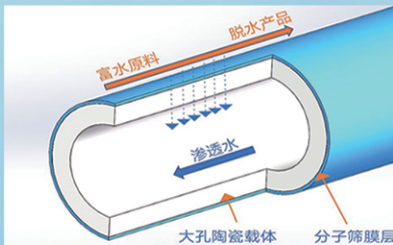
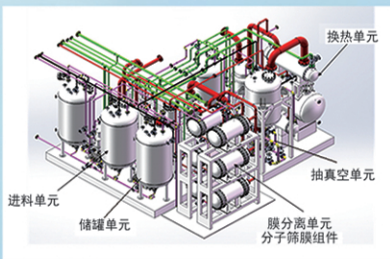




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



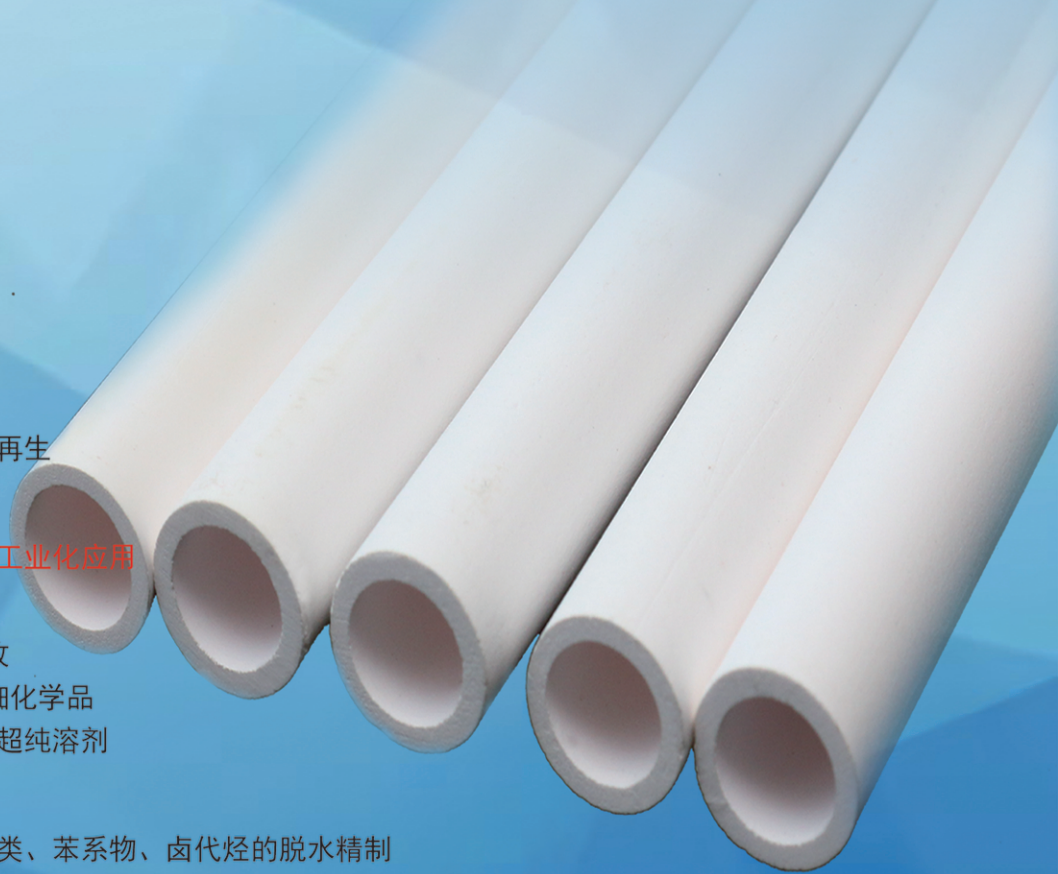
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



碳基材料强化相变材料导热性能的研究进展

何媚质, 肖志豪, 陈嘉祥*, 边晶, 谢培靖

(长沙理工大学 能源与动力工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 有机相变材料具有潜热高、过冷度小、无相分离和成本较低等优良特性, 已广泛应用于相变储能领域, 但其热导率低。碳基材料作为性能优异的导热增强剂, 具有热导率高、比表面积大、质量轻、可塑性强等特点, 而且易被加工成不同形状, 具有良好的应用场景适应性, 广泛用于相变储能领域增强导热性能。该文综述了一维、二维、三维碳基材料改性有机相变材料的研究进展, 其中, 三维碳基材料, 或可构筑为三维结构的低维碳基材料, 具有更为优异的综合性能, 一方面三维骨架结构可为相变材料构建连续的导热通路, 提高相变材料的热导率; 另一方面碳基材料的多孔结构能够提供较强的表面张力和毛细管力, 有效防止相变材料的液相泄漏。总结了碳基材料在改善有机相变材料热导率、液相泄漏、热性能等方面取得的效果。指出了碳基材料改性有机相变材料在实际推广应用中可能存在的问题, 并展望了未来的发展方向。

关键词: 有机相变材料; 碳基材料; 热导率; 强化导热; 液相泄漏

中图分类号: TK02; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0027-12

Research progress on thermal conductivity of phase change materials enhanced by carbon-based materials

HE Meizhi, XIAO Zhihao, CHEN Jiexiang*, BIAN Jing, XIE Peijing

(College of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, Hunan, China)

Abstract: Though organic phase change materials have been widely used in the field of phase change energy storage due to their high latent heat, small subcooling, no phase separation and low cost, the materials show low thermal conductivity. Carbon-based materials, with the characteristics of high thermal conductivity, large specific surface area, light mass and strong plasticity, as well as easy processivity into various shapes and good application scenarios adaptability, have been largely used in the field of phase change energy storage to enhance thermal conductivity. Herein, the research progress on one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional carbon-based materials modified organic phase change materials was reviewed, with the three-dimensional carbon-based materials or low dimensional carbon-based materials that could be constructed into three-dimensional structures found to outperform comprehensively, which may be attributed to the three-dimensional skeleton structure providing a continuous heat conduction path thus improving the thermal conductivity of phase change materials, and the porous structure providing strong surface tension and capillary force thus effectively preventing liquid phase leakage of phase change materials. The effects of carbon-based materials on enhancing the thermal conductivity, liquid phase leakage and thermal properties of organic phase change materials were then summarized. Finally, the possible challenges in practical application was pointed out and future development directions of carbon-based materials modified organic phase change materials were discussed.

Key words: organic phase change materials; carbon-based materials; thermal conductivity; heat conduction enhancement; liquid phase leakage

收稿日期: 2023-12-12; 定用日期: 2024-04-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231067

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52106033); 湖南省教育厅项目 (23C0147); 长沙理工大学研究生实践创新与创业能力提升计划项目 (CLSJCX23089); 湖南省大学生创新创业训练计划项目 (2023057)

作者简介: 何媚质 (1990—), 女, 讲师, E-mail: hemeizhi@csust.edu.cn。联系人: 陈嘉祥 (1990—), 男, 讲师, E-mail: chenjiexiang@csust.edu.cn。

目前,在世界能源中,化石能源仍然占主导地位,因其不可再生、储量有限、消耗速度过快等原因而面临枯竭的问题;此外,燃烧过程中伴随着环境污染问题,迫切需要寻找新型清洁能源,以及探索提高能源利用效率的方法^[1-2]。发展以太阳能和风能为代表的可再生能源是解决当前所面临的能源、环境问题的重要选择,然而,太阳能、风能等可再生能源的间歇性和不稳定性等本质属性限制了其实际应用,储能技术可有效提高可再生能源的稳定性和能量输出品质。热储能技术作为储能技术的重要分支,受到人们越来越多的重视。热储能通过加热或冷却作用,引起储能介质发生温度、相态或者组分等变化,进而引发储能介质焓变,实现热能或冷能存储,并在需要时将存储的能量用于生产活动。热储能可分为潜热储能、显热储能和热化学储能,显热储能运行方式简单,但是储能密度小;热化学储能涉及材料的可逆化学反应来储存和释放能量,在实际应用中还存在很多技术上的难题;潜热储能被称为相变储能,其通过材料在相变过程中吸热、放热达到储存和释放能量的目的,将未被充分利用的能量收集起来并在一定条件下再次利用,从而达到节约能源,提高能源综合利用效率的目的,相变储能技术已在许多领域得到较为广泛的应用,如建筑^[3]、生物材料^[4]、食品保存^[5]、太阳能热利用^[6]等领域。

相变储能的核心是相变材料(PCM),相变材料是在相态变化过程中吸收/释放热量而温度近似不变的一类材料^[7-8]。根据其化学成分,可分为有机类、无机类和共晶类相变材料,常见的有机类相变材料包括石蜡^[9]、脂肪酸^[10]、高级烷烃^[11]、脂肪醇^[12]等;无机类相变材料主要包括金属合金^[13]、水合盐^[14]、熔融盐^[15]等。有机相变材料因具有潜热高、无相分离、无明显过冷或过冷度小、无毒、无腐蚀等优良特性而受到广泛关注^[16]。根据相变形态,相变材料可分为固-固、固-液、固-气和液-气相变材料。然而,固-固相变材料成本较高、相变潜热低;固-气、液-气相变材料相变过程中体积变化较大,实际应用难度高。因此,固-固、固-气和液-气相变材料的实际应用受到限制,固-液相变材料凭借显著的潜热和相变过程前后体积变化较小成为研究热点^[17]。

1 有机固-液相变材料

有机固-液相变材料大致可以分为两类:石蜡类和非石蜡类。石蜡(PA)是来源于石油、页岩油的一类直链烷烃类有机物,熔点在30~90℃,相变潜热范围为180~230 J/g^[18]。非石蜡类主要包括脂肪酸和醇类化合物,其中脂肪酸是一类常见的长链有机

酸,主要包括癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸等,醇类化合物包括脂肪醇、赤藓糖醇(ET)、聚乙二醇(PEG)等,其中脂肪醇包括癸醇、月桂醇、肉豆蔻醇、棕榈醇、硬脂醇等,ET的相变温度约为118℃,潜热高达314 J/g^[19],PEG潜热和相变温度可随相对分子质量(简称分子量)的改变而变化。

在实际应用中,有机固-液相变材料存在一些较为明显的缺陷,如导热性能差、液相泄漏、热稳定性差等。一般情况下,对于大部分金属而言,由于原子核对电子的束缚能力较弱,电子能自由移动以增强导热,因此热导率较高,而有机物自由移动的导热电子较少,因此热导率较低;对于固-液相变材料,无封装情况下,液相由于具有流动性而易发生泄漏现象;对于大部分有机物,由于其晶体一般是由较弱的分子间引力维持,因此易受热分解,热稳定性较差。以上问题限制了有机固-液相变材料的进一步推广与应用。

根据材料复合理论,多元材料体系的热导率与各组分热导率和体系内部复合结构有关^[20],针对有机相变材料导热性能较差的问题,将有机相变材料与高导热改性剂进行复合,有望提高复合体系的热导率。常见的高导热改性剂包括金属泡沫、金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒和碳基材料等,有机相变材料与高导热改性剂的复合方式主要包括:

(1)在相变材料体系中添加纳米高导热改性剂^[21],通过物理混合法等制备复合相变材料,主要借助纳米颗粒的高导热性及高频布朗运动提高复合体系的热导率;(2)将相变材料吸附于高导热多孔介质自身形成的导热网络中^[22],借助体系内部形成的三维互联骨架,为热传导提供良好的路径。

针对液态相变材料泄漏、热稳定性差的问题,一般引入支撑材料如多孔介质提供丰富的微孔道结构,通过混合、浸渍、吸附等过程使相变材料和支撑材料复合定形,基于两者之间的氢键、毛细管力、表面张力等作用,使相变材料在液化时,在限域环境下不发生泄漏,并且复合材料的外部形态不发生任何明显的变化,由于多孔介质多为无机多孔介质,因此,有望进一步提高复合相变材料热稳定性。

碳基材料因具备多孔结构、热导率高、化学稳定性好、可塑性强、易获取、密度低、比表面积大等特点,可用作相变材料的高导热改性剂和多孔支撑材料,并有望同时解决相变材料导热性能差、液相泄漏、热稳定性差等问题。碳基材料按照维度可以分为一维、二维和三维材料,一维碳基材料包括碳纤维^[23]和碳纳米管^[24-25],二维碳基材料包括石墨烯^[26-27]和氧化石墨烯^[28],三维碳基材料包括碳泡沫^[29]、石

墨烯气凝胶^[30]、膨胀石墨^[31]等。

本综述总结了近几年来基于碳基材料强化相变材料导热及定形封装的研究成果, 着重讨论碳纤维 (CFs)、碳纳米管 (CNTs)、石墨烯纳米片 (GNPs)、氧化石墨烯 (GO)、石墨烯气凝胶 (GA)、碳泡沫 (CF)、膨胀石墨 (EG) 等不同维度的碳基材料对相变材料的结构、热性能、定形封装、热循环稳定性等的影响, 并对碳基材料的优势做出总结及利用碳基材料改性相变材料的未来做出展望。

2 一维碳基材料

2.1 碳纤维

CFs 是一种新型纤维材料, 具有模量高、强度高的特点, 其保留了碳材料固有特性, 同时又具备较高的可塑性。在相变储能领域, CFs 常用作导热添加剂, 其沿面内方向具有超过 900 W/(m·K) 的高

热导率^[32]。

CFs 纵横比较大, 具有较出色的各向异性导热性能。ZHANG 等^[33]将 CFs 定向排列并浸渍熔融的 PA 中, 制备了高纵向热导率 [5.63 W/(m·K)] 和低横向热导率 [0.77 W/(m·K)] 的复合相变材料。SHENG 等^[34]将剑麻纤维直接炭化成多孔定向导热蜂窝状 CFs, 以 PA 为 PCMs 制备了纵向热导率为 1.73 W/(m·K)、横向热导率为 0.62 W/(m·K) 的复合相变材料。SHENG 等^[35]通过对医用吸水棉进行一系列处理, 得到由石墨烯包裹和垂直排列的中空碳纤维构成的三维碳骨架, 在真空加热条件下, 将 PA 浸渍于三维碳骨架中制备各向异性导热、形状稳定的复合相变材料, 其制备流程示意如图 1 所示。当碳骨架质量分数为 8.5% 时, 复合相变材料表现出高横向热导率 [1.36 W/(m·K)] 和高纵向热导率 [2.68 W/(m·K)]。

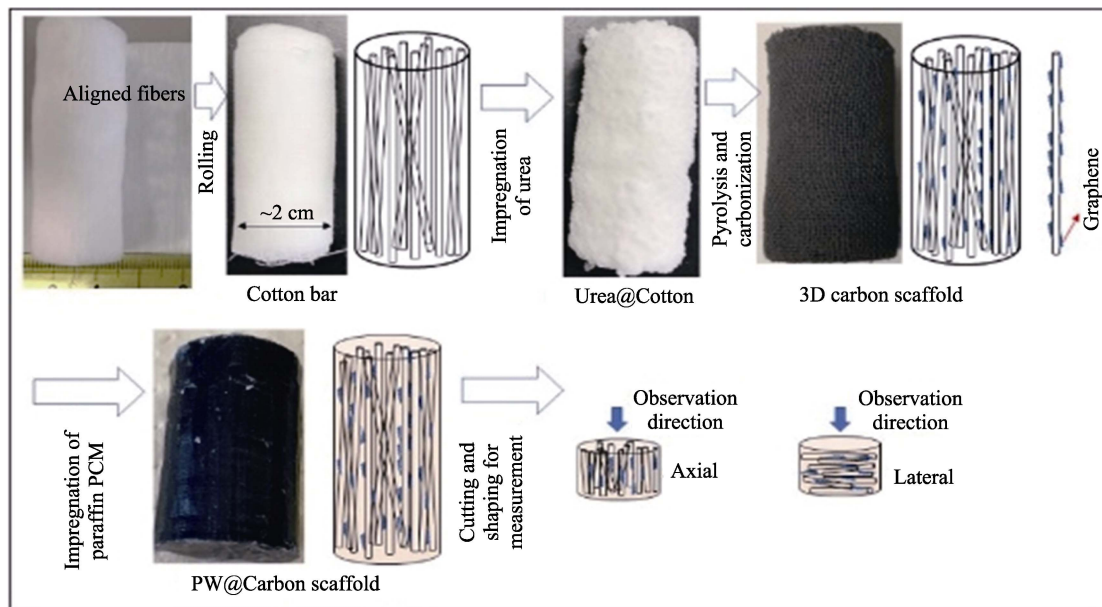


图 1 三维碳骨架、PA/碳骨架复合相变材料的制备流程示意图^[35]

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of three-dimensional carbon scaffold, PA/carbon scaffold composites^[35]

利用 CFs 的各向异性导热性能, 能制备出较为理想的定向导热复合相变材料, 以减少导热路径周围热量的散失, 这种各向异性导热复合相变材料可应用于诸如电池包和电子器件的快速散热以及太阳能热电发电机等。

为解决 PCMs 低热导率限制在中高温相变储能系统的实际应用, DONG 等^[36]以 ET 为 PCMs, 制备了 CFs 基复合相变材料, 当 ET 质量分数为 78% 时, CFs 基复合相变材料的熔化和凝固潜热分别为 283.15 和 187.66 J/g; 当 CFs 体积分数为 14.8% 时, CFs 基复合相变材料热导率高达 24.4 W/(m·K), 比 ET 提高了 32.4 倍, 该复合相变材料还具备良好的

热导率保持性, 即在经过 100 次热循环测试后, 热导率下降幅度较小。NOMURA 等^[37]以 ET 为相变材料, 通过热压法制备了 CFs 基复合相变材料 (PCC), 并在 PCC 中成功构建了 CFs 导热网络, 随 CFs 体积分数的增大, PCC 热导率逐渐提高。JIANG 等^[38]以制备的碳黏接碳纤维 (CBCF) 单体为支撑材料, PA 为相变材料, 得到一系列 PA 基复合相变材料, 其热导率可高达 13.82 W/(m·K), 是纯 PA 热导率的 57 倍。在上述研究中, 由于复合相变材料中的 CFs 堆叠形成了连续多孔网状结构, PCMs 的热导率显著提高, 因此, 维持 CFs 网络结构的稳定性是提高复合相变材料热性能的一个重要因素。

相较于其他纳米材料,CFs 不易发生团聚,ZHANG 等^[39]首先通过两步法制备了 C₂₅ 和 C₅ (C 表示碳纤维,25 和 5 表示横纵比)2 种短链 CFs,再以 ET 为 PCMs 制备了 C₂₅、C₅ 基复合相变材料,当 CFs 质量分数为 10% 时,C₂₅、C₅ 基复合相变材料的热导率分别为 3.91 和 2.46 W/(m·K),2 种复合材料的 SEM 图中并没有发现 CFs 团聚的现象。因此,利用 CFs 作为导热添加剂,可在一定程度上减少对复合材料的改性。CHENG 等^[40]将十四醇(TD)分别与 CFs 和铜粉(CuP)混合制得 TD-CFs、TD-CuP 复合相变材料,两者的热导率随着 CFs 和 CuP 质量分数的增加呈逐渐增大的趋势,最高可达 1.617 和 1.589 W/(m·K),CFs 导热增强效果较优于 CuP。

在上述研究中,CFs 分别与 PA、ET 和 TD 等 PCMs 共混,显著提高了 PCMs 热导率,这是由于通过 CFs 堆叠的薄且多孔的网络结构,优化了 PCMs 导热路径。构建 CFs 导热网络结构是提高复合相变材料热导率的关键;此外,维持 CFs 导热网络结构的稳定性是提高复合相变材料耐久性的关键。

2.2 碳纳米管

CNTs 是具有特殊结构的一维碳基材料,其长径比大,在长度方向上的换热性能很高。自 IJIMA^[41]发现 CNTs 以来,对 CNTs 的应用研究很多。近年来,CNTs 凭借超高热导率 [3000 W/(m·K)]^[42]及其空腔结构,为进入其中的 PCMs 提供一定的保护作用,提高了 CNTs 与 PCMs 的协同作用,从而赋予复合相变材料优异的形状稳定性。因此,CNTs 作为导热增强材料可提高复合相变材料的热导率^[43-47]。

对 CNTs 进行一定程度的酸洗处理,能去除 CNTs 所含的杂质,提高 CNTs 的纯度和质量,以赋予 CNTs 更好的热性能^[48]。王文涛等^[49]以酸处理的多壁碳纳米管(A-M)作为光吸收剂和导热、导电剂,以 PEG 为相变成分,羧基纤维素纳米纤维(CNFs)为支撑材料,制备了柔性相变复合膜,其潜热高于 100 J/g。当 A-M 质量分数为 7% 时,柔性相变复合膜在一定条件下光热转换效率高达 90.01%。ZHANG 等^[50]对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行不同时间的酸氧化处理,结果表明,随着酸氧化处理时间的增加,MWCNTs 的长度无明显变化,但杂质和突起明显减少,弯曲程度也降低,同时管径增大。用酸氧化处理后得到的 A-MWCNTs 吸附 PA,当 A-MWCNTs 质量分数为 10% 时,制得的复合相变材料热导率为 0.378 W/(m·K),熔化潜热为 55.60 J/g。CHEN 等^[51]用浓硫酸和硝酸对 MWCNTs 进行纯化处理,然后以硬脂酸(SA)为相变材料,制得 SA@MWCNTs 复合相变材料。当 SA 质量分数为 47%、SA@MWCNTs 密度分别为 900.0、1000.0、

1100.0、1200.0、1300.0 kg/m³ 时,热导率依次为 7.159、8.215、9.134、10.058、11.154 W/(m·K)。为提高 CNTs 对相变材料的吸附量,WANG 等^[52]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为封端剂,通过原位合成法将金属有机框架(MOFs)纳米颗粒修饰到 CNT 表面后,封装 PEG 制备了 PEG/CNT@Cr-MIL-101-NH₂ 复合相变材料,其制备示意图如图 2 所示。MOFs 的多孔结构使其可以吸附更多的 PEG,并且修饰在 CNT 的 MOFs 纳米颗粒具备毛细管力与表面张力,有效改善了 PCMs 的液相泄漏问题。

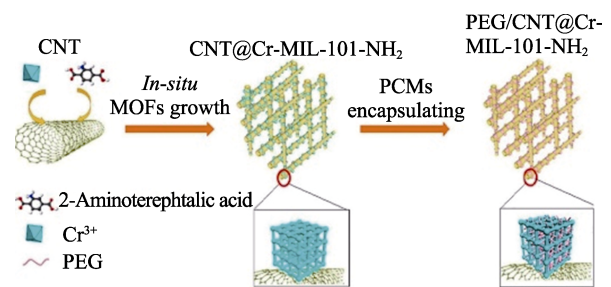


图 2 PEG/CNT@Cr-MIL-101-NH₂ 复合相变材料的合成示意图^[52]

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis of PEG/CNT@Cr-MIL-101-NH₂ composite phase change material^[52]

为降低碳基材料应用于相变储能领域的成本,以提高其经济性,廉价可再生的生物质碳材料的利用提供了新的思路。ZHENG 等^[53]以成熟生毛竹竿为原料制得炭化薄壁组织(CPC),与羧基化 CNTs (CNTs-COOH)复合制得 CPC-CNTs 复合材料,将 PEG 分别真空浸渍 CPC 和 CPC-CNTs,得到 PEG/CPC 和 PEG/CPC-CNTs 复合相变材料,其热导率分别为 0.368 和 0.494 W/(m·K)。

CNTs 还是高效的电热、光热转换材料。CAO 等^[54]将 CNTs 整齐排列在泡沫镍(NF)上,制得 CNTs 纳米阵列复合材料,然后将其与 1-十六胺(HDA)复合,制得复合相变材料,其热导率为 0.215 W/(m·K),熔化潜热为 132.2 J/g,在 30 V 电压下对复合相变材料进行电热性能测试,开启电源后,温度逐渐升高,840 s 后达到 38 °C;断开电源后,温度快速下降,展现了该复合相变材料在电热领域的应用潜力。CAO 等^[55]基于正十六烷和 MWCNTs 制备了光热转换效率为 64.8% 的复合相变材料,并将其用于太阳能光热等热能存储,对应的热导率为 0.8770 W/(m·K)。ZHANG 等^[56]将 CNT 海绵浸入熔融癸二酸中,制得 CNT 基复合相变材料,其热导率为 7.27 W/(m·K),较癸二酸本体热导率 [0.26 W/(m·K)] 提高了近 27 倍。对复合相变材料进行光热转换测试,温度从室温升至 112 °C 仅需 60 s;再恢复至室温的时间为 360 s。以上结果表明,具有优异光热转换性能的复

合相变材料可作为直接太阳光吸收剂应用于工业热利用, 如热水器、预热燃烧器等。

CNTs 虽然能够改善 PCMs 的热导率, 但自身也存在一些不利的空位和波形, 可对 CNTs 进行酸氧化处理, 从而赋予 CNTs 更好的化学活性和物理特性; 在 CNTs 不能有效防止相变材料的液相泄漏时, 可在 CNTs 的壳表面用多孔材料, 如 MOFs 纳米颗粒进行修饰。另外, 利用 CNTs 增强导热的复合相变材料在光热转换、电热转换中具备应用潜力。

3 二维碳基材料

3.1 石墨烯纳米片

2004 年, NOVOSELOV 等^[57]通过 Scotch-Tape 方法成功地从石墨中剥离得到具有二维结构的 GNP, 开启了与二维碳材料相关的研究。GNPs 由于具有超高热导率〔约 5000 W/(m·K)〕和大比表面积^[58], 而受到广泛关注。

为了探究 GNP 含量对 PEG 热导率的影响, XU 等^[59]利用 PEG、聚乙烯醇缩丁醛 (PB)、GNPs 制备复合相变材料, 当 GNP 质量分数分别为 1%、3%、5% 时, 复合相变材料热导率依次为 0.30、0.90、2.04 W/(m·K), 分别是 PEG/PB 热导率的 1.30、3.91、8.87 倍。可以看出, 随着 GNP 质量分数的逐渐增加, 复合材料的热导率也逐渐增大。SILAKHORI 等^[60]将 GNP 添加到石蜡/聚吡咯中通过聚合反应制备了复合相变材料, 当掺入 GNP 质量分数为 1.6% 时, 该复合相变材料的热导率为 0.43 W/(m·K), 比纯石蜡提高了 38.7%。WANG 等^[61]以 PEG/SiO₂ 为定形相变材料, Fe₃O₄ 功能化石墨烯纳米片为能量转换介质, 制备了多功能纳米复合材料。该材料在交变磁场和太阳光照射下具有较高的磁热、光热能量转换和存储效率 (分别为 46.0% 和 92.0%)。TANG 等^[62]利用 PA、高密度聚乙烯、GNPs 制备了一种复合相变材料, 在含有质量分数 4% GNP 的条件下, 复合相变材料热导率提高到 0.8219 W/(m·K)。CHEN 等^[63]以活性氧化铝 (AAO) 为支撑材料, SA 为相变材料, 制备了 SA/AAO 定形复合相变材料, 但热导率仅为 0.4987 W/(m·K), 引入 GNP 后, 对应的热导率提高到 1.7124 W/(m·K); 此外, SA 吸附在 AAO 上, GNP 分散到 SA/AAO 表面上, 这种结构可以进一步防止 SA 在熔融过程中泄漏。不饱和聚酯树脂 (UPR) 是一种良好的支撑材料, 但它本身热导率较低, HE 等^[64]以 UPR 为支撑材料制得的 PEG/UPR 复合相变材料的热导率仅为 0.29 W/(m·K), 难以满足工业生产需求。引入 GNP 后, 制备了 GNP 质量分数依次为 0.5%、1.0%、1.5%、

2.0% 的 PEG/UPR/GNPs 复合相变材料, 并记为 S1~S4, 其热导率如图 3 所示。由图 3 可知, 随着 GNP 质量分数的增加, 对应的热导率依次增大, S4 最高达 0.67 W/(m·K), 并且其熔化潜热和凝固潜热分别在 140~144 和 128~133 J/g 之间。

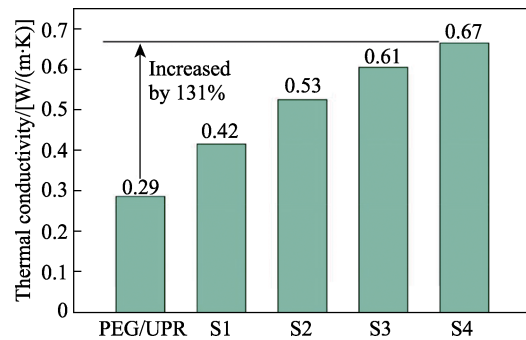


图 3 PEG/UPR 及其复合相变材料的热导率^[64]

Fig. 3 Thermal conductivity of PEG/UPR and its composite phase change materials^[64]

GNPs 能帮助微胶囊复合相变材料构建导热通路, 强化导热效率。KANG 等^[65]用界面缩聚法制备以 PA 为相变材料的 PA@SiO₂ 微胶囊, 再与硅橡胶 (SR) 复合制备了复合相变材料。当 PA@SiO₂ 的质量分数为 70% 时, 复合相变材料的热导率和相变潜热分别为 0.37 W/(m·K) 和 126.1 J/g; 通过在制备复合相变材料过程中引入 GNP, 复合相变材料热导率进一步提高到 2.69 W/(m·K)。虽然 GNP 可解决微胶囊复合相变材料的低热导率问题, 但因 GNP 易发生团聚很难直接均匀地掺入到微胶囊中。CHEN 等^[66]为解决该问题, 用多糖作为分散剂, GNP 与再生的纳米几丁质结合作为 Pickering 乳化剂^[67], 再采用 Pickering 乳液聚合法制备了 GNP 嵌入、以聚脲 (PUA) 为外壳、以正二十二烷 (C22) 为芯材的 GNP/PUA@C22 微胶囊复合相变材料, 由于 GNP 与再生的纳米几丁质之间疏水性和静电相互作用, 增强了稳定性, 当 GNP 质量分数为 10% 时, 微胶囊复合相变材料热导率为 0.65 W/(m·K), 熔化潜热为 185.5 J/g。

AAO、UPR 这类孔隙率高、吸附力强的支撑材料, 在与相变材料如 PEG、SA、PA 等复合后得到的复合相变材料表现出低热导率, 针对这一现象, 可以利用高导热 GNP 来有效解决。GNPs 与 AAO、UPR 这类支撑材料, 以及 PEG、SA、PA 等相变材料都具备良好的化学相容性, GNP 较大的比表面积还能有效降低 GNP 与支撑材料之间的界面热阻, 提高导热效率。此外, 在 GNP 因为自身团聚反应而难以均匀分布到微胶囊壳层表面时, 可利用对应的分散剂来解决这一问题, 以提高微胶囊复合相变材料在各领域的应用潜力。

3.2 氧化石墨烯

GO 是一种高导热光热转换材料, 其制备成本较低、柔韧性高、质量轻, 且表面富含羧基、羰基和羟基等含氧官能团^[68-69], 可通过化学或热还原处理来提高 GO 的电学和热学等性能^[70]。人们对氧化石墨烯改性储能材料进行了大量的研究。

YANG 等^[71]以 GO 和氮化硼 (BN) 分别作为导热填料和支撑材料, 提高了 PEG/GO/BN 复合相变材料的定形效果和热导率, 当 GO 和 BN 质量分数分别为 4% 和 30% 时, PEG/GO/BN 热导率达到 3.00 W/(m·K)。LU 等^[72]将 GO 纳米片嵌入木粉 (WP) 的表面制备了 WP@GO 复合材料, 然后以异氰酸酯 (-NCO) 封端的 PEG 预聚体 (PEG-pre) 链段作为相变功能链, PEG-pre 与 WP@GO 之间生成聚氨酯 (PU)^[73], 制备了 PU/WP@GO 复合相变材料。当 PEG-pre、WP、GO 的质量分数分别为 70.0%、28.8% 和 1.2% 时, PU/WP@GO 热导率最高, 为 2.32 W/(m·K)。ZHOU 等^[74]将三聚氰胺泡沫 (MF) 浸入到 GO 悬浮液中得到 GO@MF (GM), 将聚苯胺 (PANI) 加入到熔融 ET 中, 得到 PANI@ET (PET), 最后将 GM 完全浸入到 PET 悬浮液中, 得到 GM/PANI@ET 复合相变材料 (GMPET), GMPET 热导率最高达到 1.58 W/(m·K), 对比纯 ET 的热导率 [0.57 W/(m·K)] 提高了 1.77 倍, 这可归因于 MF

的骨架被 GO 紧密覆盖, 形成了层状结构, 从而提供了更宽广的导热通道。

针对 GO 优异的光热转换效应, ZHANG 等^[75]利用异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷 (IPTS) 对 GO 改性, 得到改性 GO (记为 MGO), 将 MGO 共价连接到 SiO₂ 封装 PA 的相变微胶囊 (记为 EP) 的外壳上, 制得了 EP@MGO 复合相变材料, 其热导率为 1.603 W/(m·K), 封装率为 83.6%, 同时表现出良好的光热转换性能, 光热转换和存储效率达到 64.4%, 且具有良好的热循环稳定性。有机颜料是一种优异的光能吸收材料, 可以避免相分离, 但在光热转换材料辐射跃迁中产生的荧光会有一些程度上的能量耗散, 降低光热转换效率^[76]。因此, 为了减少这部分能量的耗散, WANG 等^[77]通过利用蓝色葱醌染料 (Bdye) 与 GO 之间的荧光共振能量转移 (FRET) 效应, 提高光热转换效率、降低荧光效应。在该研究中, 将羧基化的 GO 与 Bdye 进行复合得到 GO-co-Bdye 复合材料, 再用 PEG 熔融浸渍制得 PEG/GO-co-Bdye 复合相变材料, 其制备过程如图 4 所示, 复合相变材料的热导率为 0.499 W/(m·K), 是纯 PEG 热导率的 1.98 倍。GO 不仅提高了复合材料的热导率, 还可利用 GO 和 Bdye 之间的 FRET 效应, 降低了光热转换中能量的散耗, 储能效率高达 88.6%, 这为 GO 在 PCMs 领域的应用提供了一种新的思路。

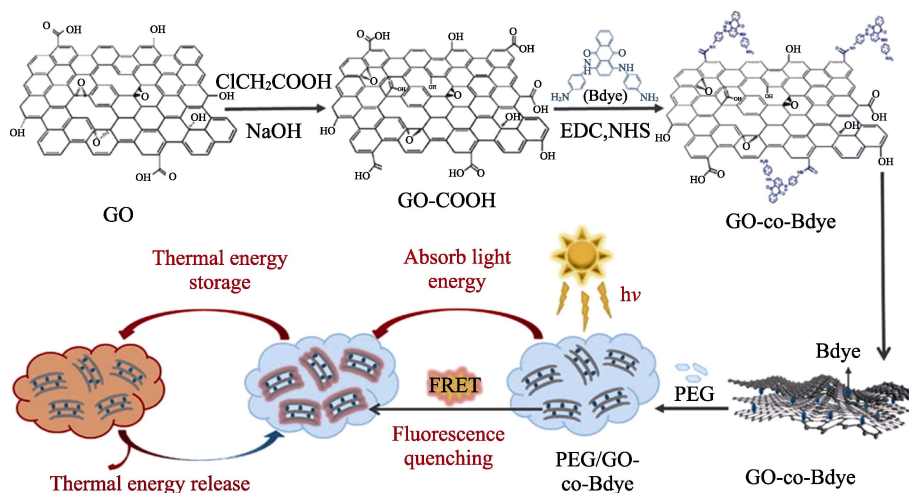


图 4 PEG/GO-co-Bdye 复合相变材料的制备示意图^[77]

Fig. 4 Schematic illustration of preparation process of PEG/GO-co-Bdye composite phase change material^[77]

值得一提的是, GO 对声波也有响应, GO 纳米材料能够吸收声波, 并在振动模式下通过固体域分子摩擦将其转化为热能, 如不采取相应储热措施, GO 产生的热量又会迅速地释放到周围环境。在这个前提下, LIU 等^[78]以铁离子 (Fe^{3+}) 和亚铁离子 (Fe^{2+}) 为交联剂, 使 GO 交联在一起形成三维网络结构, 制备了具有声热转换效应的 PEG/ Fe_3O_4 -GO

复合相变材料。当 PEG 质量分数为 90% 时, PEG/ Fe_3O_4 -GO 复合相变材料的热导率最高为 0.36 W/(m·K), 并且在声波频率为 3519 Hz 处的吸声系数高达 0.75, 该复合材料有望应用于超声治疗等领域。GO 还是性能良好的包覆材料, CHI 等^[79]利用正十四醇 (TD)、EG 和 GO 制备了 TD/EG-GO 复合相变材料, 其熔化潜热为 189.5 J/g, 凝固潜热为 187.9 J/g,

热导率为 4.654 W/(m·K), GO 包覆 EG 的结构有效防止了 TD 的泄漏, 经过 500 次热循环后, 相变潜热下降不到 1%, 体现了 GO 包覆的多重益处。

GO 是一种优异的包覆材料, 包覆支撑材料能够为相变材料提供更强的毛细管力和表面张力, 防止液相泄漏的问题。另外, GO 表面富含含氧基团, 可通过接枝的方式与有机染料复合后降低有机染料光热转换过程中能量的耗散, 提高光热转换效率。利用 GO 对声波的响应, 吸附 PCMs 制备复合相变材料在声热转换方面也具备较大的应用潜力。

4 三维碳基材料

4.1 碳泡沫

CF 是一种三维网状结构的多孔碳材料, 其网状结构通过气泡和相互连接的孔壁组成, CF 具有良好的导热性能^[80-81]; 此外, CF 的可塑性强, 能够被发泡制成所需要的各种形状^[82]。

WANG 等^[83]将三聚氰胺泡沫 (MF) 在电炉高温环境中进行不同程度的石墨化, 选择 600 °C 处理的石墨化碳泡沫作为骨架, 并与 NiO 纳米壁耦合, 得到 NiO@CF 复合材料, 用十八醇 (OC) 浸渍 NiO@CF 制得复合相变材料, 其热导率为 1.12 W/(m·K), 而纯十八醇的热导率为 0.24 W/(m·K), 这是因为, NiO@CF 的分级结构加快了热量的传递, 为制备高导热有机复合相变材料提供了有价值的途径。对碳泡沫进行不同程度的石墨化, 可以赋予碳泡沫不同的骨架结构。SHI 等^[84]以淀粉和干酵母粉为原料, 在梯度温度下炭化, 采用发泡和蒸气法制备 CF, 然后将 PA 封装在 CF 中得到 PA/CF 复合相变材料, 当炭化温度为 1100 °C 时, PA 质量分数达到最大 (72.79%), 此时对应的热导率达 0.339 W/(m·K)。WU 等^[85]分别在 1000、1200、1400 °C 下开发了具有梯度分级多孔结构的三维石墨化碳泡沫 (GCF), 得到 GCF-1000、GCF-1200、GCF-1400, 其中 GCF-1200 具有最高的孔隙率, 因为温度过高会使 GCF 孔洞坍塌。将 GCF-1200 真空浸入熔融的 SA, 制得 SA/GCF-1200 复合相变材料, 其热导率为 1.012 W/(m·K)。当 SA 质量分数为 85% 时, SA/CF 和 SA/GCF-1200 的泄漏实验结果如图 5 所示。相较于 SA 和 SA/CF 样品, SA/GCF-1200 没有出现液相泄漏的现象, 说明高温石墨化的 CF 具备良好的防止 SA 液相泄漏性能。ZHANG 等^[86]将 CF 与 Al(NO₃)₃ 在 1600 °C 下进行碳热反应, 得到超薄壁介孔表面碳泡沫 (UMSCF-1600), 将 UMSCF-1600 与 SA 熔融共混制得 SA/UMSCF-1600 复合相变材料, 其热导率为 1.725 W/(m·K), SA 质量分数为 74.62%。

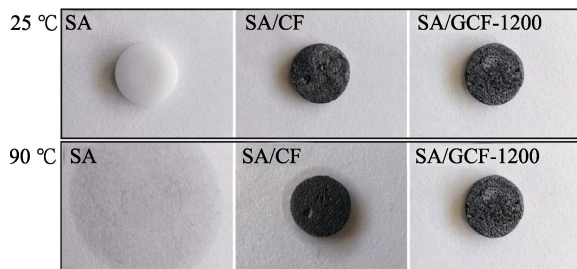


图 5 SA、SA/CF 和 SA/GCF-1200 复合材料在 90 °C 下进行 0.5 h 泄漏实验前后的照片^[85]

Fig. 5 Photos of SA, SA/CF and SA/GCF-1200 composites before and after 0.5 h leakage test at 90 °C^[85]

针对电子器件运行过程中的电磁干扰屏蔽和热管理问题, GAO 等^[87]采用还原组装和真空浸渍法制备了 CF/还原氧化石墨烯 (rGO)/PA 双功能复合相变材料, CF 与 rGO 共同构筑了三维导电导热协同网络, 复合材料熔化潜热为 195.30 J/g, 热导率是 PA 的 3.24 倍, 模拟电子芯片的工作温度降低了 17.1 °C。MALEKI 等^[88]使用低成本 MF 衍生的多孔 CF 分别作为 PEG、PA 和棕榈酸 (PAA) 有机相变材料的载体, 制得的 CF/PEG、CF/PA 和 CF/PAA 复合相变材料熔化潜热分别为 145.7、124.0、198.2 J/g, 其中 CF/PA 复合材料的光热转换效率高达 95%。WANG 等^[89]制备了 PA/CF 复合相变材料, 熔化潜热和凝固潜热分别为 221.1 和 213.7 J/g, PA/CF 在光强分别为 200 和 300 mW/cm² 时表现出良好的光热转换效率, 为 53.94% 和 67.43%。

相对于 GNPs 海绵等支撑材料, CF 这类整体性三维连续多孔骨架结构稳定性更强、孔隙率更高, 可以为相变材料提供相对更加稳定的支撑环境, 并且对相变材料都有较强的吸附和导热增强效果。值得注意的是, 对 CF 进行石墨化处理, 可改善 CF 的表面结构和孔隙比。CF 在不同温度下石墨化得到的多孔结构不同, 温度过高可能会引起 CF 的孔隙坍塌, 温度过低有可能使 CF 的多孔结构分布不均匀且不连续, 使得 CF 的吸附效果和导热增强效果不显著, 确定合适的石墨化温度是提高 CF 相变材料吸附量和热导率的重要一步。

4.2 石墨烯气凝胶

GA 是由石墨烯片相互交联而形成多孔网状结构, 继承了 GNPs 的高比表面积、高热导率、良好的化学及热稳定性, GA 的高孔隙率增加了比表面积, 可以吸附更多的相变材料, 因此, GA 对相变材料来说是性能良好的支撑材料^[90]。

为验证 GA 可以作为相变材料的支撑材料, 且吸附相变材料后不发生液相泄漏, 同时能有效增强热导率, ZHAO 等^[91]通过简单的水热法制备了具有

三维连续网络结构的 GA, 然后 GA 吸附 PEG 制备了 GA/PEG 复合相变材料, 其制备过程如图 6 所示, 其中 PEG 质量分数高达 96.0%, 熔化潜热为 223.2 J/g, 凝固潜热为 218.8 J/g, 热导率最高为 0.361 W/(m·K)。

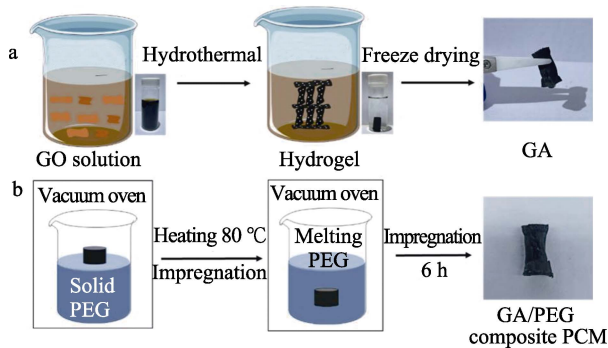


图 6 GA (a) 和 GA/PEG 复合相变材料 (b) 的制备示意图^[91]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation process of GA (a) and GA/PEG composite phase change materials (b)^[91]

为进一步优化 GA 的结构, 开发满足高相变材料含量和优异稳定性要求的复合相变材料, ZHENG 等^[92]将 PA 封装在由 GA 和泡沫铜 (CuF) 组成的载体中, 制备了稳定的复合相变材料, 其光热转化率达 97%, 热导率是 PA 的 9 倍。KONG 等^[93]利用溶胶-凝胶法、2800 °C 高温炭化处理等一系列步骤, 制备了 L-gGA2800 骨架, 并与 PA 复合制备了 L-gGA2800/PA 复合相变材料, 其热导率为 0.92 W/(m·K)。LI 等^[94]利用 CNTs 改性 GA, 制得 CGA 复合材料, 用 PEG 熔融浸渍 CGA, 制得 PEG/CGA 复合相变材料, 其热导率为 0.586 W/(m·K), PEG 质量分数高达 97.6%, 这可归因于 CNTs 的毛细管力和表面张力作用以及 CNTs 的修饰缩短了 CGA 的导热路径。

JIANG 等^[95]选用 GA 作为支撑材料, 1-十六胺 (HDA) 作为相变材料, 通过熔融浸渍法制备了 HDA/GA 复合相变材料。当 $m(\text{HDA}) : m(\text{GA}) = 60 : 1$ 时, HDA/GA 熔化温度为 56.8 °C、凝固温度为 55.0 °C、熔化潜热高达 284.5 J/g、热导率为 0.238 W/(m·K), HDA 质量分数为 86.8%。LI 等^[96]将 GA 膜浸入到熔融 PA 中, 再在 80 °C 下去除膜表面多余的 PA, 然后降至室温, 得到致密石墨烯气凝胶相变膜 (d-GAPHF), PA 质量分数为 85.2%, 合成的 d-GAPHF 具有优异的柔韧性, 熔化潜热约为 182.5 J/g。GUO 等^[97]通过冷冻-解冻法制备了轻质纤维素纳米晶 (CNCs) /石墨烯复合气凝胶 (CGA), 并以此为骨架, 制备了 PEG/CGA 复合相变材料 (PCG), PCG 熔化潜热为 183.2 J/g, 热导率为 0.443 W/(m·K), 这可归因于 CGA 与 PEG 之间存在较强的界面氢键相互作用, 降低了 PEG 与 CGA 界

面声子散射和热阻, 有利于热导率的有效提高。

GA 是一种理想的支撑材料, 质量轻、吸附力强。GA 一般通过水热反应和自组合法来制备, 并且 GA 的多孔骨架结构受水热反应温度的影响。此外, 利用导热添加材料改性 GA, 可以对 GA 的三维多孔骨架结构进一步优化, 强化 GA 之间的相互作用, 减短导热通路, 使改性后 GA 成为具有更强的氢键作用和毛细管力吸附作用的相变材料, 提高吸附量, 避免液相泄漏现象, 从而提高 GA 在相变储能领域内的应用潜力。

4.3 膨胀石墨

EG 具有热导率高、比表面积大、与相变材料相容性好、密度小、质量轻等优点, 能够为相变材料提供较好的导热路径, 是一种理想的多孔基体材料^[98]。

EG 基复合相变材料的热导率和相变材料含量与 EG 堆积密度紧密相关, SHI 等^[99]以 PA 为相变材料, EG 为骨架材料, 制备了 PA/EG 复合相变材料, 当 EG 质量分数为 12% 时, 其热导率为 2.32 W/(m·K), 相变潜热为 103.9 J/g。YU 等^[100]以 PA 为 PCM, 制备了 PCM/EG, 其热导率随着 EG 密度和含量的增大而升高, 当 EG 质量分数为 20%、密度为 800 kg/m³ 时, PA 被完全吸附, 并且 PCM/EG 在压缩过程中形成了一定程度的定向导热能力, 其在与压力方向垂直的 EG 片层方向上的热导率为 7.82 W/(m·K), 在压力方向的热导率为 5.29 W/(m·K)。为进一步提高 EG 基复合相变材料的热导率, XIE 等^[101]以 PA 为相变材料, EG 为骨架材料, 制备了 PA/EG 复合相变材料, 当 EG 堆积密度为 320 kg/m³ 时, 其相变潜热为 140.78 MJ/m³, 热导率为 13.3 W/(m·K)。然后将石墨烯片 (GS) 引入到性能最佳的 PA/EG 复合材料中, 制备了 GS 与 EG 质量比不同的系列复合相变材料 PA/GS/EG。当 $m(\text{GS}) : m(\text{EG}) = 1 : 2$ 时, PA/GS/EG 热导率为 16.5 W/(m·K), 相变潜热为 140.50 MJ/m³。

YAN 等^[102]将高吸附性的 MOFs 与 EG 巧妙结合, 以正十八醇 (OC) 为相变材料, 与 EG、CuS、ZnO 反应, 制备了 OC/EG/CuS@ZnO, 通过调节 ZnO 与 EG 质量比, 得到一系列 OC/EG/CuS@ZnO 复合相变材料。当 $m(\text{ZnO}) : m(\text{EG}) = 1 : 8$ 时, 复合相变材料的熔化潜热为 202.97 J/g, 热导率为 11.77 W/(m·K)。并验证了 OC/EG/CuS@ZnO 具备较强的散热能力, 可应用于太阳能热存储和电子元件散热领域。同样采用 MOFs 修饰 EG 的思路, KUAI 等^[103]首先制备具有金属框架结构的 Co₃O₄, 再以质量分数 1% 的 PVP 为稳定分散剂和交联剂制备了 PVP@Co₃O₄/EG, 再通过熔融共混法添加 OC 制备了 OC/PVP@Co₃O₄/EG 复合相变材料, Co₃O₄ 和 EG 之间的多层结构有利于声子在轴向点周围的有效传输, 使 OC/PVP@Co₃O₄/

EG热导率高达11.4 W/(m·K), 熔化潜热为187.04 J/g。LUO等^[104]应用高导热定形石蜡(ZDJN-28)/EG复合相变材料, 开发了光电-相变材料(PV-PCMs)系统来控制光伏板的温度, 与常规光伏板相比, 在加热过程中, PV-PCMs板温度稳定保持在50℃以下200 min, 延长了146 min, 输出功率平均提高了7.28%。RAKKAPPAN等^[105]将1-癸醇掺入EG中, 通过真空浸渍法制得复合相变材料(CPCM), 其热导率为2.45 W/(m·K), 比纯1-癸醇[0.15 W/(m·K)]提高了15.33倍。将CPCM作为节能蓄冷介质, 对于储存指定量的冷能, CPCM充冷时间比1-癸醇的充冷时间减少了81.85%, 即可以减少81.85%的冷水机组运行时间; CPCM凝固温度比水的结冰温度高约4.1℃, 冷水机组的制冷系数(COP)提高了15.15%。因此, CPCM有望用作冷热储能系统(CTESS)辅助空调系统(ACS)节能蓄冷介质。

EG的热导率与空间结构和自身堆积密度紧密相关, EG对相变材料热导率提升效果显著, 用多面体MOFs修饰EG的表面和孔道, 可增加吸附面积, 构建多层结构网络骨架, 同时, 提供了额外的毛细管力和表面张力。EG基复合相变材料在太阳能热利用、光伏发电热管理、暖通等领域具有较大的应用潜力。

5 结束语与展望

针对有机固-液相变材料热导率低、液相泄漏、热稳定性较差等问题, 通过一维、二维、三维碳基材料分别对其进行改性, 得到导热增强、无泄漏、热稳定性良好的复合相变材料, 本文综述的一维、二维、三维碳基材料分别可将复合相变材料热导率提升至24.4^[36]、4.654^[79]、16.5^[101] W/(m·K), 虽然导热增强效果明显, 但目前仍然存在一些问题。

(1) 有机相变材料工业化进程缓慢, 主要原因是其实际应用研究还不充分, 尤其是从基础研究向产业化应用推进方面。虽然本文已综述了近年来基于碳基材料导热增强的相关工作, 但与实际应用密切相关的复合相变材料的热循环稳定性研究主要还是集中在实验室规模, 而且与实际使用循环条件差异较大, 尤其是储热与放热之间存在的间歇环节在已有研究中体现较少, 但在实际场景下间歇较为常见且持续时间较长, 对复合相变体系结构稳定性影响也较大, 因此, 针对中试以及大规模应用场景下的相变材料储放热特性研究仍需持续推进; 另外, 部分碳基材料成本较高, 如石墨烯纳米片等, 虽然其导热增强效果较好, 但是如何解决成本问题则是其实际应用推广需要着重解决的问题, 生物质碳材

料具有价格低廉的优点, 但制备工艺还不成熟, 如何批量化和低成本化生产制备工艺, 以适应有机相变材料大规模推广应用的要求, 是基于生物质碳材料进行强化导热所面临的重要课题。

(2) 从基础研究角度出发, 在广泛应用有机相变材料前, 其本身还存在一些固有问题需要解决。多元材料体系热导率与各组分热导率以及体系内部结构有关。目前, 基于碳基材料增强有机相变材料导热的研究主要集中在高导热改性剂的筛选上, 今后需要深入研究有机相变材料与高导热改性剂之间的作用机理, 进一步确定复合相变材料热导率与体系内部结构的关系; 虽然高导热改性剂或多孔支撑材料能增强有机相变材料热导率或有效防止液相泄漏, 但由于高导热改性剂或多孔支撑材料不能作为复合相变材料的有效相变成分, 导致潜热值降低, 进而影响复合相变材料储放热性能, 因此, 如何确定最佳两者的配比, 以平衡导热增强与潜热降低之间的关系是必须考虑的问题之一; 纳米高导热改性剂的分散稳定性、高导热多孔介质导热网络的结构稳定性也是直接影响复合相变材料热循环稳定性的重要因素, 为进一步延长复合相变材料使用周期, 如何通过结构优化或表面处理工艺等提高纳米高导热改性剂在基体中的分散性以及维持高导热多孔介质导热网络稳定性是值得深究的课题之一; 此外, 防液相泄漏多孔支撑材料一般存在热导率较低的问题, 可通过添加高导热材料进行改性, 对于一维碳材料如碳纳米管等不能有效防止液相泄漏, 可通过在表面修饰多孔材料进行改性, 由此可发现, 将多种材料进行耦合, 利用协同作用改善有机相变材料的导热性能、防止液相泄漏是目前的研究热点之一。

参考文献:

- [1] WANG P, GONG G C, CAI L Q, *et al.* Investigation of the ratio of exergy consumption to energy consumption for building energy efficiency[J]. *International Journal of Green Energy*, 2018, 15(12): 681-691.
- [2] LI W L, ZHOU Y Y, CETIN K, *et al.* Modeling urban building energy use: A review of modeling approaches and procedures[J]. *Energy*, 2017, 141: 2445-2457.
- [3] NIU S S, CHENG J J, ZHAO Y Q, *et al.* Preparation and characterization of multifunctional phase change material microcapsules with modified carbon nanotubes for improving the thermal comfort level of buildings [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 347: 128628.
- [4] GOLDBERG M, LANGER R, JIA X Q. Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering[J]. *Journal of Biomaterials Science*, 2007, 18(3): 241-268.
- [5] KIM Y J, KIM B, KIM J W, *et al.* Combination of nanoparticles with photothermal effects and phase-change material enhances the non-invasive transdermal delivery of drugs[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 135: 324-331.
- [6] TEHRANI S S M, SHORAKA Y, NITHYANANDAM K, *et al.* Cyclic performance of cascaded and multi-layered solid-PCM shell-and-tube thermal energy storage systems: A case study of the 19.9 MW.

- Gemasolar CSP plant[J]. *Applied Energy*, 2018, 228: 240-253.
- [7] NAZIR H, BATOOL M, OSORIO F J B, *et al.* Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 129: 491-523.
- [8] ZHANG H L, BAEYENS J, CÁ CERES G, *et al.* Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53: 1-40.
- [9] HEU C S, KIM S H, LEE H S, *et al.* Layer-by-layer assembled phase change composite with paraffin for heat spreader with enhanced cooling capacity[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 204: 112287.
- [10] JEON J, PARK J H, WI S, *et al.* Latent heat storage biocomposites of phase change material-biochar as feasible eco-friendly building materials[J]. *Environmental Research*, 2019, 172: 637-648.
- [11] AFSHARPANAH F, IZADI M, HAMEDANI F A, *et al.* Solidification of nano-enhanced PCM-porous composites in a cylindrical cold thermal energy storage enclosure[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2022, 39: 102421.
- [12] JIANG D H (蒋达华), YANG H T (杨昊天), LIU J T (刘景滔), *et al.* Thermal properties of capric acid/octadecanol binary phase change materials[J]. *Materials China (中国材料进展)*, 2023, 42(2): 168-173.
- [13] LIU Z L, TANG B T, ZHANG S F. 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.
- [14] DAI Y Z (戴远哲), TANG B (唐波), ZHANG Z Y (张振宇), *et al.* Research progress of thermophysical properties of porous carrier-based hydrated salts phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(9): 1755-1761, 1824.
- [15] LU Y K (卢昀坤). Study on preparation technology and properties of high temperature phase change composite heat storage materials[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing (北京科技大学), 2022.
- [16] WANG Y B, LI J W, MIAO W J, *et al.* Preparation and characterizations of hydroxyapatite microcapsule phase change materials for potential building materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 297: 123576.
- [17] JIA Z Y, HU C S, ZHANG Y A, *et al.* Exploring electro-thermal conversion in phase change materials: A review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 175: 107809.
- [18] FANG G H (方桂花), SUN P B (孙鹏博), YU M H (于孟欢), *et al.* Research progress in improving thermal properties of paraffin phase change materials[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2022, 51(8): 2433-2436, 2441.
- [19] MA C (马超), WANG J (王静), JI Z J (冀志江), *et al.* A review of erythritol-based composite phase change materials[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(11): 11180-11187, 11208.
- [20] KLETT J W, ERVIN V J, EDIE D D. Finite-element modeling of heat transfer in carbon/carbon composites[J]. *Composites Science and Technology*, 1999, 59(4): 593-607.
- [21] HE M Z (何媚质), YANG L W (杨鲁伟), ZHANG Z T (张振涛). Research progress of organic-inorganic composite phase change materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(12): 4709-4718.
- [22] ZHANG S, FENG D L, SHI L, *et al.* A review of phase change heat transfer in shape-stabilized phase change materials (ss-PCMs) based on porous supports for thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 110127.
- [23] LI A J, XU J, ZHANG F Z, *et al.* A microstructure-based model for the thermal conductivity of carbon fibers[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2024, 303: 117309.
- [24] YU S, JEONG S G, CHUNG O, *et al.* Bio-based PCM/carbon nanomaterials composites with enhanced thermal conductivity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 120(SI): 549-554.
- [25] WANG J F, XIE H Q, XIN Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes[J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 488(1/2): 39-42.
- [26] LI H R, JIANG M, LI Q, *et al.* Aqueous preparation of polyethylene glycol/sulfonated graphene phase change composite with enhanced thermal performance[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 75: 482-487.
- [27] GOLI P, LEGEDZA S, DHAR A, *et al.* Graphene-enhanced hybrid phase change materials for thermal management of Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 37-43.
- [28] AJDARI H, AMERI A. Performance assessment of an inclined stepped solar still integrated with PCM and CuO/GO nanocomposite as a nanofluid[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 49: 104090.
- [29] MALEKI M, SHARIFI N, KARIMIAN H, *et al.* Electro-driven carbon foam/PCMs nanocomposites for sustainable energy management [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 67: 107599.
- [30] ABBASIAN-NAGHNEH S, KALBASI R. Implementation of ANN and GA on building with PCM at various setpoints, PCM types, and installation locations to boost energy saving and CO₂ saving[J]. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 2022, 144: 110-126.
- [31] KARAMI B, AZIMI N, AHMADI S. Increasing the electrical efficiency and thermal management of a photovoltaic module using expanded graphite (EG)/paraffin-beef tallow-coconut oil composite as phase change material[J]. *Renewable Energy*, 2021, 178: 25-49.
- [32] HUANG X, ALVA G, LIU L K, *et al.* Microstructure and thermal properties of cetyl alcohol/high density polyethylene composite phase change materials with carbon fiber as shape-stabilized thermal storage materials[J]. *Applied Energy*, 2017, 200: 19-27.
- [33] ZHANG P F, QIU Y, LI Q, *et al.* Anisotropically conductive phase change composites enabled by aligned continuous carbon fibers for full-spectrum solar thermal energy harvesting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141940.
- [34] SHENG N, RAO Z H, ZHU C Y, *et al.* Honeycomb carbon fibers strengthened composite phase change materials for superior thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 164: 114493.
- [35] SHENG N, ZHU R J, NOMURA T, *et al.* Anisotropically enhanced heat transfer properties of phase change material reinforced by graphene-wrapped carbon fibers[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 206: 110280.
- [36] DONG K X, SHENG N, ZOU D Q, *et al.* A high-thermal-conductivity, high-durability phase-change composite using a carbon fibre sheet as a supporting matrix[J]. *Applied Energy*, 2020, 264: 114685.
- [37] NOMURA T, TABUCHI K, ZHU C Y, *et al.* High thermal conductivity phase change composite with percolating carbon fiber network[J]. *Applied Energy*, 2015, 154: 678-685.
- [38] JIANG Z, OUYANG T, YANG Y, *et al.* Thermal conductivity enhancement of phase change materials with form-stable carbon bonded carbon fiber network[J]. *Materials & Design*, 2018, 143: 177-184.
- [39] ZHANG Q, LUO Z L, GUO Q L, *et al.* Preparation and thermal properties of short carbon fibers/erythritol phase change materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 136: 220-228.
- [40] CHENG F, ZHANG X G, WEN R L, *et al.* Thermal conductivity enhancement of form-stable tetradecanol/expanded perlite composite phase change materials by adding Cu powder and carbon fiber for thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 156: 653-659.
- [41] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [42] KIM P, SHI L, MAJUMDAR A, *et al.* Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(21): 215502.

- [43] LI X H, ZHU Z Q, YANG P, *et al.* Carbonized wood loaded with carbon dots for preparation long-term shape stabilized composite phase change materials with superior thermal energy conversion capacity [J]. *Renewable Energy*, 2021, 174: 19-30.
- [44] QIAN T T, ZHU S K, WANG H L, *et al.* Comparative study of carbon nanoparticles and single-walled carbon nanotube for light-heat conversion and thermal conductivity enhancement of the multifunctional PEG/diatomite composite phase change material[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 29698-29707.
- [45] FENG L L, WANG C Y, SONG P, *et al.* The form-stable phase change materials based on polyethylene glycol and functionalized carbon nanotubes for heat storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 90: 952-956.
- [46] MENG X, ZHANG H Z, SUN L X, *et al.* Preparation and thermal properties of fatty acids/CNTs composite as shape-stabilized phase change materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 111(1): 377-384.
- [47] SARI A, BICER A, AL-SULAIMAN F A, *et al.* Diatomite/CNTs/PEG composite PCMs with shape-stabilized and improved thermal conductivity: Preparation and thermal energy storage properties[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 164: 166-175.
- [48] DOMAGALA K, BORLAF M, TRABER J, *et al.* Purification and functionalisation of multi-walled carbon nanotubes[J]. *Materials Letters*, 2019, 253: 272-275.
- [49] WANG W T (王文涛), GENG W W (耿伟伟), GUO X L (郭小龙), *et al.* Preparation and properties of flexible phase change composite films with photo/electric-thermal conversion[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2023, 81(6): 595-603.
- [50] ZHANG W, HAO S, WENG J L, *et al.* Composite phase change materials improve the photo-thermal effects of cotton fabrics[J]. *Textile Research Journal*, 2021, 91(11/12): 1239-1252.
- [51] CHEN Y F, ZHANG Q, WEN X Y, *et al.* A novel CNT encapsulated phase change material with enhanced thermal conductivity and photo-thermal conversion performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 184: 82-90.
- [52] WANG J J, HUANG X B, GAO H Y, *et al.* Construction of CNT@Cr-MIL-101-NH₂ hybrid composite for shape stabilized phase change materials with enhanced thermal conductivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 164-172.
- [53] ZHENG C W, ZHANG H Y, XU L L, *et al.* Carbonized bamboo parenchyma cells loaded with functional carbon nanotubes for preparation composite phase change materials with superior thermal conductivity and photo-thermal conversion efficiency[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 56: 104749.
- [54] CAO X Y, YANG L J, CUI J, *et al.* Fatty amine incorporated nickel foam bearing with CNTs nanoarray: A novel composite phase change material towards efficient light-to-thermal and electro-to-thermal conversion[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129516.
- [55] CAO R R, CHEN S, WANG Y Z, *et al.* Functionalized carbon nanotubes as phase change materials with enhanced thermal, electrical conductivity, light-to-thermal, and electro-to-thermal performances[J]. *Carbon*, 2019, 149: 263-272.
- [56] ZHANG Q, LIU J. Sebacic acid/CNT sponge phase change material with excellent thermal conductivity and photo-thermal performance [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 179: 217-222.
- [57] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [58] ZHU Y, SU L P, DENG J Y, *et al.* Impact of GNP content on cure behaviors and diverse properties of epoxy composites modified with graphene nanoplatelets: A comprehensive study[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37: 107014.
- [59] XU C L, WANG W Z, ZHANG H, *et al.* Polyethylene glycol/polyvinyl butyral/graphene nanoplates as composite phase-change materials with high thermal conductivity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 250: 112093.
- [60] SILAKHORI M, FAUZI H, MAHMOUDIAN M R, *et al.* Preparation and thermal properties of form-stable phase change materials composed of palmitic acid/polypyrrole/graphene nanoplatelets[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 99: 189-195.
- [61] WANG W T, UMAIR M M, QIU J J, *et al.* Electromagnetic and solar energy conversion and storage based on Fe₃O₄-functionalised graphene/phase change material nanocomposites[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 196: 1299-1305.
- [62] TANG Y J, JIA Y T, ALVA G, *et al.* Synthesis, characterization and properties of palmitic acid/high density polyethylene/graphene nanoplatelets composites as form-stable phase change materials[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 155: 421-429.
- [63] CHEN Y K, XU C L, CONG R S, *et al.* Thermal properties of stearic acid/active aluminum oxide/graphene nanoplates composite phase change materials for heat storage[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 269: 124747.
- [64] HE L H, WANG H, YANG F, *et al.* Preparation and properties of polyethylene glycol/unsaturated polyester resin/graphene nanoplates composites as form-stable phase change materials[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 665: 43-52.
- [65] KANG L, REN L C, NIU H Y, *et al.* Paraffin@SiO₂ microcapsules-based phase change composites with enhanced thermal conductivity for passive battery cooling[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 230(Part 1): 109756.
- [66] CHEN Y B, YANG G W, CHEN L Y, *et al.* Phase change microcapsules with graphene nanoplates embedded polyurea shell for enhanced thermal conductivity[J]. *Materials Letters*, 2023, 330: 133223.
- [67] WANG H, ZHAO L, SONG G L, *et al.* Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials prepared from SiO₂/TiC-stabilized pickering emulsion polymerization[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 175: 102-110.
- [68] NEELGUND G M, OKI A, BANDARA S, *et al.* Photothermal effect and cytotoxicity of CuS nanoflowers deposited over folic acid conjugated nanographene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(7): 1792-1803.
- [69] ROBINSON J T, TABAKMAN S M, LIANG Y Y, *et al.* Ultrasmall reduced graphene oxide with high near-infrared absorbance for photothermal therapy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(17): 6825-6831.
- [70] LI M, WANG C C. Preparation and characterization of GO/PEG photo-thermal conversion form-stable composite phase change materials[J]. *Renewable Energy*, 2019, 141: 1005-1012.
- [71] YANG J, TANG L S, BAO R Y, *et al.* Hybrid network structure of boron nitride and graphene oxide in shape-stabilized composite phase change materials with enhanced thermal conductivity and light-to-electric energy conversion capability[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 174: 56-64.
- [72] LU X, LIANG B, SHENG X X, *et al.* Enhanced thermal conductivity of polyurethane/wood powder composite phase change materials via incorporating low loading of graphene oxide nanosheets for solar thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 208: 110391.
- [73] LU X, HUANG J T, WONG W Y, *et al.* A novel bio-based polyurethane/wood powder composite as shape-stable phase change material with high relative enthalpy efficiency for solar thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 109987.
- [74] ZHOU J H, LAI X, HU J F, *et al.* Design of a graphene oxide@melamine foam/polyaniline@erythritol composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Chinese Journal of Chemical*

- Engineering, 2023, 58: 282-290.
- [75] ZHANG Z T, LIU Y, LIANG Z, *et al.* High thermal storage ability and photothermal conversion capacity phase change capsule with graphene oxide covalently grafted silica shell[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 657(Part B): 130594.
- [76] ZHANG Y A, GURZADYAN G G, LU R W, *et al.* Efficient photothermal conversion of Fe₂O₃-RGO guided from ultrafast quenching effect of photoexcited state[J]. AIChE Journal, 2020, 66(6): e16975.
- [77] WANG C, DONG W J, LI A, *et al.* The reinforced photothermal effect of conjugated dye/graphene oxide-based phase change materials: Fluorescence resonance energy transfer and applications in solar-thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 130605.
- [78] LIU L, HU J, FAN X Q, *et al.* Phase change materials with Fe₃O₄/GO three-dimensional network structure for acoustic-thermal energy conversion and management[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 130789.
- [79] CHI B C, YAO Y, CUI S P, *et al.* Preparation of graphene oxide coated tetradecanol/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage[J]. Materials Letters, 2021, 282: 128666.
- [80] XI S B, WANG L L, XIE H Q, *et al.* Solar-thermal energy conversion and storage of super black carbon reinforced melamine foam aerogel for shape-stable phase change composites[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(23): 12024-12035.
- [81] YU X K, TAO Y B, HE Y, *et al.* Preparation and performance characterization of metal foam/paraffin/single-walled carbon nanotube composite phase change material[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 191: 122825.
- [82] INAGAKI M, QIU J S, GUO Q G. Carbon foam: Preparation and application[J]. Carbon, 2015, 87: 128-152.
- [83] WANG X L, CHENG X M, LI Y Y, *et al.* In-situ calcination of NiO nanowalls@carbon foam with hybrid 2D/3D framework to reinforce 1-octadecanol phase change materials[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 50: 104611.
- [84] SHI T T, ZHANG X G, QIAO J X, *et al.* Preparation and characterization of composite phase change materials based on paraffin and carbon foams derived from starch[J]. Polymer, 2021, 212: 123143.
- [85] WU R Q, GAO W, ZHOU Y H, *et al.* A novel three-dimensional network-based stearic acid/graphitized carbon foam composite as high-performance shape-stabilized phase change material for thermal energy storage[J]. Composites Part B-Engineering, 2021, 225: 109318.
- [86] ZHANG X L, WANG X, ZHONG C H, *et al.* Ultrathin-wall mesoporous surface carbon foam stabilized stearic acid as a desirable phase change material for thermal energy storage[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 85: 208-218.
- [87] GAO S Y, DING J, WANG W L, *et al.* Carbon foam/reduced graphene oxide/paraffin composite phase change material for electromagnetic interference shielding and thermal management[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 58: 106355.
- [88] MALEKI M, IMANI A, AHMADI R, *et al.* Low-cost carbon foam as a practical support for organic phase change materials in thermal management[J]. Applied Energy, 2020, 258: 114108.
- [89] WANG Z K, ZHANG X G, XU Y F, *et al.* Preparation and thermal properties of shape-stabilized composite phase change materials based on paraffin wax and carbon foam[J]. Polymer, 2021, 237: 124361.
- [90] SAHAN N, FOIS M, PAKSOY H. Improving thermal conductivity phase change materials-A study of paraffin nanomagnetite composites [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 137: 61-67.
- [91] ZHAO Y J, ZHANG K, MIN X, *et al.* Graphene aerogel stabilized phase change material for thermal energy storage[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2022, 40: 102497.
- [92] ZHENG X J, GAO X N, HUANG Z W, *et al.* Form-stable paraffin/graphene aerogel/copper foam composite phase change material for solar energy conversion and storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 226: 111083.
- [93] KONG Q Q, JIA H, XIE L J, *et al.* Ultra-high temperature graphitization of three-dimensional large-sized graphene aerogel for the encapsulation of phase change materials[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 145: 106391.
- [94] LI X, ZHAO Y J, MIN X, *et al.* Carbon nanotubes modified graphene hybrid aerogel-based composite phase change materials for efficient thermal storage[J]. Energy and Buildings, 2022, 273: 112384.
- [95] JIANG L L, CHEN G Y, ZHAO L, *et al.* Preparation and low temperature heat storage properties of 1-hexadecylamine/3D graphene aerogel composite phase change materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 251: 112118.
- [96] LI G Y, WANG Y Q, ZHANG X T. Graphene aerogel-phase change material host-guest smart films[J]. FlatChem, 2021, 27: 100249.
- [97] GUO M H, XU P K, LV J, *et al.* Engineering nanocellulose/graphene hybrid aerogel for form-stable composite phase change materials with high phase change enthalpy for energy storage[J]. Diamond and Related Materials, 2022, 127: 109131.
- [98] WANG K, YAN T, ZHAO Y M, *et al.* Preparation and thermal properties of palmitic acid @ZnO/expanded graphite composite phase change material for heat storage[J]. Energy, 2022, 242: 122972.
- [99] SHI C, ZHAO Q, WANG P, *et al.* Preparation, performance study and application simulation of gypsum-paraffin/EG composite phase change building wallboard[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 65: 105813.
- [100] YU X K, TAO Y B. Preparation and characterization of paraffin/expanded graphite composite phase change materials with high thermal conductivity[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 198: 123433.
- [101] XIE M, HUANG J C, LING Z Y, *et al.* Improving the heat storage/release rate and photo-thermal conversion performance of an organic PCM/expanded graphite composite block[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 201: 110081.
- [102] YAN T, LI Z H, PAN W G. 3D network structural shape-stabilized composite PCMs for integrated enhancement of thermal conductivity and photothermal properties[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 240: 111645.
- [103] KUAI Z H, YAN T, HUO Y J, *et al.* Thermal characteristics of the multilayered structural MOF-EG/OC composite phase change material in thermal energy storage[J]. Energy and Buildings, 2022, 260: 111906.
- [104] LUO Z G, HUANG Z W, XIE N, *et al.* Numerical and experimental study on temperature control of solar panels with form-stable paraffin/expanded graphite composite PCM[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 149: 416-423.
- [105] RAKKAPPAN S R, SIVAN S, AHMED S N, *et al.* Preparation, characterisation and energy storage performance study on 1-decanol-expanded graphite composite PCM for air-conditioning cold storage system[J]. International Journal of Refrigeration, 2021, 123: 91-101.