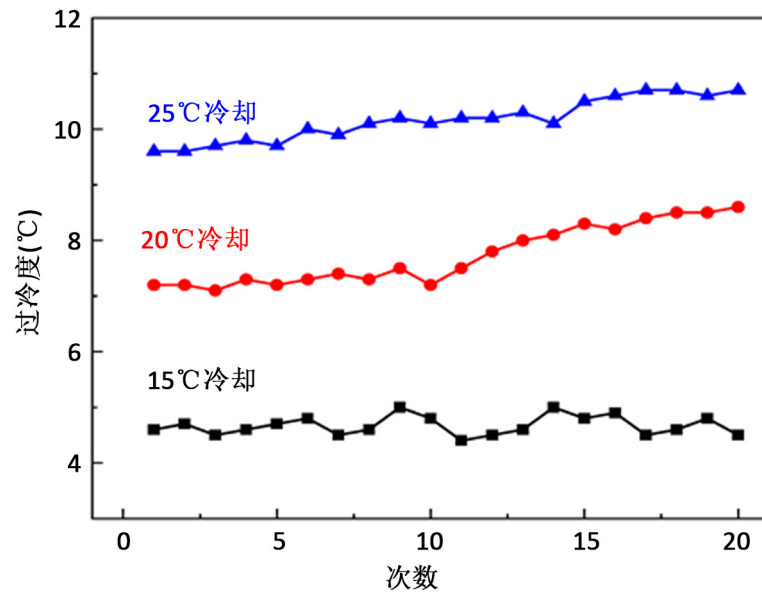
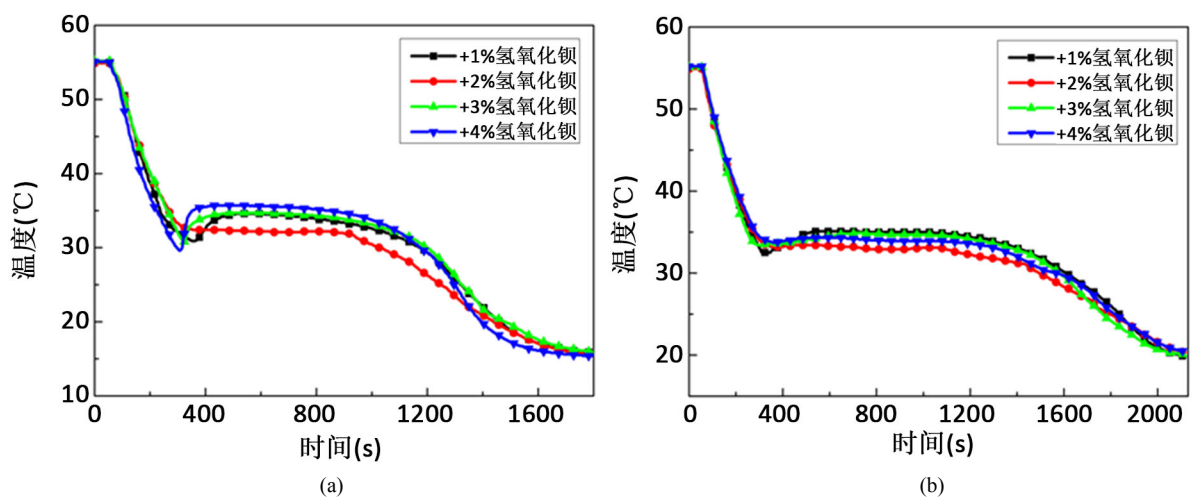


Figure 2. Curves of supercooling degree after multiple cycles at different temperatures

图 2. 不同温度多次循环后过冷度变化曲线

3.3. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 对过冷度的影响

图 3 为添加不同含量 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在三种冷却温度下对 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 过冷度影响曲线。从图 3(d) 过冷统计中可以看出：当冷却温度为 15°C 时，随着 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 含量的增加，过冷度先减小后增大，添加量为 2 wt% 时过冷度最低为 3.3°C 。当冷却温度为 20°C 时，过冷度在 2.5°C 上下波动，当冷却温度达到 25°C 时， $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 添加量为 2 wt% 时，复合相变材料的过冷度最低为 4.2°C 。添加 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后，相变材料在各个冷却温度下冷却一小时均能完全析晶。综合上述实验结果，当 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的添加量为 2 wt% 时，在三个冷却温度下的过冷度均为最小，因此 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的最佳含量定为 2 wt%。添加 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 起到了成核剂的作用：降低以界面自由能为主要障碍的成核位垒，晶核在成核剂上形成，就有可能使界面自由能降低，因此成核所需的驱动力减小，即成核可以在较小的过冷度下发生[17]。



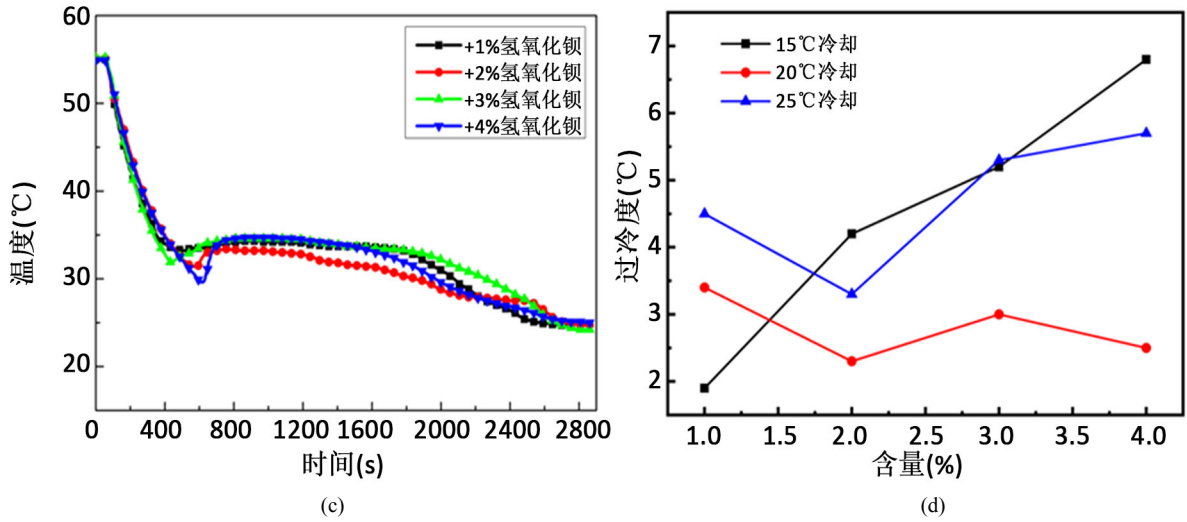


Figure 3. Influence of Ba(OH)₂·8H₂O on the supercooling degree; (a) Cooling at 15°C, (b) Cooling at 20°C, (c) Cooling at 25°C, (d) Supercooling degree

图 3. Ba(OH)₂·8H₂O 对过冷度的影响; (a) 15°C 冷却, (b) 20°C 冷却, (c) 25°C 冷却, (d) 过冷度统计

3.4. Ba(OH)₂·8H₂O 对晶体结构的影响

图 4 为 XRD 图谱, 从图中可以看出, 未添加 Ba(OH)₂·8H₂O 和添加 Ba(OH)₂·8H₂O 后的样品特征衍射峰基本一致, 未出现新的特征衍射峰, 这表明加入 Ba(OH)₂·8H₂O 不会改变 Na₂HPO₄·12H₂O 的晶体结构。

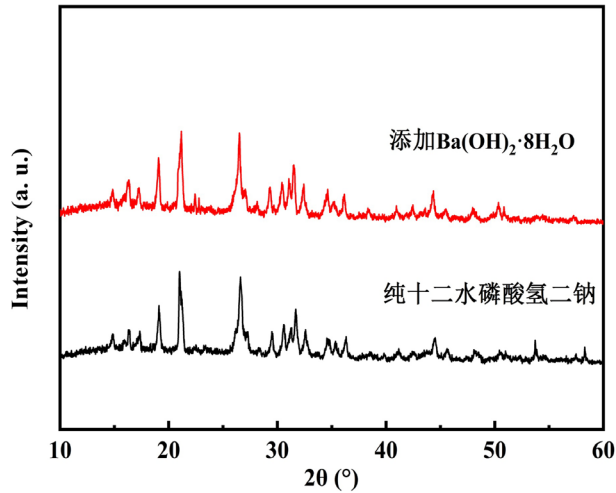


Figure 4. XRD pattern

图 4. XRD 图谱

3.5. Ba(OH)₂·8H₂O 对热物性的影响

一般来说, 性能优良的形核剂在减少过冷度的同时, 不会对基体相变材料的热物性产生较大影响。从图 5 中可以看到纯 Na₂HPO₄·12H₂O 的相变温度为 35.8°C, 相变潜热为 241.45 J/g, 添加 Ba(OH)₂·8H₂O 后样品的相变温度变为 35.39°C, 降低了约 1.1%, 相变潜热下降为 237.26 J/g, 下降了约 1.7%。这是由于添加形核剂后, 样品中相变材料的质量减少, 储热密度有所降低。

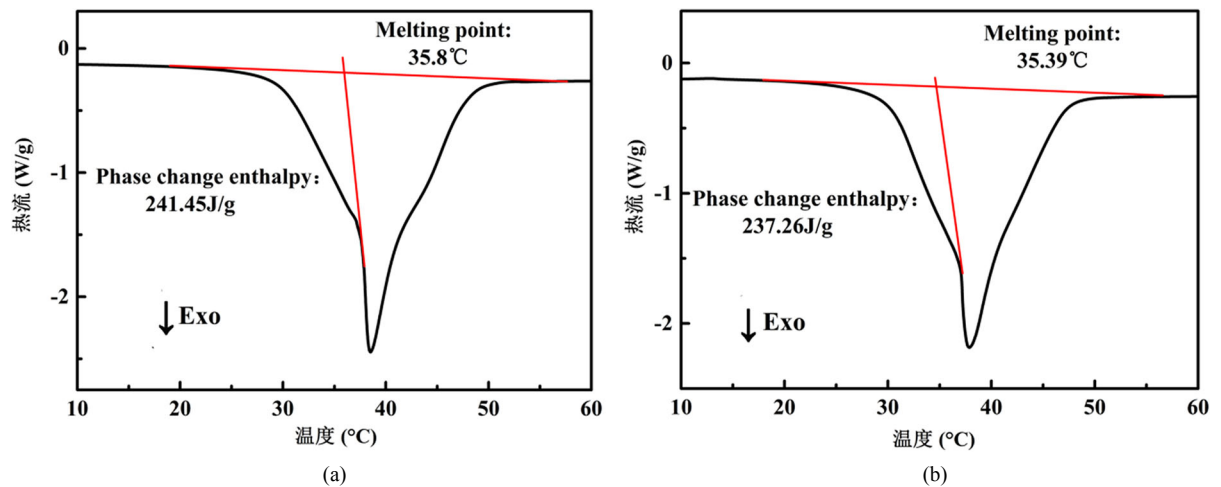


Figure 5. DSC curves of (a) pure $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and (b) adding 2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
图 5. (a)纯 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和(b)添加 2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线

3.6. CMC 对复合材料热物性的影响

通常，添加增稠剂不会对复合相变材料的热物性造成严重的影响，但可以有效提高循环稳定性。添加 2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /3 wt% CMC 样品 DSC 测试曲线如图 6 所示，可以看出复合材料的相变温度为 34.5°C，相变潜热为 235.62 J/g，与未添加 CMC 之前相比，相变潜热有所下降，但下降幅度很小，仅为 1.36 J/g。这说明添加 3 wt% 的 CMC 对复合材料的热物性影响很小。

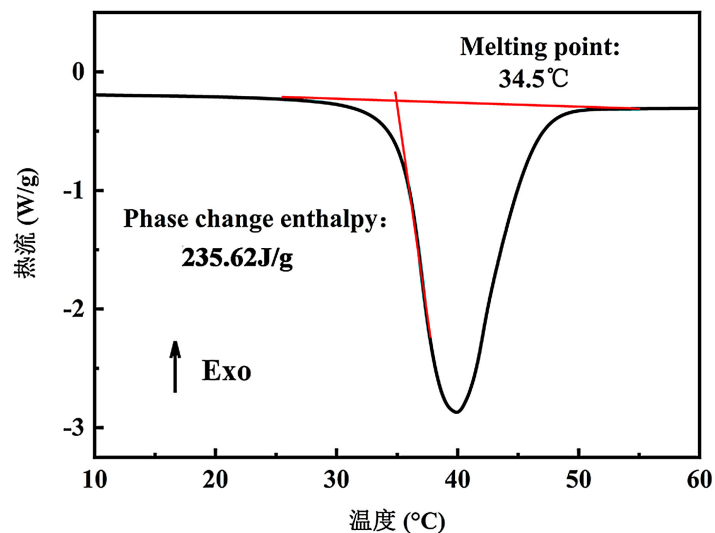


Figure 6. DSC curves of samples with 2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and 3 wt% CMC added

图 6. 添加 2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 3 wt% CMC 样品 DSC 曲线

3.7. CMC 对复合材料循环稳定性的影响

从图 7 的过冷度统计中能够看出，在 15°C 冷却条件下，复合相变材料的过冷度在前六十次循环中可以维持在 7.2°C 以内，当循环次数超过 60 次后，过冷度开始逐渐增大；当冷却温度升为 20°C 时，复合相变材料可以维持六十次较为稳定的循环，六十次之后过冷度仍然会随着循环次数的增加而不断增大；

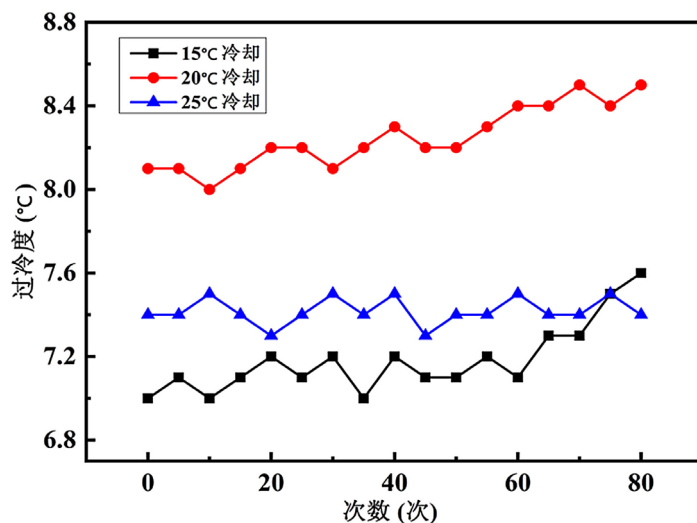


Figure 7. Supercooling degree after circulation at different cooling temperatures

图 7. 不同冷却温度下循环后过冷度

当冷却温度升至 25°C 时, 复合相变材料的过冷度可以维持在 7.4°C 左右, 随着循环次数的增加, 复合相变材料的过冷度存在波动但没有出现增大的趋势。这说明添加 CMC 可以有效增加复合材料的循环稳定性。

3.8. 复合材料析晶情况

图 8 为纯 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和最终制备的复合相变材料在 25°C 冷却条件下析晶 0.5 小时的对比图。从图中可以看出, 纯 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 经过 0.5 小时的冷却, 仍有接近一半未完全析晶, 制备的复合相变材料完全析晶。这表明实验所制备的复合相变材料可以在较高冷却温度下快速完全析晶。



Figure 8. Photographs of (a) pure $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and (b) composite phase change material after crystallization for 0.5 h

图 8. (a) 纯 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 (b) 复合相变材料在析晶 0.5 h 后的照片

4. 结论

本文主要研究了以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为基体, 2 wt% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为形核剂, 3 wt% CMC 为增稠剂的复合相变材料的过冷度, 热物性以及循环稳定性, 得到结论如下:

- 1) 十二水磷酸氢二钠的冷却温度越高, 过冷度越大, 完全析晶所需要的时间超过 1 小时。通过添加

2 wt% Ba(OH)₂·8H₂O 可以有效将不同冷却温度下的过冷度控制在 2°C 至 4.5°C 之间, 同时可以缩短完全析晶的时间。

2) XRD 以及 DSC 测试结果表明, 添加 2 wt% Ba(OH)₂·8H₂O 对 Na₂HPO₄·12H₂O 的晶体结构和热物性影响很小。

添加 3 wt% CMC 可以明显提高循环稳定性, 循环稳定的次数明显增加, 同时 DSC 测试表明, CMC 不会影响复合相变材料的热物性。复合相变材料在 25°C 冷却时可以在 0.5 h 内完全析晶, 可以在实际生活中有效应用。

参考文献

- [1] Topcu, M. and Tugcu, C.T. (2020) The Impact of Renewable Energy Consumption on Income Inequality: Evidence from Developed Countries. *Renewable Energy*, **151**, 1134-1140. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.103>
- [2] Jana, R.K., Ghosh, I. and Sanyal, M.K. (2020) A Granular Deep Learning Approach for Predicting Energy Consumption. *Applied Soft Computing Journal*, **89**, Article ID: 106091. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2020.106091>
- [3] Pakrooh, P., Babollah, H., Esmail, P., Nematian, J. and Runar Brännlund, E. (2020) Focus on the Provincial Inequalities in Energy Consumption and CO₂ Emissions of Iran's Agriculture Sector. *Science of the Total Environment*, **715**, Article ID: 137029. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137029>
- [4] 赵浩博. 论我国能源结构战略性调整策略[J]. 财经界, 2016(21): 367-368.
- [5] Pérez-Lombard, L., Ortiz, J. and Pout, C. (2008) A Review on Buildings Energy Consumption Information. *Energy and Buildings*, **40**, 394-398. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2007.03.007>
- [6] Wilhelm, E., Richter, C. and Rapp, B.-E. (2018) Phase Change Materials in Microactuators: Basics, Applications and Perspectives. *Sensors and Actuators A: Physical*, **271**, 303-347. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.01.043>
- [7] Shazim-Ali, M., Cui, H.-Z., Zhang, H. and Feng, X. (2015) Utilization of Macro Encapsulated Phase Change Materials for the Development of Thermal Energy Storage and Structural Lightweight Aggregate Concrete. *Applied Energy*, **139**, 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.022>
- [8] Mahadi-Hasan, M., Nuruzzaman, Md., Ahamed, R., Ananno, A.A. and Amanullah Tomal, A.N.M. (2020) Renewable Energy in Bangladesh: Current Situation and Future Prospect. *International Journal of Sustainable Energy*, **39**, 132-175. <https://doi.org/10.1080/14786451.2019.1659270>
- [9] Frédéric, K., Damien, D., Kevyn, J. and Roux, J.-J. (2011) A Review on Phase Change Materials Integrated in Building Walls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 379-391. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.019>
- [10] Song, M., Niu, F., Mao, N., Hu, Y. and Deng, S. (2018) Review on Building Energy Performance Improvement Using Phase Change Materials. *Energy and Buildings*, **158**, 776-793. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.10.066>
- [11] Li, C., Yu, H., Song, Y. and Liu, Z. (2019) Novel Hybrid Microencapsulated Phase Change Materials Incorporated Wallboard for Year-Long Year Energy Storage in Buildings. *Energy Conversion and Management*, **183**, 791-802. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.036>
- [12] 杨小龙, 王宏丽, 许红军, 韩丽蓉. 磷酸氢二钠相变墙板在温室中的应用效果[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2014, 32(4): 88-94.
- [13] 陶文, 张毅, 孔祥法, 张晚春, 樊传刚. 无机水合盐相变材料过冷度抑制方法的研究进展[J]. 过程工程学报, 2019, 20(6): 619-627.
- [14] Liang, T., Xiao, J., Bénard, P. and Chahine, R. (2019) Thermal Management of Metal Hydride Hydrogen Storage Reservoir Using Phase Change Materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 21055-21066. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.127>
- [15] Yuan, M., Feng, Y. and Chao, X. (2019) Supercooling Study of Erythritol/EG Composite Phase Change Materials. *Energy Procedia*, **158**, 4629-4634. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.744>
- [16] 胡赓祥. 材料科学与基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010.
- [17] 张元仁. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 468.