

# 一种测量石蜡相变乳液过冷度的新方法:平衡态比容法

陈琳<sup>1</sup>, 武亚飞<sup>2</sup>, 车黎明<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>四川工商职业技术学院酒类与食品工程系, 四川 成都 611830; <sup>2</sup>厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 石蜡相变乳液是集储热与传热于一体的新型功能流体, 具有广阔的应用前景。但石蜡相变乳液在降温时会出现过冷现象, 极大降低了其储热与传热的性能。采用差示扫描量热法(DSC)测量石蜡相变乳液的过冷度受到升/降温速率的影响, 且升/降温速率越大, 测得过冷度越大。提出一种测量石蜡相变乳液过冷度的方法——平衡态比容法。该方法通过测量石蜡相变乳液在不同温度下的比容, 以确定乳液中石蜡粒子在升/降温过程中的相变温度, 并进一步求解石蜡相变乳液的过冷度。实验结果表明, 本研究提出的平衡态比容法能准确测量石蜡相变乳液的过冷度, 并从比容变化的角度揭示石蜡相变乳液过冷现象的机理。

**关键词:** 比容法; 差示扫描量热法; 过冷; 石蜡; 相变

中图分类号: O 648.23

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 0438-1157 (2019) 09-3370-07



## A new approach to determine the degree of subcooling in phase-change paraffin emulsion: equilibrium volumetry

CHEN Lin<sup>1</sup>, WU Yafei<sup>2</sup>, CHE Liming<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Wine and Food Engineering, Sichuan Technology and Business College, Chengdu 611830, Sichuan, China;

<sup>2</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Paraffin phase change emulsion is a new type of functional fluid that integrates heat storage and heat transfer, and has broad application prospects. However, the application of phase-change paraffin emulsion suffers from subcooling phenomenon, which weakens its ability to store and transfer heat remarkably. The degree of subcooling in phase-change paraffin emulsion is conventionally determined by differential scanning calorimetry (DSC), the result of which is dependent on the heating / cooling rate. As the heating / cooling rate increases, the degree of subcooling is higher. Here an equilibrium volumetric method was presented to determine the degree of subcooling in phase-change paraffin emulsion by measuring its specific volume at different temperatures. The specific volume obtained was plotted against the temperature to identify the phase transition temperature of paraffin during heating / cooling process, then the degree of subcooling was deduced from the phase transition temperatures obtained. The results showed that the degree of subcooling in phase-change paraffin emulsion can be measured accurately using the equilibrium volumetric method presented in this work. The results also revealed the mechanism of subcooling in phase-change paraffin emulsion from the point of view of specific volume change.

收稿日期: 2019-03-27 修回日期: 2019-06-20

通信作者: 车黎明(1982—), 男, 博士, 讲师, lmc@xmu.edu.cn

第一作者: 陈琳(1985—), 男, 硕士, 讲师, zerochenlin@126.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21606185)

引用本文: 陈琳, 武亚飞, 车黎明. 一种测量石蜡相变乳液过冷度的新方法:平衡态比容法[J]. 化工学报, 2019, 70(9): 3370–3376

**Citation:** CHEN Lin, WU Yafei, CHE Liming. A new approach to determine the degree of subcooling in phase-change paraffin emulsion: equilibrium volumetry[J]. CIESC Journal, 2019, 70(9): 3370–3376

**Key words:** volumetric method; DSC; subcooling; paraffin; phase transition

## 引言

随着科技发展和能源问题凸显,传统传热介质已难满足高传热强度需求,因而相变储能材料作为新型储能热介质,在换热强化和能量运输领域具有巨大潜力。而石蜡具有无毒、无味、无腐蚀性、储量丰富及价格适中等优点,因此在相变储能材料中应用最为广泛<sup>[1-6]</sup>。但是石蜡在固态时无法流动,无法直接应用于循环换热系统。在表面活性剂的作用下,通过适当的乳化方法,可将石蜡均匀分散在水中形成乳液,即石蜡相变乳液。这解决了石蜡在固态时无法流动的问题。同时,水中的石蜡粒子通过布朗运动极大提高了传热效率<sup>[7-12]</sup>。石蜡相变乳液是集储热与强化传热于一体的新型功能流体,已在太阳能存储、建筑物温度调控和工业余热回收等领域得到应用,成为相变储能材料领域的研究热点<sup>[13-20]</sup>。

石蜡相变乳液在冷却时会出现过冷现象,即乳液温度降低到石蜡的熔点时,石蜡仍不凝固。过冷现象极大降低了其储热与传热的性能<sup>[21-23]</sup>。Zhang等<sup>[24]</sup>发现过冷现象使其制备的相变储能微胶囊损失超过80%储热性能。Zhang等<sup>[25]</sup>报道,即使将熔点为18℃的正十六烷相变乳液冷却到8℃,也只能利用正十六烷80%的潜热。因此,准确测量石蜡相变乳液的过冷度,研究过冷现象的机理,发展防治过冷现象的方法对于制备和应用石蜡相变乳液尤其重要<sup>[26-32]</sup>。

目前,通常采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)测量石蜡相变乳液的过冷度。Royon等<sup>[33]</sup>用DSC研究了平均粒径为2 μm的石蜡相变乳液过冷现象。Kousksou等<sup>[34]</sup>利用DSC研究了由十六烷、十八烷和水组成的乳液的热性质。用DSC测量石蜡相变乳液的过冷度受升/降温速率的影响很大——升/降温速率越高,测得的过冷度值越大。为了得到准确的过冷度值,测量时通常采用较低的加热/冷却速率。但是DSC的测量信号,即热流量随着升/降温速率的降低而降低。当升/降温速率过小时,石蜡相变乳液在相变时的热流信号较弱,检测困难。

针对DSC方法的不足,本文提出一种测量石蜡相变乳液过冷度的新方法,即平衡态比容法。该方

法通过测量一定质量的石蜡相变乳液在不同温度下的体积,以确定乳液中石蜡粒子在升/降温过程中的相变温度,并进一步求解石蜡相变乳液的过冷度。该方法能较准确测量石蜡相变乳液的过冷度,并结合石蜡相变乳液过冷现象的机理分析比容变化。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

石蜡,熔点56℃,上海华永石蜡有限公司; Tween-80、Span-80,均为化学纯试剂西陇化工有限公司;正丁醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水自制。

### 1.2 平衡态比容法实验装置

平衡态比容法实验装置如图1所示,它由水浴温控系统、毛细管膨胀计和温度监测系统组成。毛细管膨胀计底部为10 ml球形容器,上端为内径1.45 mm的带刻度毛细管,刻度范围0~30 cm,最小刻度1 mm。据此可得出毛细管膨胀计的体积测量范围为10.000~10.495 ml,体积测量精度为0.0002 ml。

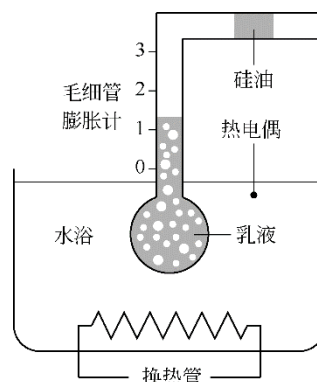


图1 平衡态比容法实验装置

Fig.1 Equilibrium volumetric method apparatus

### 1.3 分析测试仪器

差示扫描热仪, DS214 Polyma型,德国NETZSCH-Geratebau GmbH;程序控制恒温循环装置, PCC-7000型,日本EYELA Co., Ltd.;电子天平, BSA224S型,德国Sartorius Stedim Biotech Corporate;集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S型,上海予华仪器设备有限公司;马尔文纳米粒度及电位分析仪, Zetasizer Nano ZSP型,英国Malvern Panalytical

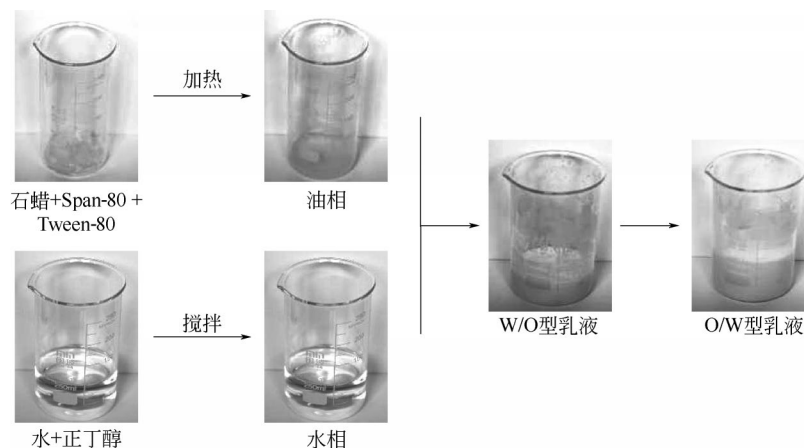


图2 石蜡相变乳液制备

Fig.2 Preparation of phase-change paraffin emulsion

Ltd。

#### 1.4 石蜡相变乳液的制备

本研究采用相转变法制备石蜡相变乳液。首先,将切片石蜡在 80℃ 的水浴中加热熔化,并加入适量的表面活性剂 Span-80 和 Tween-80,搅拌混合均匀制得油相;同时,在去离子水中加入适量的助表面活性剂正丁醇制得水相;然后保持 80℃ 水浴加热,以 800 r·min<sup>-1</sup> 的转速搅拌,将水相缓慢滴加到油相中;在滴加水相的过程中,首先形成乳白色 W/O 型乳液;当水相的加入量超过临界值后,乳液由 W/O 型转为 O/W 型;之后继续搅拌乳化 40 min,即可得到较为稳定的石蜡相变乳液。

本研究通过改变乳化剂在乳液中的质量分数(3.0%、5.0% 和 7.0%,其中 Span-80 / Tween-80 = 8/7),制备一系列不同粒径的石蜡相变乳液。在制得的石蜡相变乳液中,石蜡的含量为 10%,正丁醇的含量为 2%。

#### 1.5 石蜡相变乳液粒度分布的测量

石蜡相变乳液的粒度分布用纳米粒度及电位分析仪测定。测量时,先将石蜡相变乳液用去离子水稀释 1000 倍,然后在 25℃ 下测量其粒度的分布。

#### 1.6 DSC 法测量石蜡相变乳液的过冷度

用天平称取适量(9.5 mg±0.2 mg)的石蜡相变乳液,添加到 DSC 的专用铝坩埚中;坩埚密封之后,放在 DSC 样品池的试样座上,另取一空铝坩埚作为参比;通入氮气,待基线稳定后,从 10℃ 程序升温至 80℃;在 80℃ 保温 10 min,然后程序降温到 10℃。其中氮气流量为 20.0 ml·min<sup>-1</sup>,升/降温速率分别为 5、10、15 和 20 K·min<sup>-1</sup>。

#### 1.7 平衡态比容法测量石蜡相变微乳液过冷度

首先称取(10.6±0.2) g 石蜡相变乳液于毛细管膨

胀计的球形容器中,然后安装毛细管,并用硅油密封毛细管,以防止水分在实验过程中蒸发。用程序控制恒温循环装置(控温精度 0.03℃)对石蜡相变乳液进行加热/冷却,设定温度变化范围 20 ~ 70℃,间隔 0.5 ~ 2℃。本研究先进行降温实验,然后进行升温实验。石蜡相变乳液的温度由毛细管膨胀计底部的 K 型热电偶监测(测温精度 0.1℃,准确度为示数的±1%)。待设定温度达到并稳定至少 15 min 后,读取和记录毛细管膨胀计的示数,计算石蜡相变乳液的比容  $v$ (cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)。  $v$  的计算公式如下

$$v = \frac{V}{m} \quad (1)$$

其中,  $V$  是石蜡相变乳液的体积, cm<sup>3</sup>;  $m$  是石蜡相变乳液的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石蜡相变乳液的粒径分布

本研究通过改变乳化剂的加入量,制备了一系列石蜡相变乳液,并对其粒径分布进行了测量,结果如图 3 所示。从图中可以看出,石蜡相变乳液的粒径分布较集中,未发现明显的团聚现象。随着乳化剂含量的增加,石蜡相变乳液的粒度分布曲线逐渐向左移动,说明石蜡粒子逐渐变小。乳化剂含量分别为 3.0%、5.0% 和 7.0%(质量分数)的石蜡相变乳液的平均粒径分别为 330、217 和 147 nm, PDI 值分别为 0.188、0.234 和 0.187。

### 2.2 DSC 法测过冷度

纯石蜡的 DSC 曲线如图 4 所示。从图中可以看出,纯石蜡的 DSC 曲线在升温时出现两个吸热峰。其中, ~37℃ 的吸热峰对应固体石蜡的晶型由斜方晶

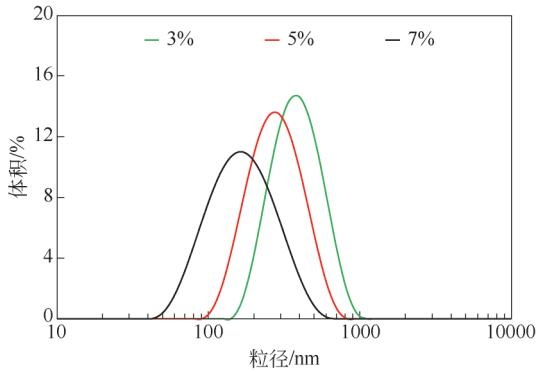


图3 石蜡相变乳液的粒径分布

Fig.3 Particle size distribution of paraffin emulsion

体转变为六方晶体,属于固-固相变<sup>[35]</sup>;而~56℃的吸热峰对应固体石蜡的六方晶体熔融,属于固-液相变<sup>[36]</sup>。与升温过程相对应,纯石蜡的DSC曲线在降温时出现两个放热峰。其中,~52℃的放热峰对应熔融石蜡结晶形成六方晶体,属于液-固相变;而~35℃的放热峰对应固体石蜡从六方晶体转变为斜方晶体,属于固-固相变。

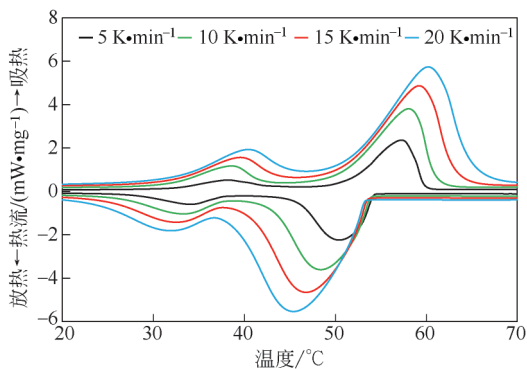


图4 纯石蜡的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of bulk paraffin

从图4还可以看出,升/降温速率对纯石蜡的相变温度有较显著影响:升温速率增加时,石蜡的DSC曲线向右移动,相变温度升高;而降温速率增加时,石蜡的DSC曲线向左移动,相变温度降低。若以峰

值温度作为相变温度,纯石蜡在不同升/降温速率下的相变温度如图5所示。从图中可以看出,纯石蜡的相变温度随着升/降温速率的增加而线性升高/降低。由线性回归曲线可外推出纯石蜡在平衡态,即升/降温速率为零时的相变温度。计算结果显示,纯石蜡的平衡态熔融温度为56.2℃,凝固温度为51.9℃,熔融温度与凝固温度接近,说明纯石蜡只存在微弱的过冷现象。

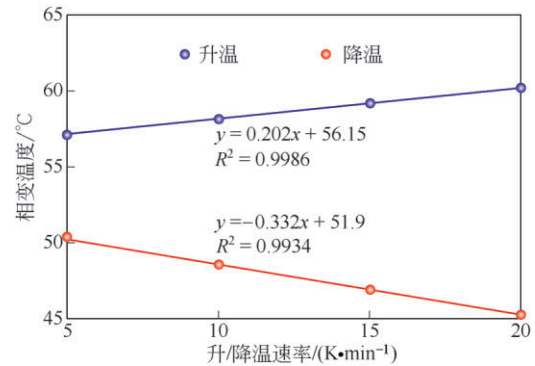


图5 纯石蜡的相变温度随升/降温速率的变化趋势

Fig.5 Correlation between phase transition temperature of bulk paraffin and heating/cooling rate

石蜡相变乳液的DSC曲线如图6所示。从图中可以看出,石蜡相变乳液在升温时的DSC曲线与纯石蜡的相似,也出现两个吸热峰,分别对应固体石蜡的晶型转变和熔融;但是石蜡相变乳液在降温时的DSC曲线与纯石蜡的截然不同,在~52℃并未出现熔融石蜡的结晶放热峰,而在~40℃才出现熔融石蜡的结晶放热峰,这说明石蜡相变乳液在降温时出现了明显的过冷现象。

同样,升/降温速率对石蜡相变乳液的相变温度有较显著影响:升温速率增加时,石蜡相变乳液的DSC曲线向右移动,相变温度升高;而降温速率增加时,石蜡相变乳液的DSC曲线向左移动,相变温度降低。本研究分别求出了石蜡相变乳液在不同升/

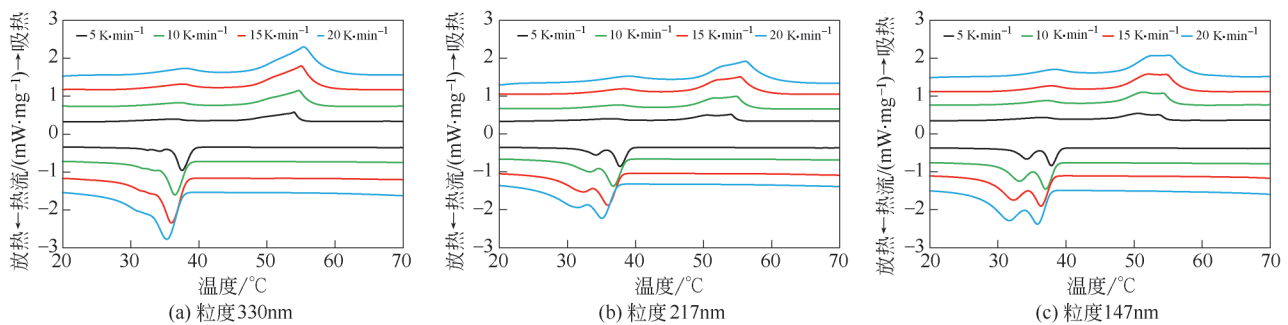


图6 不同粒度石蜡相变乳液的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of paraffin emulsions with different particle sizes

表 1 不同粒度的石蜡相变乳液的过冷度

Table 1 Degree of subcooling of paraffin emulsions with different particle sizes

平均粒径/nm	过冷度/°C				
	5 K·min <sup>-1</sup>	10 K·min <sup>-1</sup>	15 K·min <sup>-1</sup>	20 K·min <sup>-1</sup>	0 K·min <sup>-1</sup>
330	16.5	18.1	19.0	20.1	15.5
217	16.3	18.1	19.4	21.0	14.9
147	16.0	17.3	18.6	19.3	15.0

降温速率下的过冷度值,结果如表 1 所示。从表中可以看出,DSC 的升/降温速率越大,测得的石蜡相变乳液的过冷度越大。因此,用 DSC 直接测得的过冷度为表观过冷度,不是本征过冷度。

为了消除升/降温速率的影响,将不同升/降温速率下的过冷度线性外推至升/降温速率为零时的值,得石蜡相变乳液的本征过冷度,结果如表 1 所示。从表中可以看出,石蜡相变乳液的过冷度并不随着石蜡粒子粒径的减小而增大,平均过冷度为 15.1°C。Kraack 等<sup>[37]</sup>对正构烷烃均相成核机理进行了研究,结果表明过冷度只与正构烷烃碳原子数量有关。当正构烷烃的碳原子数在 15~30 之间时,过冷度约为 14.0°C 左右,与本研究测得的结果接近。

### 2.3 平衡态比容法测量石蜡相变乳液的过冷度

石蜡相变乳液在升/降温过程中的比容变化如图 7 所示。从图中可以看出,石蜡相变乳液在升/降温过程中比容变化曲线并未完全重合,这说明石蜡相变乳液在加热和冷却时的相转变过程并不对应。

为了进一步研究石蜡相变乳液在升/降过程中的体积变化,将其比容对温度求导,得到热膨胀率  $\alpha$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$$\alpha = \frac{dv}{dT} \quad (2)$$

其中,  $T$  是石蜡相变乳液的温度, °C。为了便于与 DSC 曲线对比,本研究定义体积膨胀为正,而体积收缩为负。不同粒径的石蜡相变乳液在升/降温过程中的热膨胀率如图 8 所示。从图中可以看出,石蜡相变乳液的热膨胀率曲线与 DSC 曲线十分相似。在升温时,热膨胀率曲线出现两个峰, ~36°C 的膨胀峰对应固体石蜡的晶型由斜方晶体转变为六方晶体,而 ~52°C 的膨胀峰对应固体石蜡的六方晶体熔融。在降温时,石蜡相变乳液在 ~52°C 未出现体积突变,说明其中的石蜡并未结晶凝固。当温度逐渐降低到 ~39°C,石蜡相变乳液的热膨胀率曲线出现一个明显的收缩峰,对应熔融石蜡结晶形成六方晶体。当温度进一步降低时,固体石蜡从六方晶体转变为斜方晶体,石蜡相变乳液的热膨胀率曲线出现

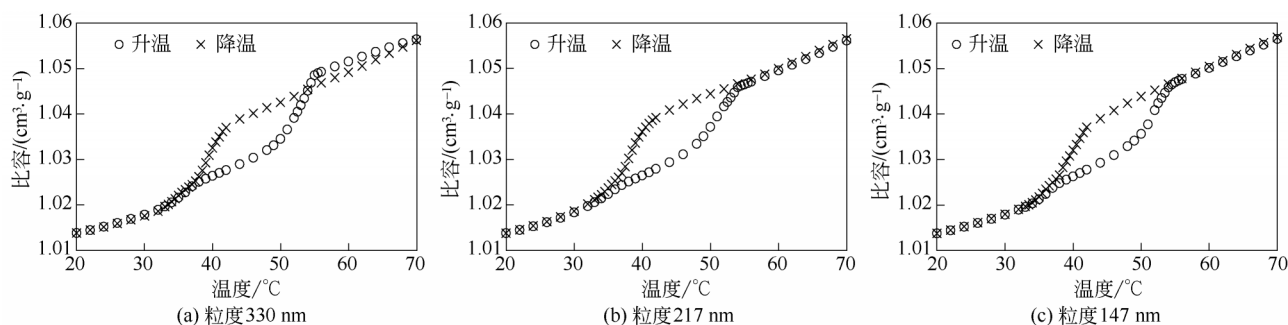


图 7 石蜡相变乳液的比容随温度的变化曲线

Fig.7 Volumetric evolution of paraffin emulsion during heating/cooling

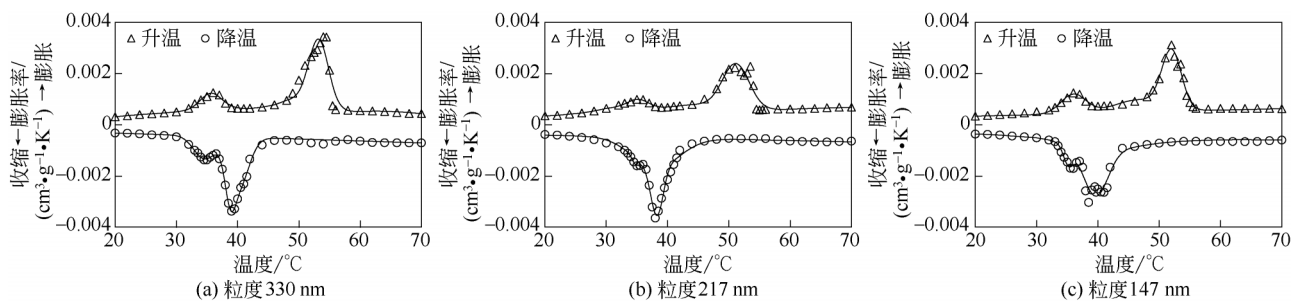


图 8 不同粒径石蜡相变乳液的热膨胀率曲线

Fig.8 Thermal expansion of paraffin emulsion with different particle sizes

另一个微弱的收缩峰。

从图8可以看出,石蜡相变乳液的热膨胀率曲线与DSC曲线具有良好的对应关系。当石蜡发生相变时,石蜡相变乳液的DSC会出现吸热/放热峰,同时其热膨胀率曲线会出现对应的体积膨胀/收缩峰。因此,可以测量石蜡相变乳液的比容,然后计算其热膨胀率,用以研究石蜡相变乳液的相变过程。石蜡乳液的热膨胀率在发生相变时出现极大值,对应温度即为相变温度。该温度是平衡态温度,与升/降温速率无关。由升/降温过程中的相变温度计算得到的过冷度亦与升/降温速率无关,为本征过冷度。若以峰值温度为相变温度,从图8可分别计算出三种石蜡相变乳液的过冷度值。计算结果显示,粒度为330、217和147 nm的石蜡相变乳液的过冷度分别为14.1、12.8和12.3℃,平均值为13.1℃,与DSC方法中采用线性外推法得到的过冷度接近。

平衡态比容法是一种测量石蜡相变乳液相变温度的新方法。该方法不受升/降温速率的影响,测量结果与DSC方法接近。同时,该方法还从体积变化的角度阐述了石蜡相变乳液在相变时的机理,为其工业应用提供了理论指导。

### 3 结 论

(1) 石蜡相变乳液的过冷度并不随着石蜡粒子粒度的减小而增大,约为13.1℃。

(2) 用DSC测量石蜡相变乳液的过冷度受升/降温速率的影响显著,升/降温速率越大,测得的过冷度越高。

(3) 用平衡态比容法可测量石蜡相变乳液的过冷度,测量结果与DSC方法中采用线性外推法得到的过冷度接近,且不受升/降温速率的影响。

### 参考文献

- [1] Yagi J, Akiyama T. Storage of thermal energy for effective use of waste heat from industries[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, **48**(1): 793-804.
- [2] 王剑锋. 相变储热研究进展(1):相变材料特性与储热系统优化[J]. *新能源*, 2000, (3): 31-35.  
Wang J F. Advances in phase change heat storage (1): Characteristics of phase change materials and optimization of heat storage system[J]. *New Energy*, 2000, (3): 31-35.
- [3] Li Q M, Tan X G, Wang H, et al. Advances and trends of energy storage technology in microgrid[J]. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2013, **44**(1): 179-191.
- [4] 韩亚芳,张汪林,鲁进利. 相变微胶囊功能材料制备及应用基础研究[J]. *化工新型材料*, 2014, (6): 229-230.  
Han Y F, Zhang W L, Lu J L. Research on preparation and application of microencapsulated phase change materials[J]. *New Chemical Materials*, 2014, (6): 229-230.
- [5] 郭艳芹. 膨胀石墨基复合相变储热材料的制备及其在建筑节能中的应用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2010.  
Guo Y Q. Study on preparation of graphite based composite phase change materials and application in building energy conservation [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [6] Sanusi O, Warzoha R, Fleischer A S. Energy storage and solidification of paraffin phase change material embedded with graphite nanofibers[J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2011, **54**(19/20): 4429-4436.
- [7] Sari A, Karaipekli A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, **27**(8): 1271-1277.
- [8] 刘永霞,于才渊. 微胶囊技术的应用及其发展[J]. *中国粉体技术*, 2003, **9**(3): 36-40.  
Liu Y X, Yu C Y. Application and recent progress of microencapsulation technology[J]. *China Powder Science and Technology*, 2003, **9**(3): 36-40.
- [9] 田云,卢向阳,何小解,等. 微胶囊制备技术及其应用研究[J]. *科学技术与工程*, 2005, **5**(1): 44-47.  
Tian Y, Lu X Y, He X J, et al. Preparation technology and application of microcapsules[J]. *Science Technology and Engineering*, 2005, **5**(1): 44-47.
- [10] Bjerknæs K, Braenden J U, Smistad G, et al. Evaluation of different formulation studies on air-filled polymeric microcapsules by multivariate analysis[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2003, **257**(1/2): 1-14.
- [11] Namwong S, Noppalit S, Okubo M, et al. Latent heat enhancement of paraffin wax in poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) microcapsule[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing*, 2015, **54**(8): 779-785.
- [12] 李晓燕,李月明,赵乔乔,等. 相变微胶囊悬浮液的研究进展[J]. *材料导报*, 2015, **29**(5): 57-61.  
Li X Y, Li Y M, Zhao Q Q, et al. Progress in research of phase change microencapsulated suspension[J]. *Materials Review*, 2015, **29**(5): 57-61.
- [13] Tyagi V V, Kaushik S C, Tyagi S K, et al. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: a review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**(2): 1373-1391.
- [14] 孙凯,张步宁,晏凤梅,等. 石蜡微胶囊型相变储能材料制备及表征[J]. *化工进展*, 2011, **30**(12): 2676-2678.  
Sun K, Zhang B N, Yan F M, et al. Preparation and characterization of microcapsule with paraffin phase change materials for energy storage[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, **30**(12): 2676-2678.
- [15] 揣成智,程远. 石蜡微胶囊的制备与应用[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2011, **32**(2): 179-182.  
Chuai C Z, Cheng Y. Synthesis and application of microencapsulated paraffin[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2011, **32**(2): 179-182.
- [16] 宋健. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.

- Song J. Microencapsulation Technology and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [17] Abolghasemi M, Keshavarz A, Mehrabian M A. Heat transfer enhancement of a thermal storage unit consisting of a phase change material and nano-particles[J]. Journal of Renewable & Sustainable Energy, 2012, **4**(4): 303–317.
- [18] Kapsalis V, Karamanis D. Solar thermal energy storage and heat pumps with phase change materials[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, **99**: 1212–1224.
- [19] Kenisarin M, Mahkamov K. Passive thermal control in residential buildings using phase change materials[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, **55**: 371–398.
- [20] Nomura T, Okinaka N, Akiyama T. Waste heat transportation system, using phase change material (PCM) from steelworks to chemical plant[J]. Resources Conservation & Recycling, 2010, **54** (11): 1000–1006.
- [21] Wu Q, Zhao D, Jiao X, et al. Preparation, properties, and supercooling prevention of phase change material *n*-octadecane microcapsules with peppermint fragrance scent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, **54**(33): 8130–8136.
- [22] Huang L, Günther E, Doetsch C, et al. Subcooling in PCM emulsions(1): Experimental[J]. Thermochemica Acta, 2010, **509**(1/2): 93–99.
- [23] 黎宇坤, 马素德, 唐国翌. 对一种新型相变微乳液的物理性质及稳定性的研究[J]. 功能材料, 2010, **41**(10): 1813–1815.
- Li Y K, Ma S D, Tang G Y. Research on physical properties and stability of phase change microemulsion[J]. Journal of Functional Materials, 2010, **41**(10): 1813–1815.
- [24] Zhang X X, Fan Y F, Tao X M, et al. Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated *n*-alkanes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **281**(2): 299–306.
- [25] Zhang S, Niu J L. Experimental investigation of effects of supercooling on microencapsulated phase-change material (MPCM) slurry thermal storage capacities[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, **94**(6): 1038–1048.
- [26] Jiang T, Liu M, Peng F, et al. Melting behavior, isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon[J]. Polymer Engineering & Science, 2009, **49**(7): 1366–1374.
- [27] 谢鹏. 相变蓄热式太阳能低温地板辐射采暖的设计及性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- Xie P. Design and performance study of phase change regenerative solar low temperature floor radiant heating[D]. Nanchang: Nanchang University, 2008.
- [28] Lindfors L, Forssén S, Westergren J, et al. Nucleation and crystal growth in supersaturated solutions of a model drug[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2012, **325**(2): 404–413.
- [29] Xie B, Liu G, Jiang S, et al. Crystallization behaviors of *n*-octadecane in confined space: crossover of rotator phase from transient to metastable induced by surface freezing[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, **112**(42): 13310–13315.
- [30] Wedd M W, Price C J, York P, et al. The role of particle characterization in industrial crystallization[J]. Analytical Proceedings, 1993, **30**(2): 56–62.
- [31] Günther E, Schmid T, Mehling H, et al. Subcooling in hexadecane emulsions[J]. International Journal of Refrigeration, 2010, **33**(8): 1605–1611.
- [32] Kaneko N, Horie T, Ueno S, et al. Impurity effects on crystallization rates of *n*-hexadecane in oil-in-water emulsions [J]. Journal of Crystal Growth 1999, **197**(1/2): 263–270.
- [33] Royon L, Guiffant G. Heat transfer in paraffin oil/water emulsion involving supercooling phenomenon[J]. Energy Conversion & Management, 2001, **42**(18): 2155–61.
- [34] Kouksou T, Arid A, Jamil A, et al. Thermal behavior of building material containing microencapsulated PCM[J]. Thermochemica Acta, 2012, **550**: 42–47.
- [35] Cooper S, Cook O, Loines N. Crystallization in microemulsions: a generic route to thermodynamic control and the estimation of critical nucleus size[J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 2012, **31**(3): 335–346.
- [36] Günther E, Schmid T, Mehling H, et al. Subcooling in hexadecane emulsions[J]. International Journal of Refrigeration, 2010, **33**(8): 1605–1611.
- [37] Kraack H, Deutsch M, Sirota E B. *n*-Alkane homogeneous nucleation: crossover to polymer behavior[J]. Macromolecules, 2000, **33**(16): 6174–6184.