

文章编号: 1008-9357(2021)04-0336-16

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20210113001

功能高分子在相变蓄热材料中的应用研究进展

肖昌仁, 朱胜天, 张国庆, 杨晓青

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 相变蓄热材料(PCM)可以通过相变吸收/释放大热量而保持温度恒定不变, 广泛应用于建筑节能、余热回收、冷链运输、太阳能-热能转换/储存和电池热管理等领域。然而, 固-液 PCM 蓄热饱和后往往面临泄漏/形貌坍塌等稳定性问题。精细化设计/合成高吸附性功能高分子材料作为骨架包覆/封装 PCM, 或者将相变分子束缚在功能高分子骨架上获得可蓄热的相变功能高分子, 是在兼顾储热密度条件下解决 PCM 稳定性问题的有效途径。本文以功能高分子材料为主题, 围绕固-液 PCM 的功能高分子骨架、固-固相变功能高分子及其应用等 3 方面, 综述了功能高分子在 PCM 中的应用研究进展, 为 PCM 相关功能高分子材料的设计、制备提供一定的借鉴和参考。

关键词: 相变蓄热材料; 功能高分子; 复合材料

中图分类号: O63

文献标志码: A

Application Research Progress of Functional Polymers in Phase Change Thermal Storage Materials

XIAO Changren, ZHU Shengtian, ZHANG Guoqing, YANG Xiaoqing

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Phase change thermal storage materials (PCMs) can store/release a large amount of heat through phase transition while keeping the temperature within a constant range, so they are widely used in building energy conservation, waste heat recovery, cold-chain transportation, solar-thermal energy conversion/storage, battery thermal management, and other fields. However, conventional solid-liquid PCMs confront severe problems of leakage and shape collapse after the saturation of heat storage. The most promising ways to solve these stability problems of PCMs while guaranteeing adequate thermal storage density are to elaborately design/synthesize high adsorptive functional polymer materials as the skeletons to encapsulate PCMs or constrain phase change molecules into polymer backbones to obtain phase-changeable functional polymers. This review summarizes the application research progress of functional polymers in PCMs, taking functional polymer materials as the theme and focusing on the three aspects of functional polymer frameworks of solid-liquid PCMs, solid-solid phase change functional polymers, and their application. This article is expected to provide significant references to the design and preparation of PCM-related functional polymer materials.

Key words: phase change material; functional polymer; composite material

收稿日期: 2020-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(21875046); 广东省自然科学基金(2019A1515011525)

作者简介: 肖昌仁(1994—), 博士生, 主要研究方向为相变材料电池热管理技术。E-mail: Xiaochangren@mail2.gdut.edu.cn

通信联系人: 杨晓青, E-mail: Yangxiaoping@mail.gdut.edu.cn

引用格式: 肖昌仁, 朱胜天, 张国庆, 等. 功能高分子在相变蓄热材料中的应用研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2021, 34(4): 336-351.

Citation: XIAO Changren, ZHU Shengtian, ZHANG Guoqing, *et al.* Application Research Progress of Functional Polymers in Phase Change Thermal Storage Materials [J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(4): 336-351.

相变蓄热材料(PCM)可以通过相变吸收/释放大热量,而保持温度恒定不变,广泛应用于建筑节能^[1]、余热回收^[2]、冷链运输^[3]、太阳能-热能转换/储存^[4]和电池热管理^[5]等领域。PCM可分为有机和无机两大类:无机PCM包括结晶水合盐、熔盐和金属,往往熔点高、过冷度大、有腐蚀性且容易发生相分离^[6];有机PCM以脂肪烃、脂肪醇/羧酸和聚乙二醇(PEG)为代表,具有无毒、稳定、廉价以及过冷度小、储热密度大、相变温度连续可调等优点而被广泛研究并实现工业化应用^[7]。然而,通过固-液相变蓄热的有机PCM吸热饱和后往往面临泄漏/形貌坍塌等稳定性问题^[8,9]。为了提高PCM的热稳定性,目前的研究工作主要包括3大类:

(1)将吸热液化的相变组分芯材包裹在微胶囊中限制其泄漏、流动,囊壁材料的种类包括有机高分子壁材^[10]、无机壁材^[11,12]、有机-无机复合壁材^[13,14]。

(2)在相变组分中物理共混定型/吸附载体赋予其成型稳定性并大幅度限制PCM的流动,载体包括通用工程高分子载体^[9,15]、定制设计/合成的高吸附性功能高分子载体(包括可蓄热相变功能高分子)^[16,17]、无机多孔吸附载体^[18-24]。

(3)利用化学改性方法将相变分子功能高分子化,主要包括将相变分子接枝于刚性高分子主链上^[25,26]、通过聚合反应获得具有相变侧链的梳状高分子^[10,27]、通过聚合反应制备相变软段(烷氧基)+定型硬段的主链型相变功能高分子^[28,29]。这些高分子的刚性主链(或定型硬段)及其与相变功能侧链(或相变软段)的化学键合作用可以分别有效保证其成型稳定性及防止泄漏。

相比较在微/纳尺度为相变组分构筑微胶囊囊壁,在宏观尺度物理共混定型/吸附载体的方法工艺简单,适用于规模化生产。在众多PCM载体中,无机多孔吸附载体来源广泛、价格低廉,在PCM中搅拌/共混无机载体的方法可以显著提高其稳定性,因此添加无机载体的方法成为近年来的研究热点。石墨烯气凝胶^[18]/二氧化硅气凝胶^[19]、膨胀石墨^[20]、高岭土^[21]、泡沫金属^[22]、膨胀珍珠岩^[30]、膨润土^[31]、硅藻土^[32]等无机多孔载体均被用于PCM的吸附/封装。然而,添加无机材料的剂量,与复合PCM(CPCM)的稳定性成正相关,与其储热密度成逆相关。无机多孔材料多数密度大、吸附能力弱,以无机多孔材料封装PCM提高热稳定性的方法无疑以牺牲CPCM的相变潜热为代价^[19,22,23]。

相较于无机多孔材料,高分子材料密度小、定型能力强,依靠搅拌/共混高分子的PCM改性策略,可以更好地兼顾材料的储热密度和热稳定性。低密度聚乙烯^[33]、高密度聚乙烯^[34]、聚苯乙烯^[35]、聚(乙烯-醋酸乙烯酯)^[36]、聚乙烯醇^[37]、烯烃嵌段共聚物^[38]等通用工程高分子材料均被作为吸附/定型高分子支撑骨架添加进入PCM中。然而,通用工程高分子的加入不能阻止在重复蓄热/放热过程中相分离现象的发生,导致相变组分的泄漏。对于高分子支撑骨架分子结构的精细化设计/合成,是实现高蓄热密度/高形态稳定性的关键。

功能高分子材料的种类丰富,对功能高分子支撑骨架的分子结构进行精细化设计/合成,提高高分子材料对于PCM的吸附率,进一步降低载体添加量,亦或设计/合成可相变的高分子支撑骨架提高相变潜热,仍具有广阔的空间。例如,潘勤敏团队^[39]设计合成了聚降冰片烯梳状高分子,添加石蜡(PA)后潜热可达到168.5 J/g而无泄漏现象;张海良团队^[17]制备了烷氧基尾链的聚(4'-烷氧基联苯-4-己氧基)甲基丙烯酸酯类液晶功能高分子骨架(P_{6biC_m})。在PA中添加 P_{6biC_m} 后获得的CPCM可以耐受142℃高温而不发生泄漏和形貌坍塌,相变潜热达到187.3 J/g。唐炳涛团队^[40]合成了一种潜热为98.4 J/g的可相变功能高分子支撑骨架,在最多添加74%(质量分数)PA后达到210.6 J/g的相变潜热,同时在100℃下保持形态稳定以及抗泄漏性能。该材料的储热密度超越了绝大多数文献报道值,可以媲美商用纯PA/PEG。

另一方面,相较于添加吸附/封装功能高分子支撑骨架的PCM,利用化学改性方法将相变分子功能高分子化,所得的固-固相变功能高分子具有更卓越的热稳定性:该类PCM依靠化学键合作用限制了相变组分在高温下的自由移动。当温度低于高分子主链的熔化温度时,该相变功能高分子保持结构/形态稳定,无泄漏现象发生。本课题组^[41]设计并制备了一种具有3D交联主链与脂肪烃基侧链的相变功能高分子,该材料在250℃工况下无泄漏、变形或者形态坍塌。200 h冷-热循环(30~70℃)测试结束后测试样品的质量变化小于0.1%。极佳的热稳定性为该材料在新能源汽车电池热管理领域的应用提供了可能。

将功能高分子引入PCM中,可以在兼顾储热密度的同时,大幅度提高其稳定性。该领域作为一个新兴的研究领域,近年来已成为相变蓄热领域的研究热点。为此,本文以功能高分子材料为主题,围绕固-液相变材料的功能高分子支撑骨架和固-固相变功能高分子的设计合成及其应用,综述了功能高分子在PCM的应用研究进展。本文有望为PCM相关功能高分子材料的设计、制备提供一定的借鉴和参考。

1 固-液相变材料的功能高分子支撑骨架

1.1 不可相变的功能高分子支撑骨架

低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚苯乙烯、聚(乙烯-醋酸乙烯酯)、聚乙烯醇、烯烃嵌段共聚物等通用工程高分子材料均可作为吸附/定型高分子支撑骨架添加进入 PCM 中, 所得 CPCPM 的抗泄漏/稳定性提升显著^[42]。然而, 未经表面修饰的通用工程高分子对于 PCM 的吸附能力有限, 只能通过提高添加量来增强 PCM 的稳定性, 提升空间有限, 且会大幅度降低其蓄热密度。为进一步提高功能高分子支撑骨架对 PCM 的吸附性能, 对高分子支撑骨架的分子结构进行精细化设计/合成是必然的策略。为此, 本部分综述了 PCM 高吸附性功能高分子支撑骨架的设计/合成研究进展。

苏州大学潘勤敏团队^[39]将梳状聚降冰片烯和十八烷基胺改性的石墨烯作为支撑材料加入 PA 中, 获得了形态稳定性优异的新型 CPCPM (图 1)。烷基化改性的石墨烯不易聚集, 赋予了 CPCPM 极佳的形态稳定性; 梳状聚降冰片烯为 CPCPM 提供了优异的柔韧性以及强度。他们制备的 CPCPM 相变温度约为 55 °C, 潜热为 144.6~168.5 J/g, 且在高于相变温度的环境中无明显相变组分泄漏, PA 被牢牢“束缚”在梳状聚降冰片烯和烷基化石墨烯构筑的交联网络中。

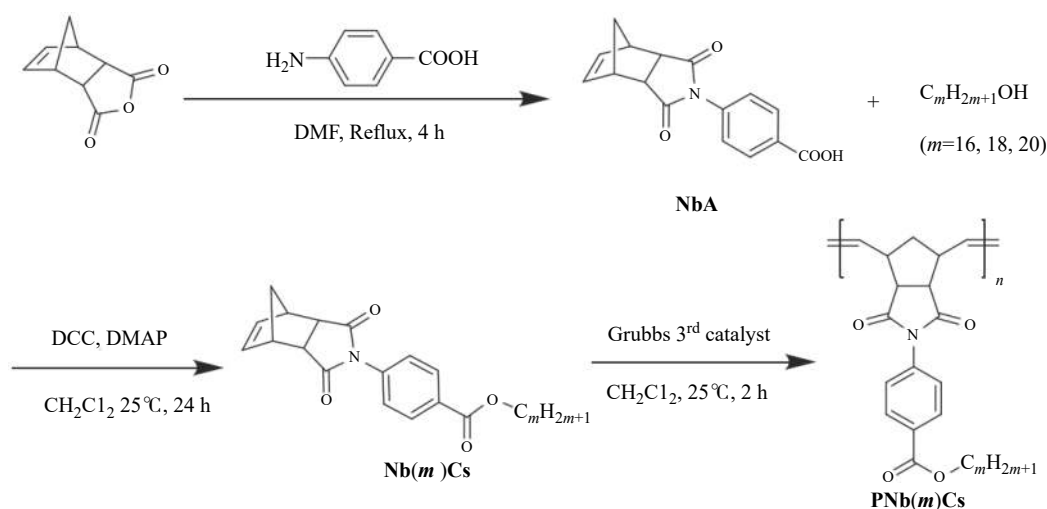


图 1 梳状聚降冰片烯及其对应单体的合成机理^[39]

Fig. 1 Synthetic procedures of polynorbornenes and the corresponding monomers^[39]

大连理工大学唐炳涛团队^[43]报道了一种形态稳定性优越的聚丙烯酸/二氧化硅半互穿网络功能高分子骨架(图 2)。该骨架由溶胶-凝胶和原位聚合反应同时进行而获得, 所获骨架与 PEG 复合后得到了相变潜热为 172.9 J/g、在 355 °C 形态稳定的 CPCPM。迄今为止, 针对 PCM 开发的功能高分子骨架往往生物相容性差, 影响其在生物医药等特定领域的潜在应用。针对该问题, 唐炳涛团队^[44]开发了一种基于海藻酸钠的生物兼容功能高分子骨架, 该材料利用 Ca^{2+} 与海藻酸钠(SA)中羧基的配位/交联作用, 将 PEG 原位负载在 Ca^{2+} 与 SA 构筑的交联网络中, 获得了负载率/形态稳定俱佳的高分子骨架。该骨架的 PEG 负载率可达 93%, 因此相变潜热达到了 156.8 J/g; 此外, 在高于 CPCPM 相变温度的测试工况下, 无明显泄漏或者相分离。

湘潭大学张海良团队^[16]成功开发了一系列基于 4, 4'-二胺基二苯基甲烷的凝胶有机分子(LMOG)作为 PCM 的支撑材料(G_m), 并将该分子与 PA 复合获得了一类新型形态稳定的 CPCPM(图 3)。研究结果表明 G_m 的最低添加质量分数仅需 0.5%, 即可赋予 CPCPM 极佳的形态稳定/抗泄漏性能, 又可使凝胶-溶胶转变温度大幅度提升至 150 °C 以上。该支撑材料含量的大幅度降低使得所获 CPCPM 的储热密度大幅度提升。 $w(G_{18})=18\%$ 的 G_{18}/PA 熔融焓(ΔH_m)高达 188.4 J/g, 结晶焓(ΔH_f)高达 183.5 J/g, 支撑材料的加入对于 PA 相变 ΔH_m 和 ΔH_f 牺牲率仅为 0.47% 和 0.48%。

张海良团队^[17]在成功开发 LMOG 支撑骨架的基础上, 进一步开发了基于侧链液晶高分子的高效 PA 功能高分子支撑骨架(图 4)。该项研究合成了一系列烷氧基尾链的聚(4'-烷氧基联苯-4-己氧基)甲基丙烯酸酯

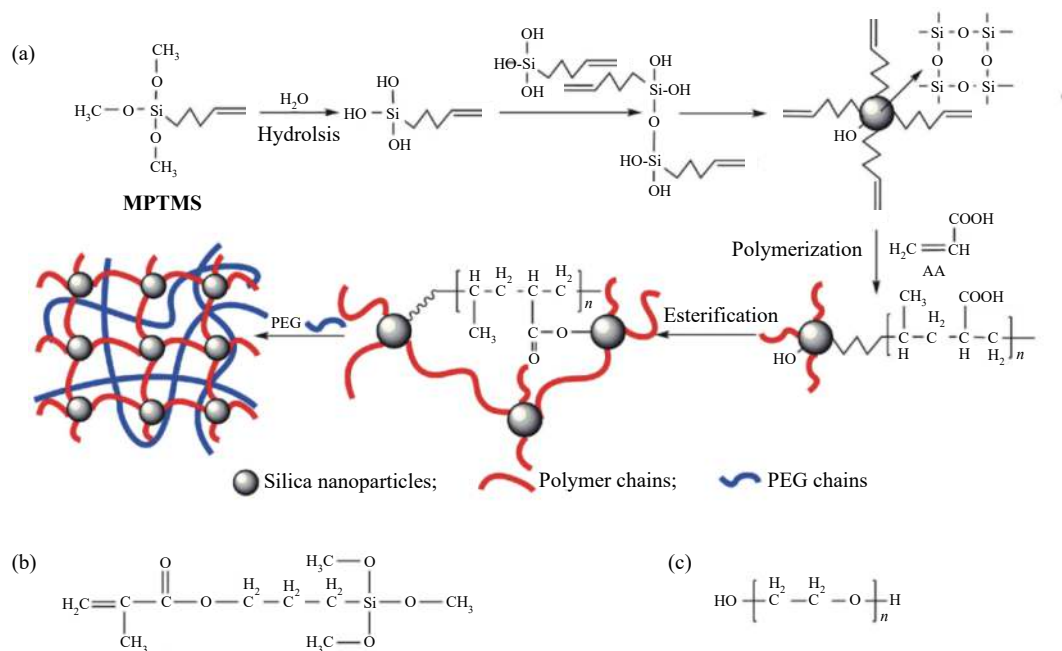


图2 (a)聚丙烯酸/二氧化硅半互穿网络功能高分子支撑骨架合成机理示意图; (b)MPTMS 和(c)PEG 的化学结构式^[43]

Fig. 2 (a) Synthetic route of polyacrylic acid/SiO₂ semi-interlacing functional polymer skeleton; Structural formula of (b) MPTMS and (c) PEG^[43]

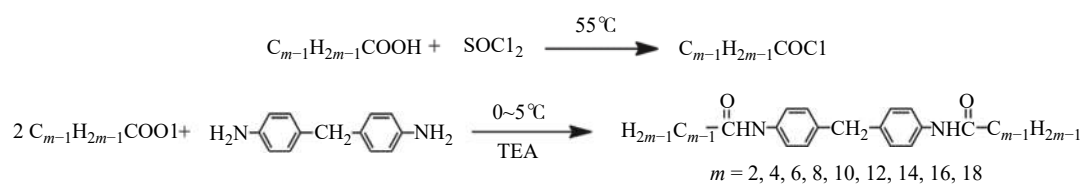


图3 G_m 水凝胶的合成机理示意图^[16]

Fig. 3 Synthetic route of G_m gelators^[16]

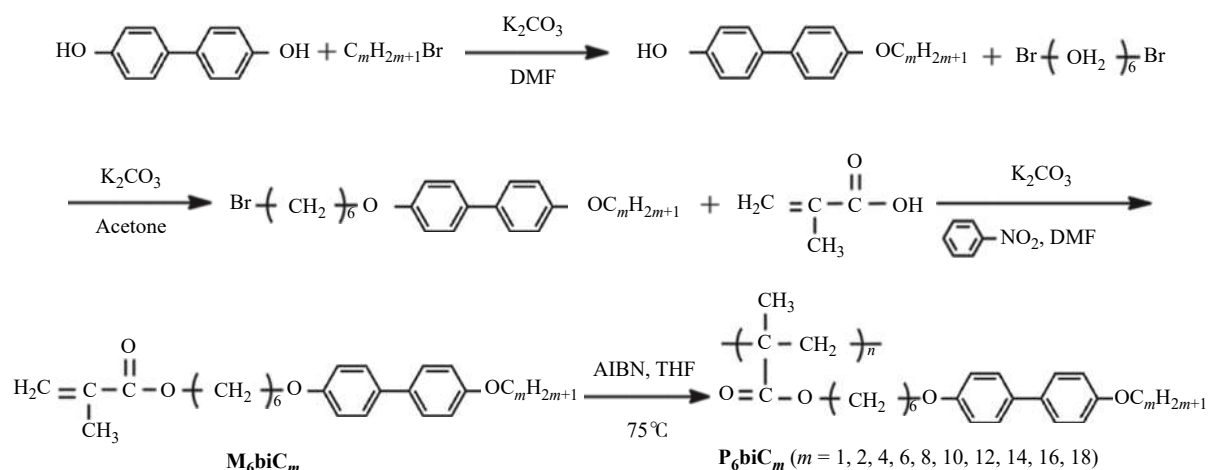


图4 M₆biC_m 单体和对应 P₆biC_m 聚合物的合成机理示意图^[17]

Fig. 4 Synthetic route of M₆biC_m and their corresponding P₆biC_m polymers^[17]

(P₆biC_m)。研究发现 P₆biC_m 的质量分数低至 4% 即可保持良好的形态稳定性,而且凝胶-溶胶转变温度大幅度提高至 142 °C。该材料极佳的形态稳定性/抗泄露性可以归因于 P₆biC_m 自组装所形成的 3D 交联超分子网络,相变液化后 PA 被牢牢束缚在交联网络中缓解泄露现象发生。由于 P₆biC_m 极低的添加量使该 CPCPM 具有极高的相变潜热 ($\Delta H_m=187.3 \text{ J/g}$, $\Delta H_f=188.4 \text{ J/g}$), 功能高分子支撑材料的加入对于 PA 相变 ΔH_m 牺牲率仅为

1.05%。

P_6biC_m 作为有柔性间隔基的侧链型液晶聚合物,刚性较弱且合成往往较为复杂。为此,张海良团队^[45]通过自由基聚合的方法合成了一系列具有不同烷氧基尾链的无柔性间隔基侧链型液晶功能高分子支撑骨架($PMbiC_m$)。相比于 P_6biC_m 载体基质,无柔性间隔基的 $PMbiC_m$ 合成工艺简单且刚性更强,物理交联网络结构强度更高。基于 $PMbiC_m$ 的 CPCM 更加稳定,热稳定性更高。

通过在 PCM 中添加功能高分子支撑骨架的方法,可以显著抑制相变组分的流失、提升其形态稳定性,然而这些方法仍然存在缺陷,如制备工艺复杂、封装能力较差和热导率较低等。为此,中国矿业大学饶中浩研究团队^[35]通过微纳多孔超交联聚苯乙烯包裹/封装石蜡获得了形态稳定的 CPCM(图 5):该方法依据 Friedel-Crafts 反应原理,利用路易斯酸 $FeCl_3$ 催化聚苯乙烯在石蜡中的原位交联,交联反应和包覆反应同时进行,获得了超高包覆率,在包覆剂含量极低的条件下所得 CPCM 具备极高的潜热、极佳的抗泄漏和形态稳定性。此外,该研究通过碱洗的方法巧妙地将 $FeCl_3$ 转化为导热纳米粒子 Fe_3O_4 ,含有不同剂量 Fe_3O_4 的 CPCM 导热系数也因此大幅度增加(增幅 17%~55%)。

另一方面,受天然珊瑚启发,饶中浩团队^[46]通过将芳香基网络聚合物编织在泡沫铜上的方法,成功开发了一种鸟巢形貌的功能高分子支撑骨架。该支撑骨架具有高达 $1079.1\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 $55.37\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的导热系数。极大的比表面积赋予了该支撑骨架 62.1% 的石蜡包覆率以及极佳的循环稳定性,300 次冷/热循环

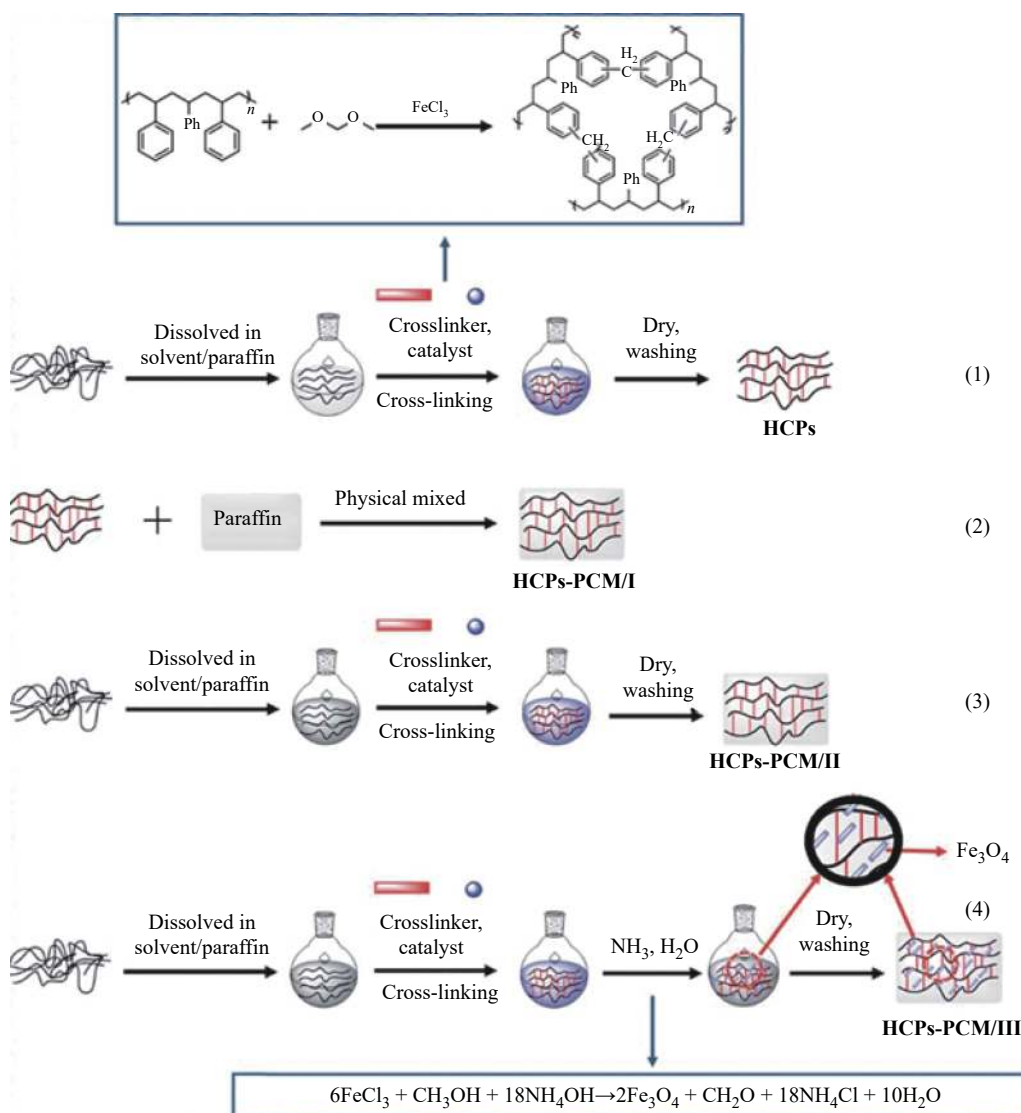


图 5 超交联聚苯乙烯封装石蜡 CPCM 的制备流程图^[35]

Fig. 5 Synthetic route of the CPCM based on hyper-crosslinked polystyrene encapsulated paraffin^[35]

后该材料的相变潜热保持稳定并且无明显衰减现象发生。

1.2 可相变的功能高分子支撑骨架

功能高分子支撑骨架的加入可以显著缓解相变组分的泄漏,然而该策略仍以牺牲 PCM 的潜热为代价。为此,许多研究者也尝试开发可相变的功能高分子支撑骨架,以解决这一问题。

北京化工大学张军营团队^[47]利用巯基-烯点击反应将十八硫醇接枝到 4-4'-二烯丙基双酚 A 型环氧树脂上获得了带脂肪烃基侧链的支撑骨架(EP_{D18-X})。 EP_{D18-X} 与 PA 的相容性良好,随后用简易的一锅法将 EP_{D18-X} 与 PA 复合制备了一系列环氧/PA 复合材料(EP_{Pa-X} , 图 6)。得益于环氧树脂 3D 交联网络的封装机制以及 PA 与 EP_{D18-X} 烷基侧链的强分子间相互作用,该材料可以在封装 PA($w=50\%$)的条件下保持极好的形态稳定性以及优异的热稳定性($180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下非常稳定且不会分解),且无明显泄漏现象。PA 的加入极大地提升了 EP_{D18-X} 体系的相变潜热,最佳配比条件下相变潜热可达 152.6 J/g 。此外,PA 的异相成核作用可以促进 EP_{D18-X} 环氧高分子骨架的结晶,随着 PA 含量的提高, EP_{Pa-X} 过冷度可以从 $13.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低至 $10.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

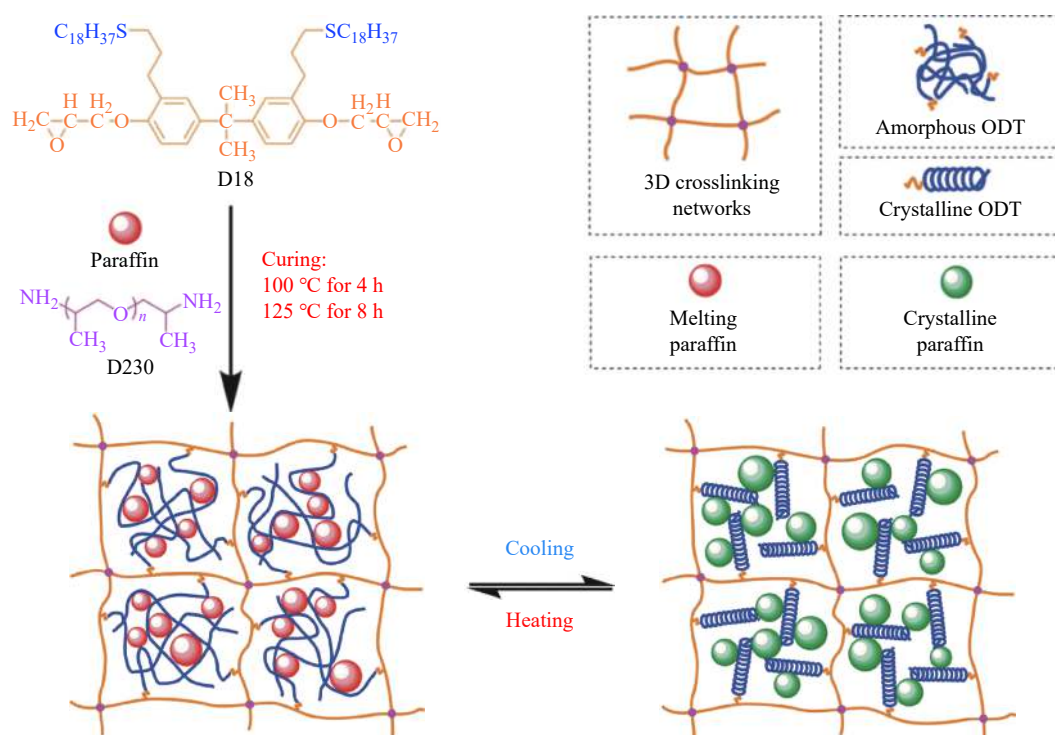


图 6 EP_{Pa-X} 型 PCM 的制备及其相变行为^[47]

Fig. 6 Preparation of EP_{Pa-X} PCM and its phase change behavior^[47]

大连理工大学唐炳涛团队^[48]基于诱导偶极作用力开发了一类梳状相变功能高分子支撑骨架(图 7)。PEG 链段依靠偶极-偶极相互作用紧密交织在梳状支撑骨架上,获得了相容性及热稳定性极佳的复合材料,在相变蓄热过程中未观察到相分离现象。该材料具有极高的相变潜热($168.9\sim 200.3\text{ J/g}$)和可调控的相变温度区间,相变温度/潜热均可以通过调节 PEG 的含量和分子量来调控。

此外,唐炳涛团队^[49]还合成了一种潜热为 98.4 J/g 的相变功能高分子支撑骨架,该支撑骨架由三苯基甲烷三异氰酸酯和聚乙二醇聚合而成(图 8),其热固性的 3D 交联结构赋予了该支撑骨架极佳的耐热性和形态稳定性。该热稳定性骨架吸附不同熔点的 PEG 后获得了潜热极高、相变温度可调、形态稳定的 CPCM,其相变温度为 $45.3\sim 61.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,潜热为 $169\sim 195\text{ J/g}$,高于绝大部分基于 PEG 的 CPCM 的潜热($68\sim 132\text{ J/g}$)。该交联骨架对 PA 同样具有良好的包封性能,唐炳涛团队^[40]证实该高分子当 $w(\text{PA})=74\%$ 时相变潜热达到 210.6 J/g ,蓄热密度超越了绝大多数文献报道值,媲美纯 PA/PEG,且能同时在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持形态稳定以及抗泄漏性能。

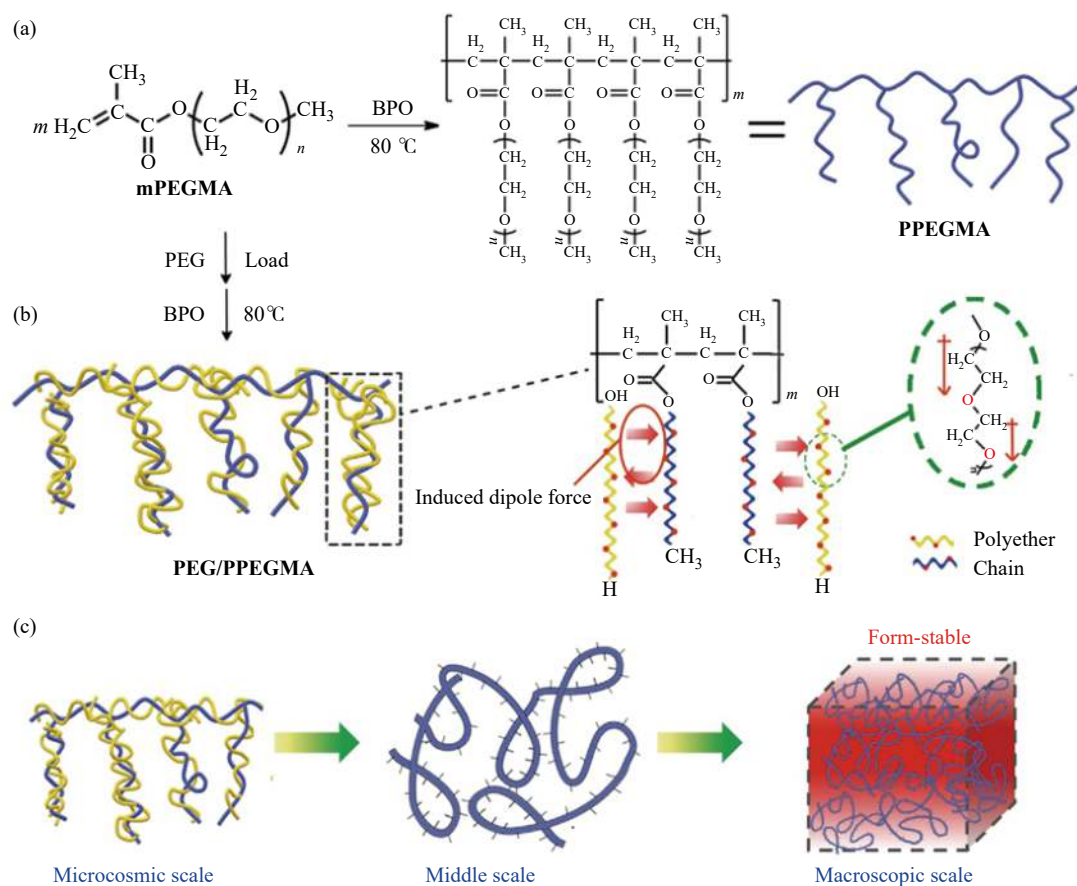


图7 (a)PPEGMA 和 PEG/PPEGMA 的合成路线;(b)PEG 与 PPEGMA 的相容性和诱导偶极力示意图;(c)宏观形状稳定性示意图^[48]

Fig. 7 (a) Synthesis route of PPEGMA and PEG/PPEGMA; (b) Schematic illustration showing the compatibility and induced dipole force between PEG and PPEGMA; (c) Schematic diagram of macroscopically shape-stability^[48]

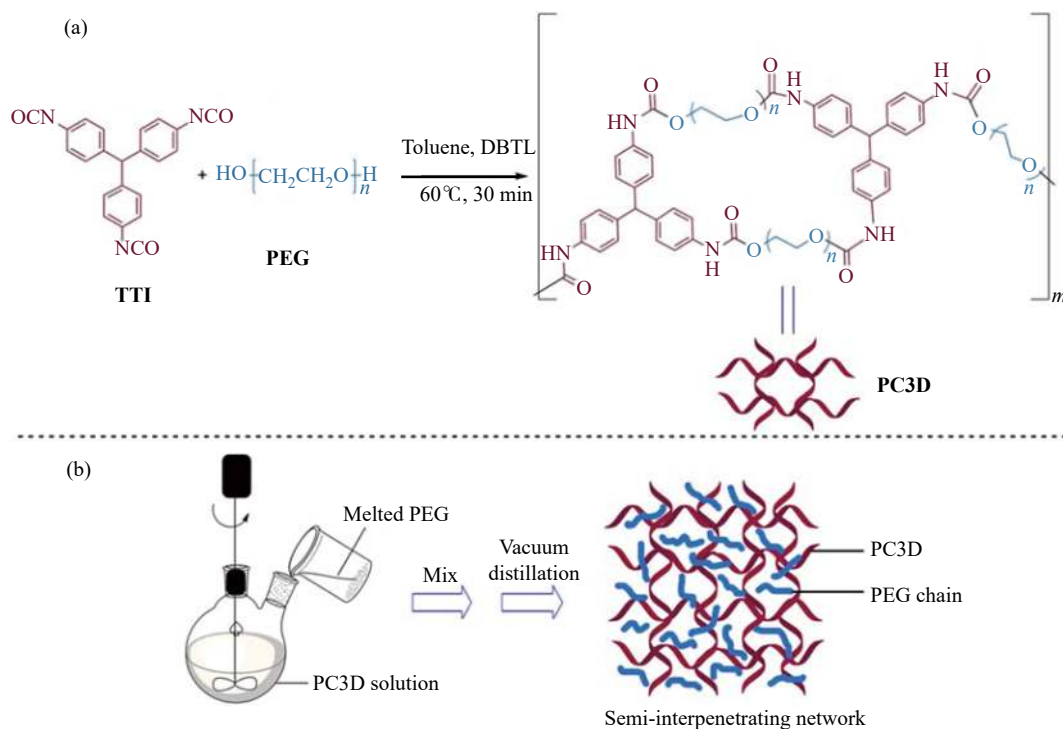


图8 PEG/PC3D 复合材料的合成路线示意图^[49]

Fig. 8 Synthetic route of PEG/PC3D composite^[49]

2 固-固相变功能高分子材料

2.1 聚乙二醇基固-固相变功能高分子

湘潭大学刘朋生团队^[28, 50]通过将软段 PEG 与硬段 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1, 4-丁二醇反应获得了新型聚氨酯基相变功能高分子(PUPCM, 图 9)。该 PUPCM 具备良好的储热能力、合适的相变温度以及极佳的热稳定性。研究表明 PUPCM 在蓄热相变过程中由结晶相转变为非晶相。PUPCM 的相变实质是 PEG 软段的结晶-无定形相转变, 该转变赋予了 PUPCM 储热能力。硬段对材料的相变潜热没有贡献, 且限制了 PEG 软段在高温下的自由移动, 使整个体系不发生宏观流动而呈现出固相状态。

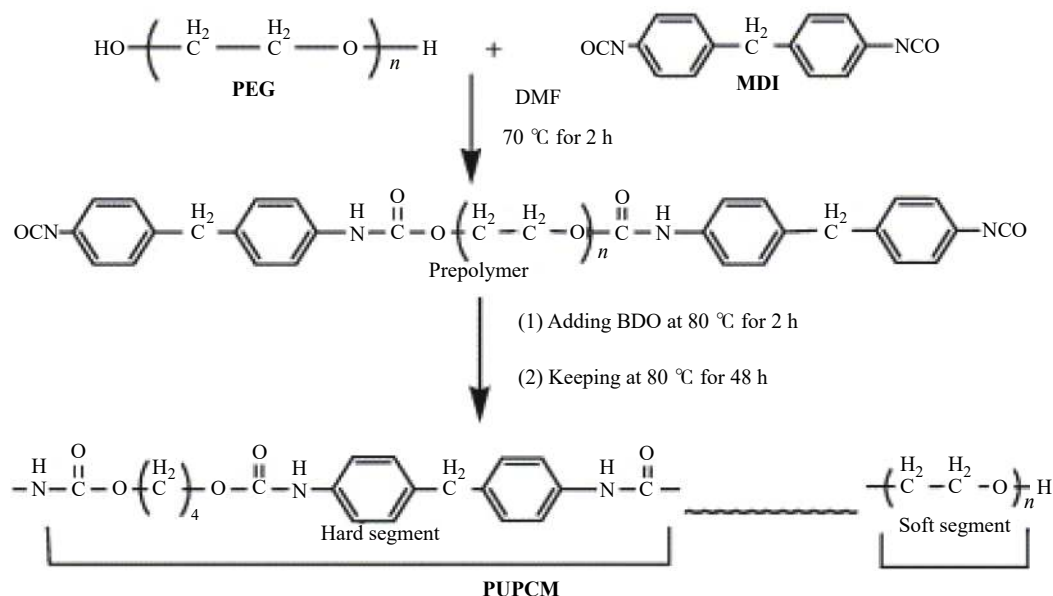


图 9 PUPCM 的制备流程示意图^[28]

Fig. 9 Synthetic procedures of PUPCM^[28]

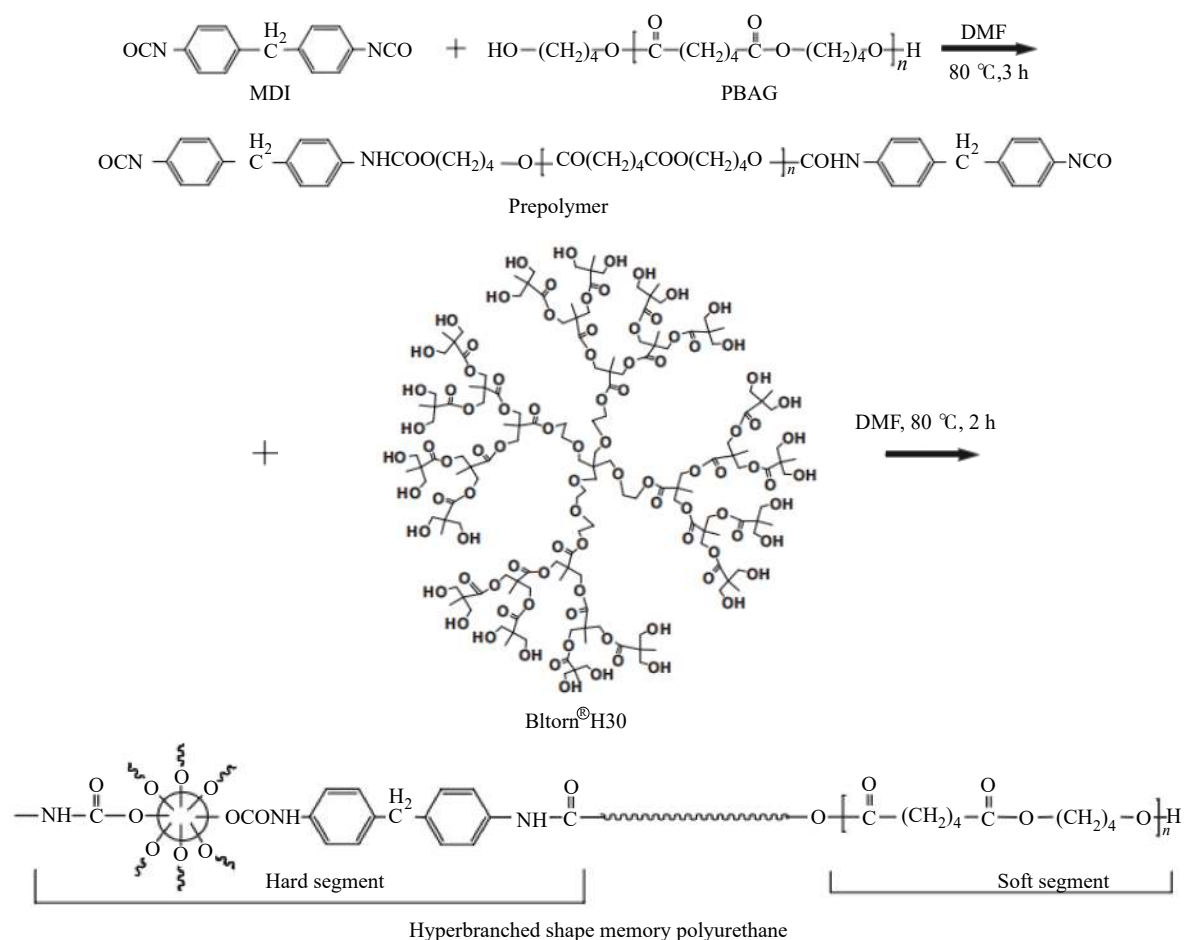
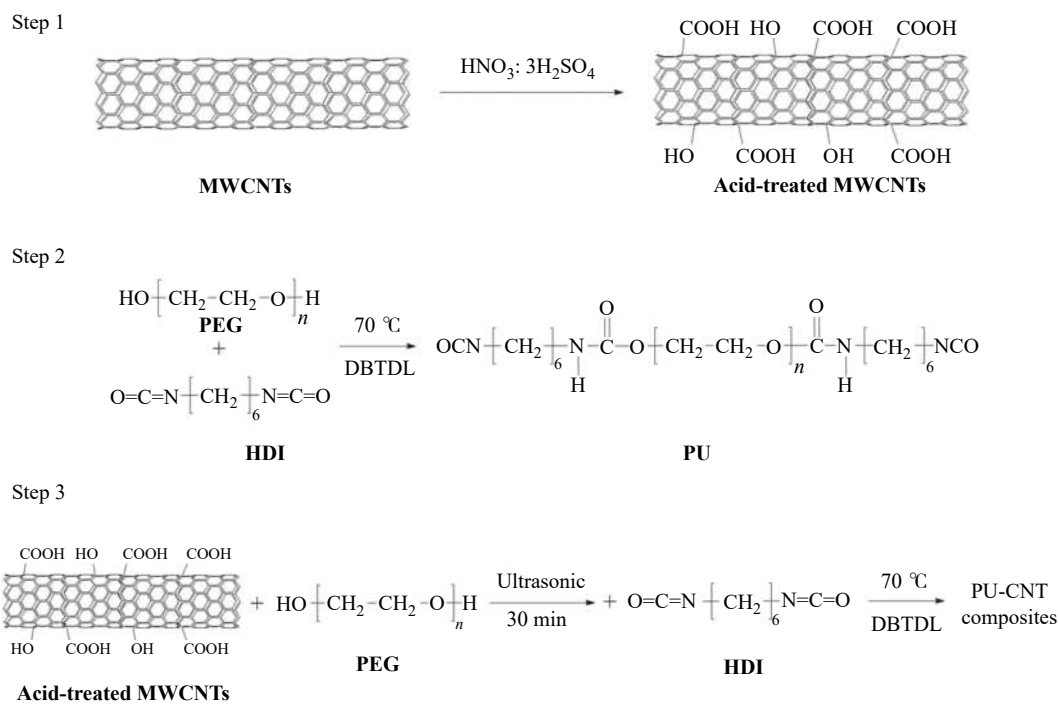
为了寻找一种性能更优异的 PUPCM, 刘朋生团队^[29]进一步利用超支化聚酯多元醇替代 1, 4'-丁二醇制备出具有超支化聚氨酯结构的固-固相变功能高分子(HB-PUPCM, 图 10)。HB-PUPCM 储热性能优异, 相变潜热大; 储热和放热过程完全可逆, 经历多次储/放热循环后, 热性能几乎恒定。该材料具有较大的发展前途和使用价值。

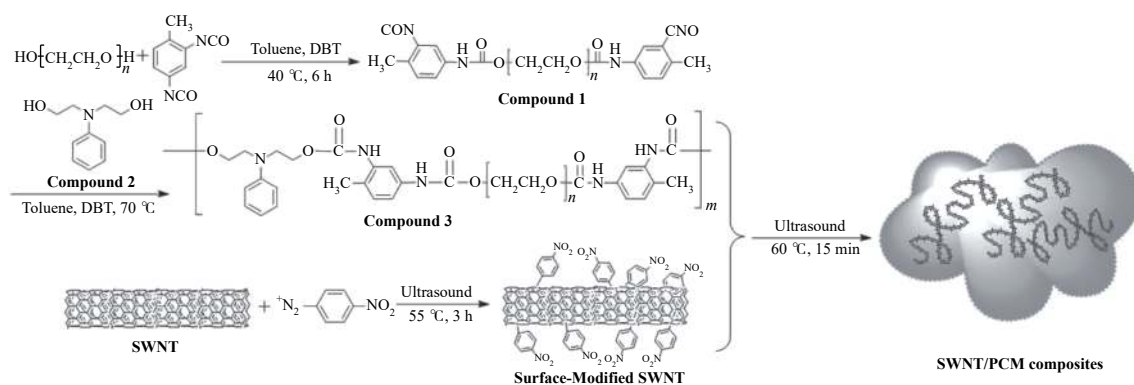
北京大学邹如强团队^[51]报道了一种高强度、可弯折的聚氨酯基柔性相变功能高分子。该材料通过 PEG 与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)反应, 随后与羧/羟基改性多壁碳纳米管的接枝反应制备获得(图 11)。该材料的储热密度与柔性可以通过改变 PEG 的分子量进行调控。研究指出 PEG3000 可以最大限度地兼顾储热密度和材料柔性, 所得材料的相变温度为 39 °C, 相变潜热为 78.0 J/g, 耐受的最大应力可达 13 MPa, 最大应变可达 15%。

大连理工大学唐炳涛团队^[4]通过 PEG10000 和甲苯-2, 4-二异氰酸酯聚合, 并用 *N, N*-二羟基苯胺进行扩链反应得到一类相变功能高分子(图 12), 所得材料的相变潜热为 100.3 J/g, 相变温度为 51.7 °C。随后, 该团队^[40, 49]利用 PEG10000 和三苯基甲烷三异氰酸酯反应, 获得了 3D 交联的相变功能高分子, 其相变潜热为 98.4 J/g, 相变温度为 62.3 °C。相较于改进前的合成方案, 改进后该材料具备 3D 交联分子结构, 因此热稳定性和形态稳定性得到了提升。此外, 该反应可通过一步法完成, 无需扩链反应, 简易、便捷。为了进一步开发基于 PEG 相变功能高分子的潜能, 该团队^[48]利用自由基聚合的方法合成了聚(甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯), 其相变温度为 52.5 °C。得益于该材料与 PEG 类似的分子结构以及晶体结构, 其相变潜热进一步提高至 134.9 J/g。

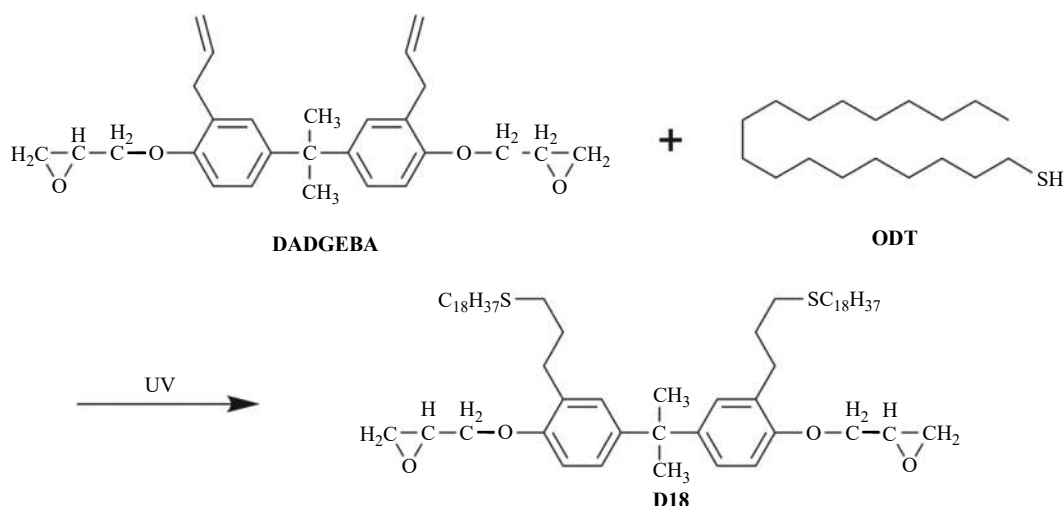
2.2 脂肪烃基固-固相变功能高分子

北京化工大学张军营团队^[52]通过巯基-烯点击反应将十八硫醇接枝到 4-4'-二烯丙基双酚 A 型环氧树脂

图 10 HB-PUPCM 的制备流程示意图^[29]Fig. 10 Synthetic route of HB-PUPCM^[29]图 11 柔性 PU/CNT 的制备流程示意图^[51]Fig. 11 Synthetic route of flexible PU/CNT^[51]

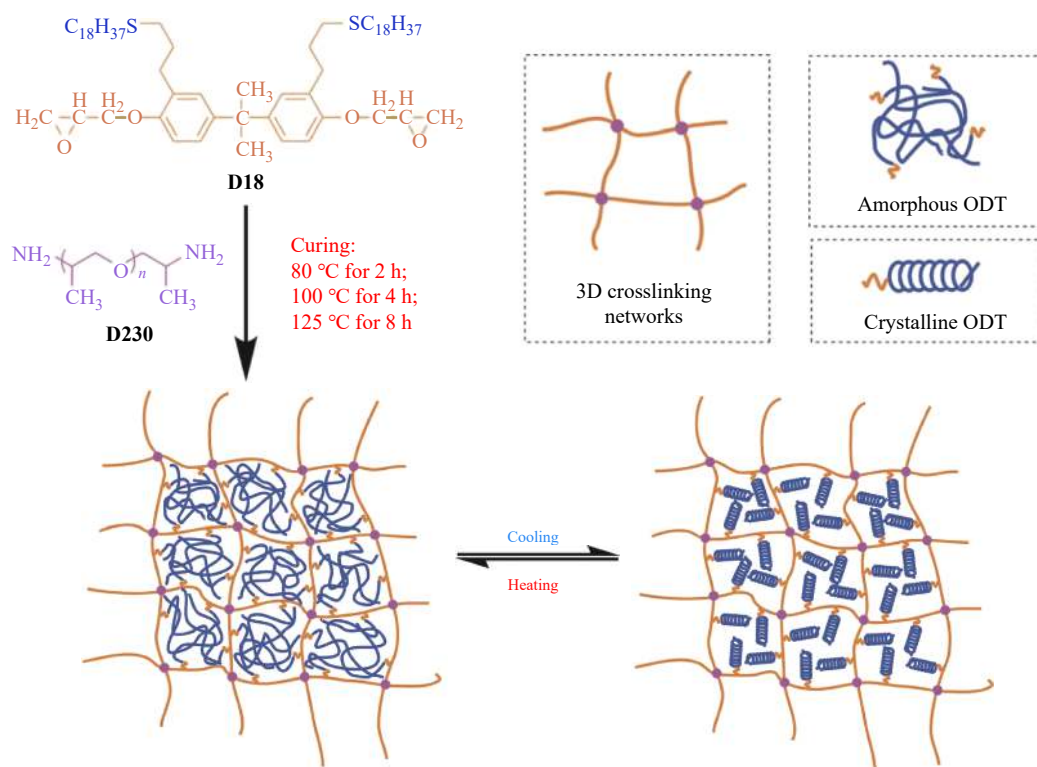
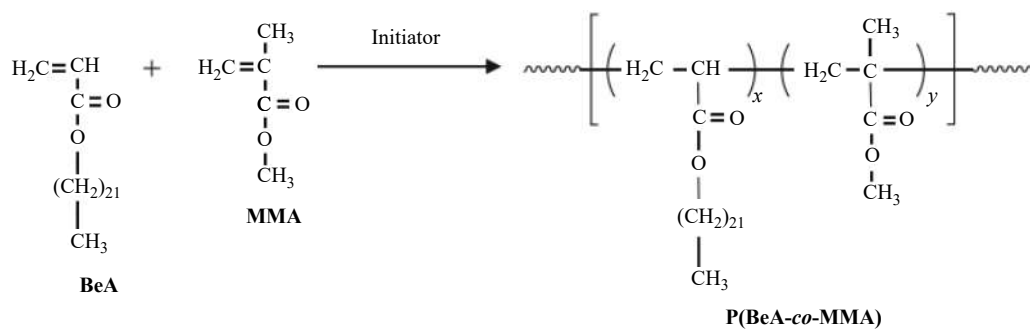
图 12 SWNT/PCM 的制备流程图^[4]Fig. 12 Synthetic route of SWNT/PCM^[4]

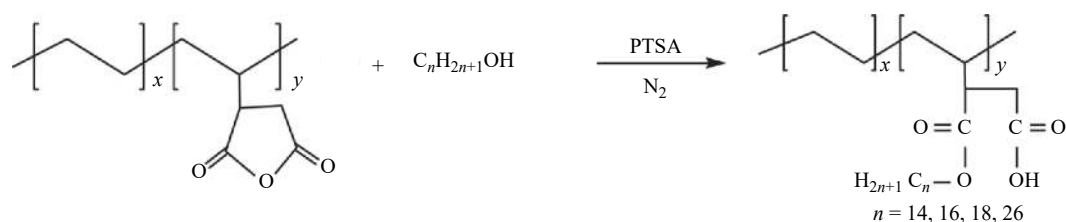
(DADGEBA)的双键上得到了含有可结晶烷基侧链的环氧树脂(D18, 图 13), 随后将 D18 与双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)、聚醚胺 D230 共混固化后获得了基于环氧树脂的新型相变功能高分子(EPD18-X), 填补了环氧树脂基 PCM 的空白(图 14)。得益于环氧树脂 3D 交联网络对于接枝烷基相变侧链的锁定作用, EPD18-X 表现出极佳的热稳定性和形态稳定性, 在 250 °C 以下材料不会发生热分解。此外, 随着反应体系中 D18 含量的增加, EPD18-X 的相变潜热从 14.8 J/g 逐步提高到 70.5 J/g, 玻璃化转变温度(T_g)从 87.9 °C 降低至 36 °C, 拉伸强度、拉伸模量、硬度等力学性能同步降低。

图 13 DADGEBA 和 ODT 的硫醇-烯点击化学反应示意图^[52]Fig. 13 Thiol-ene click reaction mechanism illustration of DADGEBA and ODT^[52]

朱美芳团队^[10]通过自由基聚合法合成了丙烯酸二十二酯和甲基丙烯酸甲酯共聚物微胶囊(P(Be-co-MMA), 图 15)。在聚合物主链壳层的保护下, 作为核心的结晶侧链在蓄热相变发生后不易流失或者泄漏。该材料的相变温度区间为 48~62 °C, 在最佳原料配比下该材料的潜热可达到 105.1 J/g, 5% 失重温度为 315 °C, 可以满足高分子加工的温度需求。该团队^[27]还通过自由基共聚反应开发了聚(丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯-丙烯腈)共聚物。该梳状相变功能高分子表现出优越的储热能力以及热稳定性, 相变潜热可达 106.7 J/g。模拟蓄热测试结果表明该材料可以将温度维持于 22~31 °C 长达 25 min, 100 次蓄/放热测试结束后其相变潜热保持恒定。此外, 该材料可以溶解在二甲基亚砷中, 具备应用于智能控温纤维的发展潜力。

石海峰团队^[25]通过将脂肪醇接枝于聚(乙烯-马来酸酐)共聚骨架的方法获得了一系列形态稳定的新型相变功能高分子(EMA-g-C_nH_{2n+1}OH, 图 16)。该系列 PCM 的相变温度范围为 36.4~67.1 °C, 潜热为 125.7~146.2 J/g, 该 PCM 的热物性随侧链的变化而变化。此外, 该材料经受 300 次吸热/放热循环测试之后, 仍然保持极佳的可靠性和形态稳定性。在模拟热量储存/释放测试中, 该材料储热以及释热时间分别为 205 s

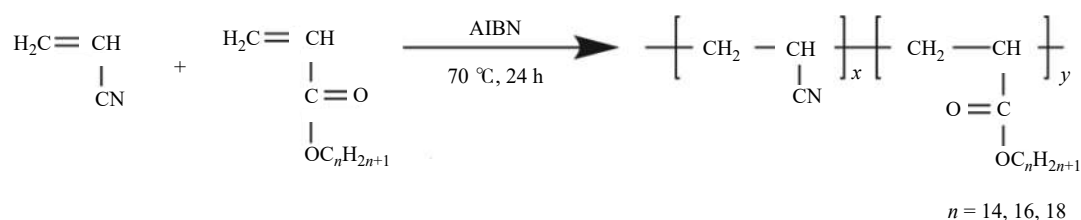
图 14 交联 EPD18-100 相变功能高分子的制备及其相变行为^[52]Fig. 14 Preparation of crosslinking EPD18-100 phase changeable functional polymer and its phase change behavior^[52]图 15 P(BeA-co-MMA)的合成流程图及其相变机理示意图^[10]Fig. 15 Synthetic procedures of P(BeA-co-MMA) and its phase change mechanism illustrations^[10]

图 16 EMA-g-C_nH_{2n+1}OH 合成示意图^[25]Fig. 16 Synthetic routes of EMA-g-C_nH_{2n+1}OH^[25]

和 49 s, 在 300 °C 以下的相变储热领域具有应用潜力。

作为一种 2D 框架材料, 氧化石墨烯也被广泛用作支撑材料用于制备形态稳定的 CPCPM。然而, 由于弱物理吸附作用, 氧化石墨烯和 PCM 的界面相容性较差, 在多次循环过程中往往发生相沉积/分离现象。此外, 微纳孔的存在, 往往导致 PCM 结晶受限, 限制了储热效率和热性能之间的平衡。氧化石墨烯的表面烷基化改性可以缓解上述问题。表面烷基化改性的氧化石墨烯和 PCM 的界面相容性极佳, 可以有效改善循环过程中发生的相分离以及 PCM 结晶受限问题。为此, 石海峰团队^[53] 通过将氧化石墨烯浸渍于十八烷基胺的方法获得了烷基化改性的氧化石墨烯, 并在合成 EMA-g-C_nH_{2n+1}OH 的基础上, 进一步添加烷基化改性石墨烯, 获得了形态稳定性及抗泄漏性能更好的 CPCPM(简称 EMC@GO-C18), 其在 160 °C 无泄漏, 经 500 次冷/热循环测试后无储热密度损失。含有/未有 PCM 组分的纤维之间的最大温差为 -15 °C, 在 70 °C 环境温度的热缓冲时间为 375 s。

作为改进, 该团队^[26] 将脂肪醇接枝于更耐热的聚(苯乙烯-马来酸酐)骨架上获得了更稳定的梳状相变功能高分子(SMAC18), 并将该储热功能高分子与石墨烯纳米片复合(SMAC18/GO)进一步增强其抗泄漏/耐高温性能。在远高于 SMAC 相变温度的 160 °C, SMAC18 仍然形态稳定。此外, SMAC18/GO 样品的稳定性随 GO 含量的增加而增加, 表明 GO 纳米片具有良好的热障效应。500 次热循环后该材料的储热密度未出现衰减。该研究团队^[54] 还报道了一系列聚(丙烯腈-丙烯酸烷基酯)相变功能高分子(PANA_n, *n* 代指丙烯酸烷基酯中烷基的 C 原子数, *n*=14, 16, 18, 图 17)。当 *n* 从 14 逐步增加至 18 时, 相变温度从 26.4 °C 增加至 51.4 °C, 相变潜热从 29.3 J/g 增加至 71.2 J/g。丙烯腈链段的支撑或包覆作用赋予了材料优异的耐热性和循环稳定性, 100 次冷/热循环后相变潜热无明显衰减。该材料最高可以耐受 250 °C 而无泄漏或形貌坍塌。

图 17 PANA_n 合成示意图^[27]Fig. 17 Synthetic routes of PANA_n^[27]

3 应用

基于高吸附性功能高分子的 CPCPM 以及相变功能高分子具备优异的热/形态稳定性以及极佳的储热密度, 这些特性拓宽了 PCM 的应用场景。为此, 本部分对基于功能高分子的 PCM 的创新性应用场景进行综述。

太阳能的间歇性导致 PCM 的持续性工作受到挑战, 除了光/热转换功能外, 额外的磁或电/热转换模式对于 PCM 的持续性工作极为重要。为此, 北京大学邹如强团队^[55] 通过将碳纳米管(CNT)引入相变功能高分子中, 制备了一类同时具备高效光/热转换以及电/热转换功能的形态稳定的柔性 CPCPM, 光/热转换以及电/热转换效率最高可达 94%, 为所有太阳能转换/储存 CPCPM 中的最高值。此外, 由于 CNT 阵列的高度有序排列, 该 CPCPM 的轴向热导率达到了 2.4 W/(m·K), 相变潜热为 132 J/g, 比肩固-液 PCM 的储能密度。

单壁碳纳米管(SWCNT)的高深宽比以及强管间范德华力相互作用, 使 SWCNT 在有机/无机溶剂中的溶

解性能较差。为此,大连理工大学唐炳涛团队^[4]利用4-硝基苯重氮阳离子对SWCNT进行表面硝基苯基改性,将表面修饰后的SWCNT均匀混合入固-固相变功能高分子中,获得了新型SWCNT/PCM复合材料(图18)。SWCNT捕获光子并转换为热能的同时可以有效提高CPCM的导热系数,该材料展现出优异的太阳能利用效率。相比较利用显热储存太阳能的热水系统(能量储存效率 $\eta < 0.6$),SWCNT/PCM具有更高的能量储存效率($\eta > 0.84$)以及更高的储热密度。相比传统的PCM,该CPCM具备捕获光子 and 高效转换可见光为热能的能力。

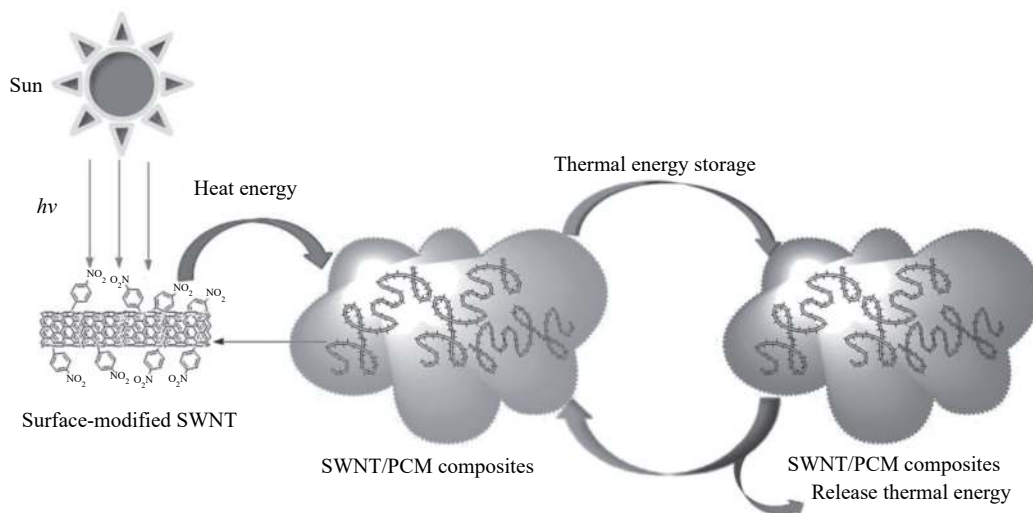


图18 SWCNT/PCM复合材料的光-热转换/存储示意图^[4]

Fig. 18 Photo-thermal conversion/storage schematic illustration of SWCNT/PCM^[4]

北京科技大学王戈等^[56]利用简便的模板合成策略开发出一种新型碳纳米管束组装成的柔性多级孔海绵基定型CPCM,实现了对过敏性鼻炎的高效热疗。其中,海绵载体的多级孔保证了PCM的高效固载,CPCM的高相变潜热和低热导率保证了长时间的热疗效果,此外,外层纯碳纳米管海绵还可以通过净化摄入鼻腔的空气进一步优化热疗效果。

本课题组^[57]围绕动力电池控温/均温用PCM相变后易泄漏/变形、易坍塌等问题开展了系列研究,将聚乙烯引入PA/石墨中大幅度提高该材料的力学性能的同时减少PA的析出,在此基础上进一步添加纳米二氧化硅^[20],缓解PCM电池模组的体积膨胀,减小PCM模块与电池之间的接触热阻。在开发新型热管理用PCM方面,本课题组^[41]设计并制备了一种具有3D交联主链且含脂肪烃基侧链的相变功能高分子,该材料在吸收热能相变过程中发生固-固相转变,在250℃下无泄漏/变形或者形态坍塌现象。将该材料与大容量动力电池组装成PCM电池模组,并在极度苛刻的大倍率充/放电工况下测试其控温和均温性能,结果表明该电池模组的最高温度与最大温差可以分别控制在45.3℃和3.1℃内,远低于动力电池的预警温度/温差。

4 结论与展望

基于功能高分子的PCM在储热密度以及稳定性方面均取得了重要进展。高吸附性功能高分子支撑骨架的添加量低至4%(质量分数)即可保持良好的形态稳定性,包覆骨架对于PCM相变潜热牺牲率仅仅为1.05%;可相变功能高分子作为支撑骨架可以显著降低其对于PCM储热密度的衰减,在最多添加74%PA后保持优异的抗泄漏性能,相变潜热达到210.6 J/g;固-固相变功能高分子,耐热温度最高可达到250℃而无泄漏、变形或者形态坍塌。基于功能高分子的PCM为高能量密度、高稳定性、低成本储热/热管理器件的开发提供了新的机遇。

功能高分子在PCM的应用中所面临的机遇和挑战来自以下几个方面:

- (1) 对于相变功能高分子,限制相变分子自由流动的硬段分子结构对于其热物理性质的影响规律尚不明晰。
- (2) 对于相变功能高分子的研究主要集中于聚乙二醇基和脂肪烃基两类,其他结构的相变功能高分子依然匮乏。

(3)相变功能高分子热稳定性优越,原料价格低廉并初步实现了千克级制备,该材料在进一步提升蓄热密度的前提下具备工业化前景;对基于高吸附性功能高分子支撑骨架的CPCM,其储热密度以及稳定性已经接近商业化要求,然而该功能高分子骨架的合成以及制备往往需要复杂的工序,成本较高,工业化落地推广仍然需要付出一定的努力。

(4)相变功能高分子以及基于功能高分子支撑骨架的CPCM,均面临机械强度低、加工性能差等问题,亟需创新性的解决思路。

参考文献:

- [1] 纪旭阳,金兆国,梁福鑫.相变材料在建筑节能中的应用[J].功能高分子学报,2019,32(5):541-549.
JI X Y, JIN Z G, LIANG F X. Application of phase change materials in building energy conservation [J]. Journal of Functional Polymers, 2019, 32(5): 541-549.
- [2] GULFAM R, ZHANG P, MENG Z N. Advanced thermal systems driven by paraffin-based phase change materials: A review [J]. [Applied Energy](#), 2019, 238: 582-611.
- [3] WU W X, WU W, WANG S F. Form-stable and thermally induced flexible composite phase change material for thermal energy storage and thermal management applications [J]. [Applied Energy](#), 2019, 236: 10-21.
- [4] WANG Y, TANG B, ZHANG S. Single-walled carbon nanotube/phase change material composites: Sunlight-driven, reversible, form-stable phase transitions for solar thermal energy storage [J]. [Advanced Functional Materials](#), 2013, 23(35): 4354-4360.
- [5] WU W, LIU J, LIU M, *et al.* An innovative battery thermal management with thermally induced flexible phase change material [J]. [Energy Conversion and Management](#), 2020, 221: 113145.
- [6] 卢铁梅,朱紫璇,胡湖,等.聚丙烯酸钠/十水合硫酸钠复合相变材料[J].功能高分子学报,2020,33(2):157-164.
LU T M, ZHU Z X, HU H, *et al.* Sodium polyacrylate/sodium sulfate decahydrate phase change composites [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(2): 157-164.
- [7] WANG T, JIANG Y, HUANG J, *et al.* High thermal conductive paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules based composites with different carbon network [J]. [Applied Energy](#), 2018, 218: 184-191.
- [8] ZHANG J Y, LI X X, ZHANG G Q, *et al.* Characterization and experimental investigation of aluminum nitride-based composite phase change materials for battery thermal management [J]. [Energy Conversion and Management](#), 2020, 204: 112319.
- [9] HE J, YANG X, ZHANG G. A phase change material with enhanced thermal conductivity and secondary heat dissipation capability by introducing a binary thermal conductive skeleton for battery thermal management [J]. [Applied Thermal Engineering](#), 2019, 148: 984-991.
- [10] MAO Y, GONG J, ZHU M, *et al.* Excellent thermal stability P(BeA-co-MMA) microcapsules with high thermal energy storage capacity [J]. [Polymer](#), 2018, 150: 267-274.
- [11] WANG T, WANG S, LUO R, *et al.* Microencapsulation of phase change materials with binary cores and calcium carbonate shell for thermal energy storage [J]. [Applied Energy](#), 2016, 171: 113-119.
- [12] WANG T, WANG S, GENG L, *et al.* Enhancement on thermal properties of paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules with carbon network [J]. [Applied Energy](#), 2016, 179: 601-608.
- [13] SHI J, WU X, FU X, *et al.* Synthesis and thermal properties of a novel nanoencapsulated phase change material with PMMA and SiO₂ as hybrid shell materials [J]. [Thermochimica Acta](#), 2015, 617: 90-94.
- [14] XUAN Y, HUANG Y, LI Q. Experimental investigation on thermal conductivity and specific heat capacity of magnetic microencapsulated phase change material suspension [J]. [Chemical Physics Letters](#), 2009, 479(4-6): 264-269.
- [15] LYU Y, LIU G, ZHANG G, *et al.* A novel thermal management structure using serpentine phase change material coupled with forced air convection for cylindrical battery modules [J]. [Journal of Power Sources](#), 2020, 468: 228398.
- [16] WU D, WEN W, CHEN S, *et al.* Preparation and properties of a novel form-stable phase change material based on a gelator [J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2015, 3(6): 2589-2600.
- [17] WU D, NI B, LIU Y, *et al.* Preparation and characterization of side-chain liquid crystal polymer/paraffin composites as form-stable phase change materials [J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2015, 3(18): 9645-9657.
- [18] YANG J, QI G Q, BAO R Y, *et al.* Hybridizing graphene aerogel into three-dimensional graphene foam for high-performance composite phase change materials [J]. [Energy Storage Materials](#), 2018, 13: 88-95.
- [19] HUANG X Y, LIU Z P, XIA W, *et al.* Alkylated phase change composites for thermal energy storage based on surface-modified silica

- aerogels [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5): 1935-1940.
- [20] LYU Y F, SITU W F, YANG X Q, *et al.* A novel nanosilica-enhanced phase change material with anti-leakage and anti-volume-changes properties for battery thermal management [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 163: 250-259.
- [21] ZHANG X, LIU C Z, RAO Z H. Experimental investigation on thermal management performance of electric vehicle power battery using composite phase change material [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 201: 916-924.
- [22] XIAO X, ZHANG P, LI M. Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material [J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1357-1366.
- [23] SARDARI P T, BABAEI-MAHANI R, GIDDINGS D, *et al.* Energy recovery from domestic radiators using a compact composite metal Foam/PCM latent heat storage [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120504.
- [24] 顾晓华, 李世伟, 郑兵, 等. PEG-沸石固-固相变材料的制备及性能 [J]. 功能高分子学报, 2012, 25(2): 191-194.
- GU X H, LI S W, ZHENG B, *et al.* Preparation and properties of PEG-zeolite solid-solid phase change material [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2012, 25(2): 191-194.
- [25] LIU L, WANG H. Shape-stabilized phase change materials based on poly(ethylene-*graft*-maleic anhydride)-*g*-alkyl alcohol comb-like polymers [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 143: 21-28.
- [26] LIU L, KONG L, WANG H, *et al.* Effect of graphene oxide nanoplatelets on the thermal characteristics and shape-stabilized performance of poly(styrene-*co*-maleic anhydride)-*g*-octadecanol comb-like polymeric phase change materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 149: 40-48.
- [27] CHEN W, XIANG H, JIANG Y, *et al.* Shape-stabilized phase change materials with high phase change enthalpy based on synthetic comb-like poly(acrylonitrile-*co*-ethylene glycol) for thermal management [J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(11): 1450-1457.
- [28] 栗劲苍, 刘朋生. 具有储能功能的聚氨酯固-固相变材料的研究 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, 32(2): 197-200.
- SU J C, LIU P S. Polyurethane polymer having heat storage effects in solid-solid phase change [J]. *Journal of East University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2006, 32(2): 197-200.
- [29] CAO Q, LIU P. Structure and mechanical properties of shape memory polyurethane based on hyperbranched polyesters [J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 57(6): 889-899.
- [30] DAN S, WANG L, LI C. Preparation and thermal properties of paraffin/expanded perlite composite as form-stable phase change material [J]. *Materials Letters*, 2013, 108(1): 247-249.
- [31] LI M, WU Z, KAO H, *et al.* Experimental investigation of preparation and thermal performances of paraffin/bentonite composite phase change material [J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(11): 3275-3281.
- [32] LI M, KAO H, WU Z, *et al.* Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(5): 1606-1612.
- [33] SITU W F, ZHANG G Q, LI X X, *et al.* A thermal management system for rectangular LiFePO₄ battery module using novel double copper mesh-enhanced phase change material plates [J]. *Energy*, 2017, 141: 613-623.
- [34] ZHANG P, HU Y, SONG L, *et al.* Effect of expanded graphite on properties of high-density polyethylene/paraffin composite with intumescent flame retardant as a shape-stabilized phase change material [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(2): 360-365.
- [35] LIU C H, XU Z, SONG Y, *et al.* A novel shape-stabilization strategy for phase change thermal energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8194-8203.
- [36] ZHANG M, WANG C, LUO A, *et al.* Molecular dynamics simulation on thermophysics of paraffin/EVA/graphene nanocomposites as phase change materials [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 166: 114639.
- [37] YANG L, YANG J, TANG L S, *et al.* Hierarchically porous PVA aerogel for leakage-proof phase change materials with superior energy storage capacity [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 2471-2479.
- [38] HUANG Y H, CHENG W L, ZHAO R. Thermal management of Li-ion battery pack with the application of flexible form-stable composite phase change materials [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 182: 9-20.
- [39] CAO Y, FAN D, LIN S, *et al.* Phase change materials based on comb-like polynorbornenes and octadecylamine-functionalized graphene oxide nanosheets for thermal energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124318.
- [40] ZHANG Y, WANG L, TANG B, *et al.* Form-stable phase change materials with high phase change enthalpy from the composite of paraffin and cross-linking phase change structure [J]. *Applied Energy*, 2016, 184: 241-246.
- [41] XIAO C, ZHANG G, LI Z, *et al.* Custom design of solid-solid phase change material with ultra-high thermal stability for battery thermal management [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(29): 14624-14633.

- [42] MOCHANE M J, MOKHENA T C, MOTAUNG T E, *et al.* Shape-stabilized phase change materials of polyolefin/wax blends and their composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 139(5): 2951-2963.
- [43] LIU Z, TANG B, ZHANG S. Novel network structural PEG/PAA/SiO₂ composite phase change materials with strong shape stability for storing thermal energy [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 216: 110678.
- [44] LIU L, FAN X, ZHANG Y, *et al.* Novel bio-based phase change materials with high enthalpy for thermal energy storage [J]. *Applied Energy*, 2020, 268: 114979.
- [45] 袁勇杰, 吴钊, 陈磊, 等. 无柔性间隔基侧链型液晶高分子复合定形相变材料的制备与性能研究 [J]. *高分子学报*, 2017(10): 1641-1651.
- YUAN Y J, WU D, CHEN L, *et al.* Preparation and properties of form-stable phase change materials based on side-chain liquid crystal polymer without flexible spacer [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(10): 1641-1651.
- [46] LIU C, ZONG J, ZHANG J, *et al.* Knitting aryl network polymers (KAPs)-embedded copper foam enables highly efficient thermal energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(30): 15177-15186.
- [47] LIAN Q, LI Y, SAYYED A A S, *et al.* Facile strategy in designing epoxy/paraffin multiple phase change materials for thermal energy storage applications [J]. *Acs Sustain Chem Eng*, 2018, 6(3): 3375-3384.
- [48] MENG Y, ZHAO Y, ZHANG Y, *et al.* Induced dipole force driven PEG/PPEGMA form-stable phase change energy storage materials with high latent heat [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124618.
- [49] ZHANG Y, XIU J, TANG B, *et al.* Novel semi-interpenetrating network structural phase change composites with high phase change enthalpy [J]. *AIChE*, 2018, 64(2): 688-696.
- [50] SU J C, LIU P S. A novel solid-solid phase change heat storage material with polyurethane block copolymer structure [J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(18-19): 3185-3191.
- [51] SHI J, AFTAB W, LIANG Z, *et al.* Tuning the flexibility and thermal storage capacity of solid-solid phase change materials towards wearable applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(38): 20133-20140.
- [52] LIAN Q, LI K, SAYYED A A S, *et al.* Study on a reliable epoxy-based phase change material: Facile preparation, tunable properties, and phase/microphase separation behavior [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(28): 14562-14574.
- [53] LI S Q, KONG L, WANG H X, *et al.* Thermal performance and shape-stabilization of comb-like polymeric phase change materials enhanced by octadecylamine-functionalized graphene oxide [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 168: 119-127.
- [54] XU H, WANG H, MAO H, *et al.* Crystallization and thermal performance of poly(acrylonitrile-co-alkyl acrylate) comb-like polymeric phase change materials with various side-chain lengths [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(35): 5799-5808.
- [55] AFTAB W, MAHMOOD A, GUO W, *et al.* Polyurethane-based flexible and conductive phase change composites for energy conversion and storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 20: 401-409.
- [56] CHEN X, GAO H, HAI G, *et al.* Carbon nanotube bundles assembled flexible hierarchical framework based phase change material composites for thermal energy harvesting and thermotherapy [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 26: 129-137.
- [57] LV Y F, YANG X Q, LI X X, *et al.* Experimental study on a novel battery thermal management technology based on low density polyethylene-enhanced composite phase change materials coupled with low fins [J]. *Applied Energy*, 2016, 178: 376-382.