

文章编号:0253-4339(XXXX)XX-0001-09

doi: 10.12465/issn.0253-4339.20251212002

聚氧乙烯型表面活性剂对水合物生成与蓄冷的促进

苏凯 孙志高 周麟晨

(苏州科技大学环境科学与工程学院 苏州 215009)

摘要 制冷剂水合物作为一种新型的相变蓄冷材料,具有潜在的应用前景。但制冷剂与水不相溶,静态系统中水合物成核缓慢,实际蓄冷密度小等,添加表面活性剂是解决这些问题的有效方法。本文选取脂肪酸聚氧乙烯酯(LAE-4和LAE-9)以及脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-4和AEO-9)2类表面活性剂作为促进剂,研究表面活性剂对水合物生成的促进机理。表面活性剂添加量影响水合物形成,存在最佳添加质量分数。含质量分数为2.5%的AEO-9体系水合物形成诱导时间最短,为63 min。质量分数4.0%LAE-9体系在蓄冷密度和生成速率上表现最佳,蓄冷量达到246.10 kJ/kg,水合物生成速率为4.47 kJ/(kg·min)。短亲水链表面活性剂导致水合物乳液液滴过大而分层,长亲水链表面活性剂提高乳液稳定性,LAE-9的疏水性酯键提供更多成核位点,促进水合物快速生成。水合物分解后存在“记忆”效应,水合物再次形成不存在明显的诱导时间,水合物能够快速形成,在此过程中乳液稳定性至关重要,LAE-9乳液体系水合物形成/分解循环稳定性最好。

关键词 水合物;表面活性剂;诱导时间;蓄冷;循环稳定性

中图分类号: TQ423;TB64;TK02

文献标识码: A

Enhanced Hydrate Formation and Cold Storage in the Presence of Polyoxyethylene Surfactants

Su Kai Sun Zhigao Zhou Linchen

(School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, China)

Abstract Refrigerant hydrates have potential applications in air-conditioning systems as phase-change cold-storage materials. However, refrigerants are insoluble in water, the nucleation of hydrates in static systems is slow, and the actual cold storage density is low. Surfactants can improve the refrigerant hydrate formation. In this study, fatty acid polyoxyethylene esters (LAE-4 and LAE-9) and fatty alcohol polyoxyethylene ethers (AEO-4 and AEO-9) were used to accelerate the hydrate formation. It was found that the amount of surfactant added affected the hydrate formation. The hydrate-formation induction time with a mass fraction of 2.5% AEO-9 was the shortest (63 min). Hydrate exhibited the largest cold storage density (246.10 kJ/kg) and its growth rate reached 4.47 kJ/(kg·min) when the mass fraction of AEO-9 added was 2.5%. Surfactants with short hydrophilicities caused the droplets of the emulsion to become large and stratified, whereas surfactants with long hydrophilicities improved the stability of the emulsions. The hydrophobic ester bonds in LAE-9 promoted rapid hydrate formation. Hydrate showed a “memory” effect. There was no evident induction time for hydrate reformation. The stability of emulsions played a pivotal role in hydrate formation. The LAE-9 emulsion system exhibited the best stability in the hydrate formation/dissociation cycle.

Keywords hydrate; surfactant; induction time; cold storage; cycle stability

现如今化石燃料仍然是全球主要能源,化石燃料的燃烧会影响生态环境,导致全球变暖等一系列问题。在全球能源消费趋势中,建筑是其中能源消耗最大的一部分,约占全球最终能耗的25~30%^[1]。根据国际能源署太阳能供暖和制冷研究项目报告,空间供暖和制冷需求占单户和多户住宅能源消耗的75%以上^[2]。除了能源的短缺,电厂发电量与电网之间的供需不匹配也是亟待解决的问题^[3-4]。为了改变

上述面临的困境,储能技术作为一种转移负荷的独特手段,能够有效填补能源供需之间的缺口与不平衡。空调制冷中使用的蓄冷技术是改善电力供需的重要方法,而蓄冷技术的关键则在于蓄冷介质。传统的蓄冷介质水和冰已经广泛应用。近些年来,制冷剂水合物的研究成为了热点^[5-7]。

水合物是水分子通过氢键相互连接形成的晶格、客体分子填充晶格形成的冰状晶体,通常有3种

收稿日期:2025-12-12;修回日期:2025-12-20;录用日期:2026-01-27

类型(S-I、S-II和S-H)^[8]。气体水合物通常需要在高压、低温的苛刻条件下形成,因此很难当做蓄冷介质使用。然而,一些特定物质(HFC类化合物、环戊烷(CP)和四正丁基溴化铵(TBAB)等)充当客体分子的水合物可以在低压和合适相变温度下形成^[9],与脂肪酸^[10-11]、石蜡^[12-13]等其他相变材料相比,具有更大的相变潜热。S. Hashimoto等^[14]对HFC-134a、HFC-125以及HFC-143a水合物体系进行了详细研究,研究了这些制冷剂水合物的相平衡特性以及相应的分解焓。Chen Huan等^[15]选择HCFC-141b、三甲基乙烷(TME)和四正丁基溴化铵/四正丁基氯化铵(TBAB/TBAC)形成的水合物作为研究对象,发现随着循环次数的增加,水合物的诱导时间逐渐减少。当水合物形成过程达到稳定状态时,水合物的分解过程也随之趋于稳定。Zou Ting等^[16]将质量分数为40% TBAB与 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (作为成核剂)结合,制备出了稳定的TBAB水合物/气相二氧化硅复合PCM。研究结果表明,质量分数为30% SiO_2 的复合PCM具有良好的化学相容性和较高的热稳定性。

制冷剂与水的互溶性差、水合物成核缓慢以及成核过程的随机性等问题阻碍了制冷剂水合物的大规模应用。为解决这些问题,研究者通常添加动力学促进剂来促进制冷剂水合物的生成。S. Y. Misyura等^[17]发现十二烷基硫酸钠(SDS)可提高HFC-134a水合物的生长速率。H. Lee等^[18]选取乙醇乙氧基酸酯(AE)、植物油乙氧基酸酯(VOE)和烷基聚合物(AP)3种表面活性剂作为改善水合物动力学的添加剂,这些表面活性剂均改善了HFC-134a和 SF_6 水合物的生成动力学。AP的加入不仅提高了水合物的生成速率,还缩短了成核时间。此外,添加剂的结构或官能团对水合物生成的影响也是研究热点。Zhou Linchen等^[19]的研究表明,疏水性的CA-DE(有机相变材料)能够显著促进HCFC-141b水合物的成核。CA-DE液滴在周围形成水化壳,提供了更多的水合物成核位点,减少了水合物的诱导时间。Li Rong等^[20]研究了氨基酸侧链基团对水合物形成的影响,发现与亲水性基团相比,氨基酸的疏水性基团对促进水合物形成有更显著的影响。疏水基团不仅能够提高水合物的蓄冷能力,还能提高水合物的生成速率。董庆启等^[21]研究了在天然砂中加入氨基酸对 CO_2 水合物形成的影响,发现天然砂的粒径影响水合物生成,大粒径体系对水合物促进效果不明显。刘艳军等^[22]研究了扰动对水合物形成的影响,发现压力扰动对甲烷水合物形成有促进作用,而且降压扰动的效果更好。

对于制冷剂水合物来说,非离子表面活性剂是最有效和经济的促进剂^[23-25],但常规表面活性剂的使用给环境带来潜在的危害,环保、易降解的表面活性剂受到关注。表面活性剂影响制冷剂水合物的机理尚待研究,表面活性剂的结构与制冷剂水合物形成的关联性需要研究。因此,选取脂肪酸聚氧乙烯酯(LAE-4和LAE-9)以及脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-4和AEO-9)2类表面活性剂作为制冷剂水合物促进剂,研究表面活性剂结构对HCFC-141b水合物形成的影响。这2类表面活性剂均为聚氧乙烯型表面活性剂,具有相似的结构,具有良好的乳化性能和降低表面张力能力,且绿色环保、易降解,对生态环境影响小。

1 实验部分

1.1 实验材料与装置

HCFC-141b(纯度 $\geq 99.8\%$)由山东绿冷环保科技有限公司提供。LAE系列表面活性剂(LAE-4和LAE-9,纯度 $\geq 99\%$)以及AEO系列表面活性剂(AEO-4和AEO-9,纯度 $\geq 99\%$)由江苏海安石化厂生产。超纯水是在实验室制备的。实验所用4种表面活性剂分子结构如图1所示。实验材料用BSA224S电子天平($\pm 0.1\text{ mg}$)称重。

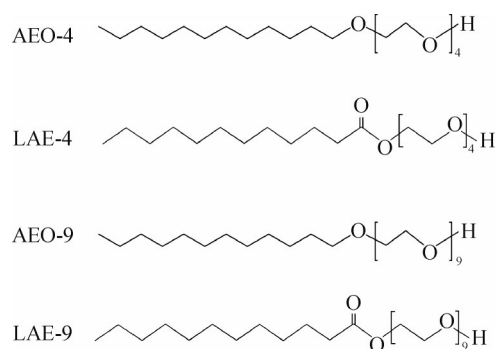


图1 表面活性剂分子结构

Fig.1 Molecular structure of surfactants

实验装置如图2所示,包括数据采集仪(Agilent 34901A)、计算机、MPGE-20C恒温水槽($\pm 0.05\text{ K}$)、4线制Pt100温度传感器($\pm 0.1\text{ K}$)、T型热电偶($\pm 0.1\text{ K}$)、玻璃试管、自制保温箱、真空保温杯。

1.2 实验步骤

LAE和AEO系列表面活性剂对HCFC-141b水合物生成的实验包括水合物生成、水合物蓄冷密度测量、水合物生成/分解循环实验和乳液微观实验,研究2类聚氧乙烯型表面活性剂对水合物形成诱导时间、水合物蓄冷密度和水合物形成/分解循环的影响。将

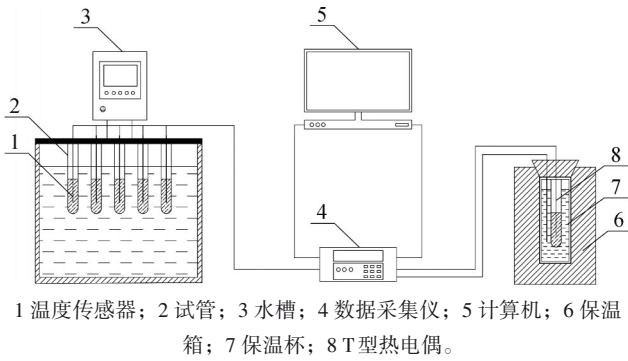


图2 实验装置

Fig.2 Experimental device

水和表面活性剂称重混合后搅拌 5 min,然后将 HCFC-141b 与水按 1:2.62 的质量比加入溶液中,以 10 000 r/min 的速度搅拌 10 min,制得 HCFC-141b 乳液。装有乳液的试管用水浴冷却。随着乳液温度的降低,试管中水合物的缓慢形成。采集并记录实验系统的温度,根据实验流体的温度曲线确定水合物形成诱导时间等数据。实验体系如表 1 所示。

表 1 实验体系
Tab.1 Experimental system

实验	添加剂	质量分数/%	实验	添加剂	质量分数/%
E1	LAE-4	0.5	E10	AEO-4	1.0
E2		1.0	E11		1.5
E3		1.5	E12		2.0
E4		2.0	E13		3.0
E5	LAE-9	1.0	E14	AEO-9	0.5
E6		2.0	E15		1.5
E7		3.0	E16		2
E8		4.0	E17		2.5
E9		5.0	E18		3

将形成水合物的试管放入装有温水的保温杯中,使水合物与温水充分交换热量。水合物在吸收热量的过程中,经历了温度上升、稳定、再上升的过程,而温水的温度不断降低,最终与水合物达到热平衡。在热交换过程中,记录流体温度。水合物的蓄冷密度可以用记录的温水和水合物的温度来确定。

在水合物形成/分解实验中,首先将制备好的乳液放入 273.35 K 的恒温水槽中冷却形成水合物,然后将已形成水合物的试管移至另一个 285.15 K 的恒温水槽中加热分解水合物。待水合物充分分解后,再将试管放入 273.35 K 恒温水槽中冷却重新形成水合物。根据水合物形成/分解过程温度曲线判断水合物形成稳定性。

2 结果与讨论

2.1 诱导时间

诱导时间定义为温度降至水合物相平衡温度的时间点到水合物开始形成的等待时间^[26]。当晶核形成时,热量被释放,导致温度升高。温度突变是获取诱导时间数据的基础。由于水合物成核的随机性,引入水合物成核诱导时间的标准差来表示水合物成核的稳定性。标准差越小,水合物形成随机性越小,水合物成核越稳定。每个实验体系进行了 5 次平行实验,图 3 所示为质量分数为 4.0% LAE-9 体系水合物生成的平行实验。由图 3 可知,不仅水合物成核诱导时间是随机的,而且温度的升高也表现出一定的随机性。该实验体系最高温升可达 7.1 K,平均温升保持在 5.8 K。具体的水合物生成实验数据如表 2 所示。

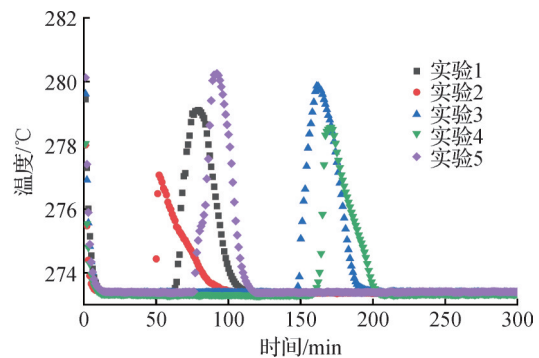


图 3 水合物 5 次平行实验

Fig.3 Five parallel tests of hydrate formation

表 2 的实验结果表明表面活性剂的质量分数明显影响水合物成核诱导时间。每种表面活性剂都有一个最佳质量分数,在该最佳添加量下诱导时间减少的同时水合物的生成随机性也得到了改善,此时水合物的形成更加稳定。引起该现象可能的原因是非离子表面活性剂添加量过低导致其在油水界面的吸附量减少。降低表面张力的能力变差,导致形成的界面膜强度较低且易分层,使 HCFC-141b 在水中分散性较差。非离子表面活性剂能降低溶液的表面张力,但当其质量分数达到临界胶束质量分数时,表面张力变化趋于缓慢。继续增加表面活性剂会导致其亲水部分与客体分子竞争溶液中的自由水,而这些水本应供客体分子使用^[27],最终使水合物生成更加困难,因而添加过量表面活性剂也不会进一步缩短水合物成核的诱导时间。

图 4 对比了 LAE 体系和 AEO 体系水合物的诱导时间及方差数据。其中,质量分数为 2.5% AEO-9 体

表2 实验结果
Tab.2 Experimental results

实验	诱导时间/min	平均诱导时间/min	诱导时间标准差	水合物生长时间/min	平均生长时间/min
E1	397,675,741,111,795	544	256	34,33,35,41,42	37
E2	231,123,62,45,170	126	69	41,42,48,41,39	42
E3	379,198,75,251,138	208	104	26,43,47,37,44	39
E4	353,315,666,217,288	368	156	45,41,42,44,48	44
E5	417,243,330,344,628	392	130	41,35,41,42,57	43
E6	455,207,145,297,403	301	116	57,54,55,23,49	48
E7	290,218,128,157,380	235	92	53,51,56,51,53	53
E8	60,50,145,158,76	95	45	51,55,59,61,48	55
E9	232,181,263,92,124	178	64	41,60,60,56,59	55
E10	447,350,284,469,217	353	95	47,57,49,66,45	53
E11	149,278,324,215,197	233	62	39,49,61,42,38	46
E12	207,63,284,245,148	189	78	45,48,47,45,49	47
E13	166,100,313,442,111	226	132	49,54,58,41,50	46
E14	247,275,149,287,103	212	82	43,39,41,41,42	41
E15	187,132,117,203,265	151	59	45,42,40,43,42	42
E16	110,134,63,129,178	121	43	41,49,38,41,47	43
E17	73,13,65,86,79	63	29	42,41,43,42,43	42
E18	188,132,126,148,207	160	36	40,44,45,47,43	44

系下的水合物形成诱导时间最短,平均为63 min。在短亲水链组(EO数为4)中,LAE-4最佳体系的诱导时间比AEO-4最佳体系更短;而在长亲水链组(EO数为9)中,LAE-9最佳体系的诱导时间略长于AEO-9最佳体系。出现该结果的原因是LAE-4分子中含有额外的酯键(-COO-),酯键具有较高的极性,增强表面活性剂分子在油水界面上的吸附能力,降低界面张力,从而加速水合物成核。而在长亲水链组中,LAE-9的酯键在长亲水链体系中可能被亲水链的强水合作用所掩盖,导致其界面活性相对减弱,使LAE-9的诱导时间略长于AEO-9。

2.2 水合物蓄冷密度和生长速率

水合物蓄冷密度的测量是通过混合量热法进行的,水合物蓄冷密度和生长速率计算方法与先前研究相同^[28]。图5所示为水合蓄冷密度测量过程温水和水合物的温度变化曲线。水合物首先吸热温度升高;达到水合物相平衡温度时水合物逐渐分解,此时水合物的温度变化较小;水合物分解结束后其温度继续升高,直至水合物与温水达到热平衡。

HCFC-141b水合物的蓄冷密度如表3所示。蓄冷密度的最佳表面活性剂用量与诱导时间的最佳用量一致。表面活性剂用量不足会导致水合物的蓄冷密度降低,这是因为低质量分数的乳液容易分层,从

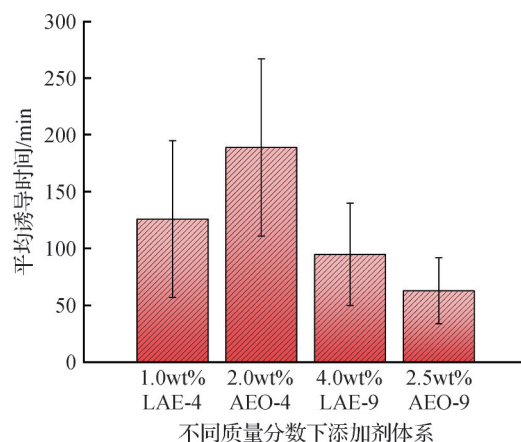


图4 水合物形成诱导时间和方差比较

Fig.4 Comparison of hydrate induction time and variance

而形成分布不均匀且范围有限的水合物。然而,过量添加表面活性剂并不能进一步提高水合物的蓄冷密度。过多的胶束会引起聚集和沉淀,降低胶束的自由能,并减少HCFC-141b与水分子的接触机会,降低水合物的生产量。此外,表面活性剂的质量分数影响HCFC-141b水合物的生长速率。4种表面活性剂的最佳质量分数分别为1.0% LAE-4、4.0% LAE-9、2.0% AEO-4和2.5% AEO-9,其中质量分数为4.0% LAE-9体系水合物蓄冷密度和生成速率最高,分别为246.10 kJ/kg⁻¹和4.47 kJ/(kg·min)。与之前

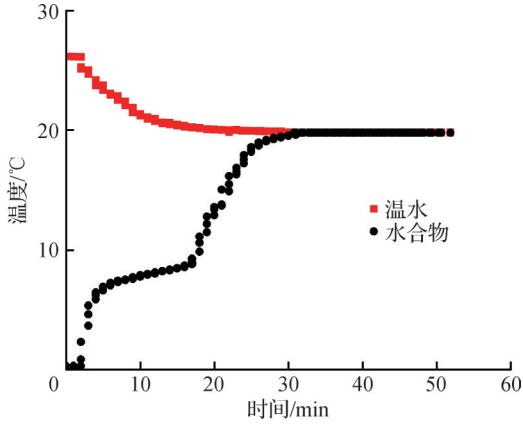


图5 温水与水合物达到热平衡时的温度变化曲线

Fig.5 Temperature change curve of warm water and hydrate as they reach thermal equilibrium

相关研究的E-1306体系相比^[29],水合物蓄冷密度提高了21%。

图6所示为LAE和AEO最佳添加量体系水合物蓄冷密度及生长速率的对比,可以看出LAE相对于AEO额外的官能团(酯键)增加的疏水性并未在所有情况下均产生相同的效果。在短亲水链(EO数为4)的情况下,AEO的蓄冷密度和生长速率高于LAE。而在长亲水链(EO数为9)的情况下,情况恰好相反,LAE的性能优于AEO。这种不一致性表明,LAE额外的疏水性(由酯键引起)对水合物形成的影响是复杂

的,可能受到其他因素(如亲水链长度)的影响。这种复杂性与Liu Zaxing等^[30-31]观察到的结果类似,表明在不同条件下,增加的疏水性可能会产生不同的效果。

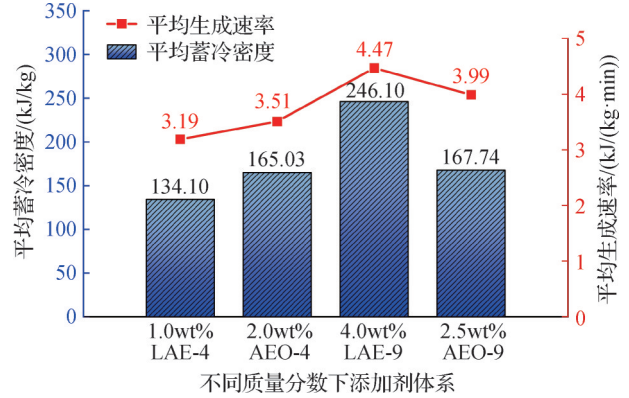


图6 蓄冷密度和生成速率的对比

Fig.6 Comparison of cold storage density and generation rate

为了进一步研究表面活性剂基团对水合物生成的影响,进行了乳液微观形态研究,如图7所示。对短亲水链的LAE-4和AEO-4,它们的HLB均较小^[32],此时AEO-4能形成稳定的乳液,该体系乳液的液滴细小和分布均匀。反观LAE-4体系的乳液液滴过大,并且分布不均匀。液滴过大会导致乳液容易熟化而分层,分布不均匀在水合物形成过程中不连续

表3 水合物蓄冷密度和生长速率

Tab.3 The cold storage density and growth rate of hydrates

添加剂	质量分数/(%)	蓄冷密度/(kJ/kg)		平均蓄冷密度/(kJ/kg)		生长速率/[kJ/(kg·min)]
LAE-4	0.5	82.35	113.99	111.87	102.74	2.78
	1.0	143.83	127.10	131.38	134.10	3.19
	1.5	105.2	121.52	118.09	114.94	2.95
	2.0	112.38	85.26	99.51	99.05	2.25
LAE-9	1.0	92.32	116.56	105.06	104.65	2.43
	2.0	121.29	124.37	121.24	122.30	2.55
	3.0	172.5	176.24	177.31	175.35	3.31
	4.0	245.21	251.00	242.08	246.10	4.47
	5.0	176.77	160.61	186.04	174.47	3.17
AEO-4	1.0	89.32	86.03	83.84	86.40	1.63
	1.5	127.72	126.82	125.56	127.27	2.77
	2.0	165.35	166.74	162.99	165.03	3.51
	3.0	149.06	142.27	161.64	150.99	3.28
AEO-9	0.5	147.88	141.20	147.56	145.55	3.55
	1.5	164.39	163.32	143.45	157.05	3.74
	2.0	152.69	165.68	164.08	160.82	3.74
	2.5	161.73	170.38	171.12	167.74	3.99
	3.0	146.56	142.96	138.42	142.98	3.25

甚至阻碍成核的扩散,形成水合物松散。而 AEO-4 的小液滴有更大的比表面积,在水合物形成过程中传热更加迅速,分布均匀会让形成的水合物更加密实。对于 EO 数为 9 的长亲水链组别对比,可以看出此时 LAE-9 和 AEO-9 体系的乳液均表现出良好的稳定性,此时 LAE-9 额外的酯键发挥其疏水作用,形成过程中能够提供更多的成核位点,形成的水合物表现出更好的蓄冷和生成速率。

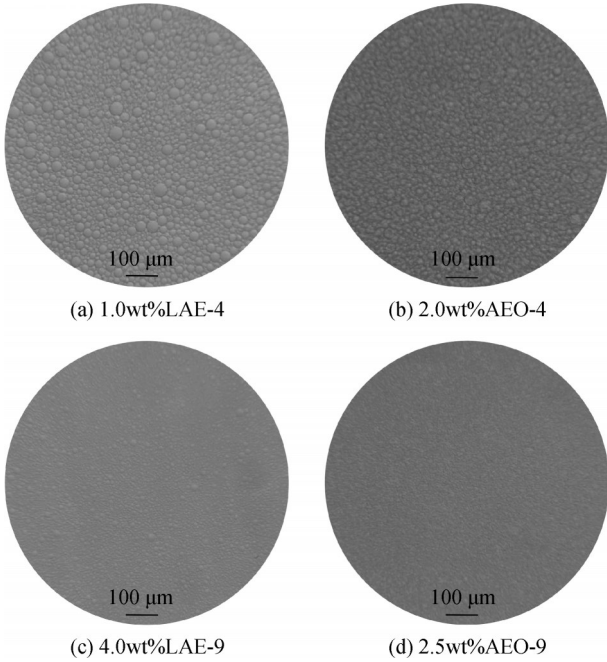


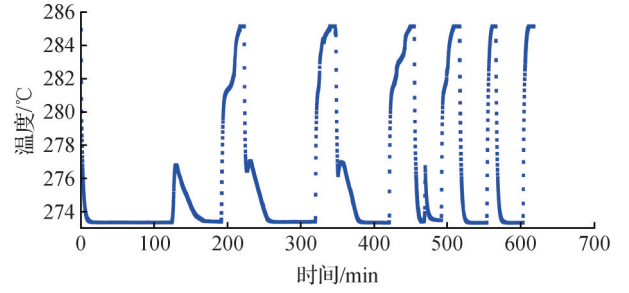
图7 乳液微观图像

Fig.7 Emulsion micrograph

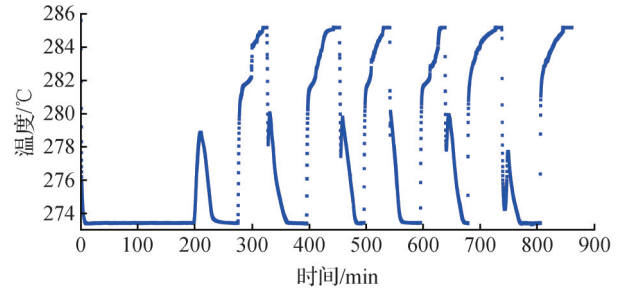
2.3 水合物形成/分解循环稳定性

图8所示为水合物形成/分解的循环过程。在首次水合物形成过程中,水合物成核诱导时间明显存在,但之后的水合物形成不存在明显的诱导时间。该现象表明水合物分解后有“记忆效应”的存在,这种效应发生在水合物分解然后形成的体系中。当溶液冷却时,与无水合物形成历史的溶液相比,具有水合物形成历史的溶液将在更高的温度下重新形成水合物。分解的水合物表现出热滞后,即使在分解后仍保持其促进结晶的性质^[33-35]。

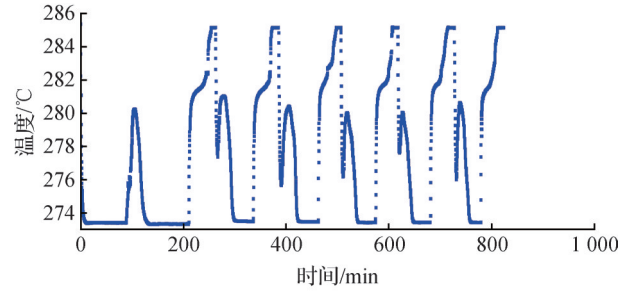
由图8可知,质量分数为 1.0% LAE-4 体系的水合物形成/分解循环稳定性较差,4次循环后无水合物形成,水合物形成过程的最大温升仅约为 4 K。相较于 LAE-4 体系,质量分数为 2.0% AEO-4 体系的水合物在循环第 6 次时才开始出现温升的下降,并且水合物生成温升保持在 4.6~6.9 K。对于短亲水链组的水合物循环稳定性,AEO 体系优于 LAE 体系,而在长亲水链组结果则相反,质量分数为 4.0% LAE-9 体系



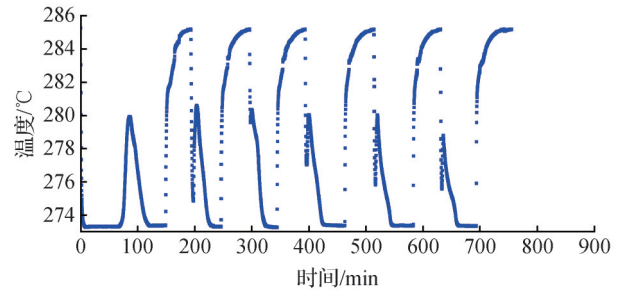
(a) 质量分数为1.0%LAE-4体系



(b) 质量分数为2.0%AEO-4体系



(c) 质量分数为4.0%LAE-9体系



(d) 质量分数为2.5%AEO-9体系

图8 水合物形成/分解循环过程

Fig.8 Cycling process of hydrate formation and dissociation

水合物仍可在 6 个形成/解离循环后形成,温升无明显下降,水合物生成温升在 6.9~7.9 K。质量分数为 2.5% AEO-9 体系水合物循环 6 次温升出现下降,温升在 5.6~7.4 K。实验结果表现出的差异与蓄冷密度及生成速率变化趋势相同。短亲水链组的水合物形成/分解循环稳定性从温升和循环次数来看都不如长亲水链组。亲水链太短,导致其疏水链占主导地位。疏水链,一条长长的碳氢化合物尾巴,包裹着水分子和水合物颗粒,阻碍它们的结合,这抑制了水合物的形成,导致较低的蓄冷密度。多次循环后短亲水链组的乳液稳定性差,水合物乳液不均匀导致

成核放热过程受到阻碍,形成过程中温升因此较低,可见整个水合物反应过程不够剧烈,生成水合物速率较低。长亲水链组的循环稳定性表现出较好的循环温升与前文的蓄冷密度和生成速率的比较结果相对应,其中质量分数为4.0% LAE-9体系水合物表现最佳。由图8(b)可知,在水合物分解温度上升过程中,在281.55 K附近有一段平缓曲线,表明此时水合物晶体发生相变,能够吸收大量热量。其他体系因蓄冷密度低,在该区域曲线变化不明显。

3 结论

本文从水合物形成诱导时间、蓄冷密度、生成速率和形成/分解循环稳定性几个方面研究了聚氧乙烯型表面活性剂对水合物生成影响,探讨了亲水链长和疏水基团对水合物形成的影响。得到如下结论:

1)表面活性剂添加量影响水合物形成诱导时间,呈现随着质量分数增加,诱导时间先减小后增大的特征,存在最佳质量分数。质量分数为2.5% AEO-9体系的水合物形成诱导时间最短,平均为63 min。

2)水合物蓄冷量和生成速率随着表面活性剂添加量的增加,同样呈现先增加后减小的趋势。质量分数为4.0% LAE-9体系的水合物蓄冷量和生长速率达到最大值,分别为246.10 kJ/kg和4.47 kJ/(kg·min)。

3)短亲水链表面活性剂乳液体系中,疏水链占据主导作用,导致水合物乳液液滴过大而分层。长亲水链表面活性剂乳液体系稳定性较好,LAE额外的疏水性酯键能够提供更多成核位点,促使水合物快速生成。

4)水合物形成/分解循环的实验结果表明,水合物分解后再生成过程无明显的诱导时间,存在着“记忆”效应。乳液稳定性在水合物形成过程中起到了至关重要的作用。LAE-4的乳液稳定性最差,循环4次温升就明显降低;而LAE-9体系水合物在循环实验过程中温升变化较小。

本文受江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA480001)和江苏省自然科学基金项目(BK20170382)资助。(The project was supported by the Major Project of Natural Science Research of Jiangsu Province Universities (No. 16KJA480001) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20170382).)

参考文献

[1] Rabani M, Rabani M. Heating performance enhancement of a new design Trombe wall using rectangular thermal fin

arrays: an experimental approach [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 24: 100796.

[2] Patel J H, Qureshi M N, Darji P H. Experimental analysis of thermal energy storage by phase change material system for cooling and heating applications [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(1): 1490-1500.

[3] Mahmoud M, Ramadan M, Olabi A G, et al. A review of mechanical energy storage systems combined with wind and solar applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 210: 112670.

[4] 范帅,危怡涵,何光宇,等.面向新型电力系统的需求响应机制探讨[J].*电力系统自动化*, 2022, 46(7): 1-12. (Fan Shuai, Wei Yihan, He Guangyu, et al. Discussion on demand response mechanism for new power systems [J]. *Automation of Electric Power Systems*, 2022, 46(7): 1-12.)

[5] Cheng Chuanxiao, Wang Fan, Tian Yongjia, et al. Review and prospects of hydrate cold storage technology [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 117: 109492.

[6] Matsuura R, Watanabe K, Yamauchi Y, et al. Thermodynamic analysis of hydrate-based refrigeration cycle [J]. *Energy*, 2021, 220: 119652.

[7] 罗洁,孙志高,李娟,等.静态条件下表面活性剂SG-10对HCFC-141b水合物生成和蓄冷的促进[J].*储能科学与技术*, 2024, 13(8): 2615-2622. (Luo Jie, Sun Zhigao, Li Juan, et al. Effect of surfactant SG-10 on HCFC-141b hydrate formation and cold storage under static conditions [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(8): 2615-2622.)

[8] 张东旭,刘成,宋乐春,等.乳状液体系中气体水合物成核过程研究进展[J].*化工进展*, 2024, 43(6): 3007-3020. (Zhang Dongxu, Liu Cheng, Song Le, et al. Nucleation process of gas hydrates in the emulsion system: a review [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(6): 3007-3020.)

[9] Li Gang, Hwang Y, Radermacher R. Review of cold storage materials for air conditioning application [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2012, 35(8): 2053-2077.

[10] 潘昱丞,费华,贺倩,等.脂肪酸复合相变材料的微观结构及其热稳定性研究进展[J].*化工新型材料*, 2023, 51(6): 18-23. (Pan Yucheng, Fei Hua, He Qian, et al. Research progress on microstructure and thermal stability of fatty acid composite phase change materials [J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(6): 18-23.)

[11] Konuklu Y, Paksoy H Ö. Polystyrene-based caprylic acid microencapsulation for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 159: 235-242.

- [12] 陈莎, 陈岳浩, 孙小琴, 等. 碳基纳米石蜡复合相变储能材料制备与性能研究[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(12): 4349–4356. (Chen Sha, Chen Yuehao, Sun Xiaoqin, et al. Preparation and properties of nano-carbon-based composite paraffin phase-change materials [J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(12): 4349–4356.)
- [13] Kahwaji S, Johnson M B, Kheirabadi A C, et al. A comprehensive study of properties of paraffin phase change materials for solar thermal energy storage and thermal management applications[J]. Energy, 2018, 162: 1169–1182.
- [14] Hashimoto S, Makino T, Inoue Y, et al. Three-phase equilibrium relations and hydrate dissociation enthalpies for hydrofluorocarbon hydrate systems: HFC-134a, -125, and-143a hydrates [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(11): 4951–4955.
- [15] Chen Huan, Han Bingyue, Lang Chen, et al. Hydrates for cold storage: formation characteristics, stability, and promoters[J]. Applied Sciences, 2021, 11(21): 10470.
- [16] Zou Ting, Fu Wanwan, Liang Xianghui, et al. Preparation and performance of form-stable TBAB hydrate/SiO₂ composite PCM for cold energy storage [J]. International Journal of Refrigeration, 2019, 101: 117–124.
- [17] Misyura S Y, Meleshkin A V, Sagidullin A K, et al. The effect of various crystalline forms of HFC 134a hydrate on the growth rate and desalination efficiency[J]. Desalination, 2024, 586: 117903.
- [18] Lee H, Lee J D, Kim Y. Effect of nonionic surfactants on F-gases (HFC-134a and SF₆) hydrate formation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(39): 12980–12986.
- [19] Zhou Linchen, Sun Zhigao, Lu Ling, et al. Effect of organic phase change material and surfactant on HCFC141b hydrate nucleation in quiescent conditions[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 228: 115976.
- [20] Li Rong, Sun Zhigao. Improving C₂H₃Cl₂F hydrate formation for cold storage in the presence of amino acids [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 59: 106505.
- [21] 董庆启, 张永涛, 王飞, 等. 天然砂体系氨基酸促进 CO₂ 水合物生成研究[J]. 可再生能源, 2024, 42(6): 719–724. (Dong Qingqi, Zhang Yongtao, Wang Fei, et al. Study on the formation of CO₂ hydrate promoted by amino acids in natural sand system[J]. Renewable Energy Resources, 2024, 42(6): 719–724.)
- [22] 刘艳军, 郭晓玮, 曾浩鹏. 压力扰动对甲烷水合物诱导期的影响研究[J]. 可再生能源, 2021, 39(7): 853–859. (Liu Yanjun, Guo Xiaowei, Zeng Haopeng. Effect of pressure disturbance on induction period of methane hydrate[J]. Renewable Energy Resources, 2021, 39(7): 853–859.)
- [23] Erfani A, Varaminian F. Kinetic promotion of non-ionic surfactants on cyclopentane hydrate formation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 221: 963–971.
- [24] 徐文超, 孙志高, 李翠敏, 等. 静态条件下表面活性剂 E-1310 对 HCFC-141b 水合物生成的影响[J]. 化工学报, 2023, 74(5): 2179–2185. (Xu Wenchao, Sun Zhigao, Li Cuimin, et al. Effect of surfactant E-1310 on the formation of HCFC-141b hydrate under static conditions [J]. CIESC Journal, 2023, 74(5): 2179–2185.)
- [25] Kumar A, Bhattacharjee G, Kulkarni B D, et al. Role of surfactants in promoting gas hydrate formation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(49): 12217–12232.
- [26] Kvamme B, Aromada S A, Saeidi N, et al. Hydrate nucleation, growth, and induction [J]. ACS Omega, 2020, 5(6): 2603–2619.
- [27] Nguyen N N, Nguyen A V. Hydrophobic effect on gas hydrate formation in the presence of additives [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(10): 10311–10323.
- [28] Su Kai, Sun Zhigao. Effect of polyoxyethylene laurate series surfactants on HCFC-141b hydrate formation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 412: 125840.
- [29] Xu Wenchao, Sun Zhigao, Huang Meng. Enhancing hydrate formation for cold storage by isotridecanyl polyoxyethylene ether series surfactants in quiescent conditions [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 90: 111712.
- [30] Liu Zaixing, Song Yongchen, Liu Weiguo, et al. Formation of methane hydrate in oil-water emulsion governed by the hydrophilic and hydrophobic properties of non-ionic surfactants [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(6): 5777–5784.
- [31] Foo K S, Bavoh C B, Lal B, et al. Rheology impact of various hydrophilic-hydrophobic balance (HLB) index non-ionic surfactants on cyclopentane hydrates [J]. Molecules, 2020, 25(16): 3725.
- [32] Song Jia, Sun Zhigao. Can surfactant promote cyclopentane hydrate formation for cool storage? [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 368: 120655.
- [33] Sefidroodi H, Abrahamsen E, Kelland M A. Investigation into the strength and source of the memory effect for cyclopentane hydrate [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 87: 133–140.
- [34] Zhao Jiafei, Wang Chaojie, Yang Mingjun, et al. Existence of a memory effect between hydrates with different structures (I, II, and H) [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 26: 330–335.

- [35] Kou Xuan, Feng Jingchun, Li Xiaosen, et al. Memory effect of gas hydrate: Influencing factors of hydrate reformation and dissociation behaviors [J]. Applied Energy, 2022, 306: 118015.

通信作者简介

孙志高,男,博士,教授,苏州科技大学环境科学与工程学院, 0512-63176109, E-mail: szg.yzu@163.com。研究方向: 储能与

节能技术。

About the corresponding author

Sun Zhigao, male, Ph. D., professor, School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, 86-512-63176109, E-mail: szg.yzu@163.com. Research fields: energy storage and energy conservation.

(责任编辑:田甜)