

# 碳基材料对脂肪酸复合相变材料导热性能影响的研究进展

谷丰<sup>1</sup>, 王收<sup>2</sup>, 潘丽<sup>2</sup>

(1. 中国中元国际工程有限公司, 北京 100089; 2. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001)

**摘要:**为解决单一脂肪酸导热性差的应用缺点,并扩大其应用范围,综述了脂肪酸与不同碳基材料(石墨、碳纳米管、石墨烯类、碳纤维、生物基炭、石墨化碳泡沫)相结合制备复合相变材料对其导热性能的影响,并对不同碳基材料进行比较。与单一脂肪酸相比,脂肪酸碳基复合相变材料极大程度上提高了稳定性及导热性能,是解决单一脂肪酸应用问题的一种有效手段。在实际应用中,可根据需求挑选适宜的碳基材料来制备脂肪酸碳基复合相变材料。在未来仍需加深对脂肪酸碳基复合相变材料导热性能的研究,以确保碳基材料新应用的开发。

**关键词:**脂肪酸;相变材料;碳基材料;导热性能

中图分类号:TB34;TQ645.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)11-0072-09

## Research progress on effect of carbon – based materials on the thermal conductivity of fatty acid composite phase change materials

GU Feng<sup>1</sup>, WANG Shou<sup>2</sup>, PAN Li<sup>2</sup>

(1. China Zhongyuan International Engineering Co., Ltd., Beijing 100089, China; 2. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to solve the application drawbacks of poor thermal conductivity of single fatty acids and expand their application scope, the effects of combining fatty acids with different carbon – based materials (graphite, carbon nanotubes, graphene, carbon fibres, biobased carbon, graphitised carbon foams) in the preparation of composite phase change materials on their thermal conductivity were reviewed and compared. Compared with single fatty acids, the stability and thermal conductivity of fatty acid – carbon composite phase change materials are greatly improved, which is an effective means to solve the problem of single fatty acids applications. In practical applications, suitable carbon – based materials can be selected according to the needs of the preparation of fatty acid – carbon composite phase change materials. In the future, it is still necessary to deepen the research on the thermal conductivity of fatty acid carbon – based composite phase change materials to ensure the development of new applications of carbon – based materials.

**Key words:** fatty acid; phase change materials; carbon – based material; thermal conductivity

收稿日期:2023-07-03;修回日期:2024-08-04

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(32001738);郑州市科技局自然科学基金项目(21ZZXTCX18);河南工业大学青年骨干教师培育计划项目;省部级科研平台开放课题(GO202209)

作者简介:谷丰(1986),男,硕士,研究方向为可持续发展建筑设计(E-mail)364220316@qq.com。

通信作者:潘丽,副教授,博士(E-mail)panli215@163.com。

脂肪酸(FA)作为有机相变材料,无毒、可再生,具有高储热能力和较宽的相变温度范围,可以融入建筑的围护结构用于储存热量,也可安装到暖通空调系统中作为冷介质,并且可作为冷热资源在太阳能冷却系统中使用。但脂肪酸导热性能差、熔融态易泄漏、单一脂肪酸凝固点高,大大限制了其应用。为了克服这些缺点,常用不同的脂肪酸与石蜡、脂肪醇、脂肪酸酯等组成低共熔混合

物,并加入金属、金属氧化物、碳基材料等高导热填料,制备复合相变材料,达到相变材料需要的熔点和导热性能。在各种导热填料中,碳基材料因具有高比表面积、可调节的功能表面、高温稳定性、高导热系数和无腐蚀性等特性,在相变材料的制备中越来越受欢迎。但目前的研究主要集中于脂肪酸碳基复合相变材料制备方法及性能提高方面,对脂肪酸与不同碳基材料相结合对其导热性能的影响鲜有分析和总结。因此,本文将6种碳基材料[石墨、碳纳米管(CNT)、石墨烯类、碳纤维(CF)、生物基炭(BC)、石墨化碳泡沫]对脂肪酸碳基复合相变材料导热性能的影响进行总结与对比,以期对脂肪酸碳基复合相变材料的应用提供理论支持。

## 1 石墨对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

### 1.1 石墨粉/纳米石墨

石墨是结晶形碳,具有平面和多层结构,碳分子排列在每一层中,形成蜂窝状晶格,晶格平面之间的距离为 $0.335\text{ nm}^{[1]}$ 。石墨导电性比一般非金属矿物质高100倍,导热性超过钢、铁、铝等金属材料,化学稳定性好,耐酸、耐碱、耐有机溶剂。与其他导热增强剂颗粒一样,石墨在相变材料中的形态分散很重要。钟世民<sup>[2]</sup>在质量比7:3的癸酸-月桂酸(CA-LA)中添加质量分数为6%的石墨粉对其导热性能进行改善,由于石墨粉的密度大于脂肪酸而沉积于底部,导致脂肪酸的导热性能提高较小。与石墨粉相比,纳米石墨的粒径更小( $1\sim 38\ \mu\text{m}$ ),这增大了其与相变材料的接触面积,可以很好地解决分散性问题,减少粉体团聚现象。王博<sup>[3]</sup>在适用于建筑维护结构的CA-十四醇(物质的量比7:3)低共熔混合物中分别添加质量分数0.4%纳米铜、0.5%纳米铝、0.6%纳米石墨,发现固态和液态CA-十四醇的导热系数分别提高6.64%和11.04%、15.77%和29.39%、39.5%和35.2%,3种纳米粒子皆能有效提高复合相变材料的导热系数,但添加纳米石墨的复合相变材料导热性能最好。

### 1.2 石墨纳米片(GNP)

GNP保持了天然石墨的晶体结构、导电性、稳定性,同时具有超大的形状比(直径与厚度之比),使其在相变材料中更易形成导热网络。Seki<sup>[4]</sup>、Ince<sup>[5]</sup>等分别将GNP添加到花生酸、豆蔻酸(MA)中制备复合相变材料,加入质量分数为0.5%、1%、2% GNP时,花生酸的热导率分别提高15%、30%、43%,MA的热导率分别提高8%、18%、38%,

GNP质量分数超过2%时,GNP发生团聚,反而对脂肪酸热导率产生负面影响。Seki等<sup>[6]</sup>也研究了将GNP添加到己二酸和癸二酸低共熔混合物[质量比48.0:52.0,导热系数 $0.110\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]中提高其导热性能,在GNP质量分数为0.1%、0.3%、0.5%时,低共熔混合物相变材料的熔融温度和凝固温度变化相对较小,有效降低了低共熔混合物相变材料的过冷度,其导热系数分别为 $0.117$ 、 $0.122$ 、 $0.131\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,分别增加了6.36%、10.91%和19.09%。

### 1.3 剥离石墨纳米片(xGNP)

xGNP是由多层石墨片组成的颗粒,具有非常高的纵横比和热导率,甚至xGNP的尺寸比蠕虫状膨胀石墨的尺寸要小得多,因此与相变材料相混合更有利于提高复合相变材料的电学、热学和力学性能<sup>[7]</sup>。Lee等<sup>[8]</sup>用xGNP吸附椰子油(甘油三酯)和正十六烷混合物制备复合相变材料,其导热系数较椰子油-正十六烷混合物的高284%。Jebasingh<sup>[9]</sup>将片状xGNP和无定形xGNP添加到CA-MA-棕榈酸(PA)(质量比64.8:22.6:12.6)低共熔混合物[导热系数 $0.149\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]中,所制备的复合相变材料热导率提高,储能性能略有下降,添加质量分数5%的片状xGNP制备的复合相变材料相变温度、相变焓变化很小,导热系数增加14.09%,而添加质量分数的5%无定形xGNP制备的复合相变材料相变温度变化较小,相变焓变化较大,导热系数增加12.08%。

## 2 碳纳米管对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

### 2.1 碳纳米管(CNT)

CNT是碳的同素异形体,具有明显的一维圆柱形、高长径比的结构。CNT既具有碳材料的固本性,又具有金属材料的导电性和导热性。CNT主要有单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT)。CNT添加到脂肪酸中,可以明显改善脂肪酸的导热性能。Zhang等<sup>[10]</sup>用海绵状CNT吸附60%癸二酸,复合材料的导热性能提高了27倍。Wu等<sup>[11]</sup>用LA真空填充CNT 10.02%的空间,热导率是相同温度下纯LA的20倍。

由于CNT与相变材料密度差异大,在熔融状态下脂肪酸与CNT容易分层,时间越长,分层越严重。为了提高CNT在相变材料中的分散性,避免分层,通常减少CNT颗粒度和长径比,也有通过使用表面活性剂促进CNT在相变材料中分散。Yang

等<sup>[12]</sup>采用球磨改变 CNT 的颗粒度,制备硬脂酸(SA)/CNT 复合相变材料,发现其悬浮稳定性更好;用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)改善 CNT 的分散性,发现 PVP 的分散效果更好。当

PVP 的质量分数为 2%,CNT 含量为 2%、6% 和 10% 时,导热系数分别提高了 61.5%、92.3% 和 119.2%。在脂肪酸中添加 MWCNT 对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响如表 1 所示。

表 1 MWCNT 对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

Table 1 Effect of MWCNT on the thermal conductivity of fatty acid composite phase change materials

脂肪酸	制备条件及影响结果	参考文献
CA	添加体积分数为 0.02% 的 MWCNT 制备的复合相变材料的液体和固体热导率分别比纯 CA 高 31.29% 和 14.40%	[13]
PA - SA (质量比 62:38)	在脂肪酸低共熔混合物中添加 MWCNT 后,热循环测试结果表明,复合相变材料具有良好的热可靠性	[14]
CA - LA - PA	通过浸渗法制备的复合定形相变材料的导热系数显著提高,高达 0.666 1 W/(m · K)	[15]
油酸 - 棕榈酸异丙酯 - 硬脂酸丁酯(物质的量比 0.44:0.33:0.23)	当 MWCNT 质量分数为 0.10% 时,复合相变材料的传热速率比纯相变材料提高了 34.45%	[16]

## 2.2 改性碳纳米管

CNT 表面改性是一种降低表面阻力并改善 CNT 与相变材料间相互作用的方法。Wang 等<sup>[17]</sup>通过球磨机械化学对氢氧化钾和 CNT 的混合物进行处理,从而使处理后的 CNT 表面引入羟基,得到羟基化改性碳纳米管(TCNT),结果表明,在制备 PA/TCNT 复合相变材料时,TCNT 的加入使复合相变材料的导热性能显著提高,并且导热性能随着 TCNT 加载量的增加而增大,TCNT 质量分数为 1.0% 时,25 °C 和 65 °C 下 PA/TCNT 的导热系数分别提高了 46.0% 和 38.0%,比其报道的浓酸处理的 CNT 复合相变材料导热系数高约 30%。Tang 等<sup>[18]</sup>在 MA - SA(质量比 54:46)低共熔混合物加入羧基改性 MWCNT,结果表明,在添加较低浓度(质量分数为 3%、6%)的羧基改性 MWCNT 时 MA - SA 会发生分层,而在添加较高浓度(质量分数为 9%、12%、15%)的羧基改性 MWCNT 时 MA - SA 不会出现分层,添加质量分数为 9%、12% 和 15% 的羧基改性 MWCNT 的复合相变材料的导热系数分别从 0.173 W/(m · K) 增加到 0.213、0.258 W/(m · K) 和 0.283 W/(m · K)。Zhang 等<sup>[19]</sup>在 CA - 辛酸(OA)低共熔混合物中添加纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、纳米 Cu、羟基化多壁碳纳米管(MWCNT - OH)等纳米材料和分散剂 Span - 60,采用超声振荡制备纳米复合相变材料,结果表明,随着纳米材料质量浓度的增加,纳米复合相变材料的导热系数先增加后逐渐稳定。加入纳米材料的复合相变材料导热系数变化趋

势为 CA - OA/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.40 g/L) > CA - OA/MWCNT - OH (0.10 g/L) > CA - OA/Cu (0.30 g/L)。Hashempour 等<sup>[20]</sup>在硬脂酸丁酯中添加 SWCNT、MWCNT 和改性 MWCNT,采用表面活性剂四甲基乙二胺稳定硬脂酸丁酯中的纳米颗粒,发现热导率均在 CNT 质量分数为 3% 时最高,改性 MWCNT 对硬脂酸丁酯热导率的增强作用最大。综上,将表面改性后的 CNT 添加到脂肪酸中制备复合相变材料,可以有效提高其导热性能。

## 2.3 接枝碳纳米管

脂肪酸接枝 CNT 可以使其具有更好的分散性能。Al - Ahmed 等<sup>[21]</sup>用 CA、PA、SA 接枝 MWCNT (MWCNT - g - CA、MWCNT - g - PA、MWCNT - g - SA) 制备 FA/MWCNT、CA/MWCNT - g - CA、PA/MWCNT - g - PA、SA/MWCNT - g - SA 复合相变材料,结果表明:脂肪酸接枝 CNT 有效防止了总储热能力的急剧下降,并使复合相变材料在固、液两种状态下都表现出更好的分散性。与纯脂肪酸相比,复合相变材料的熔化焓和凝固焓增加。此外,FA/MWCNT - g - FA 复合相变材料的导热系数提高 50% ~ 90%,而 FA/MWCNT 复合相变材料的导热系数提高 38% ~ 68%。Xiao 等<sup>[22]</sup>分别将 MWCNT、氧化 MWCNT 和  $\gamma$  - (2,3 - 环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷接枝 MWCNT (G - MWCNT) 以质量比 1:100 分散到 PA 中,发现 PA/G - MWCNT 的潜热和热导率均高于纯 PA。Wang 等<sup>[23]</sup>分别将油胺和辛醇接枝到 MWCNT 表面,并将接枝后的 MWCNT

添加到 PA、石蜡 (PW) 中制备复合相变材料,发现两者的导热系数均显著增加,但添加油胺 - MWCNT 的复合相变材料在两种基体中的导热系数均低于添加辛醇 - MWCNT 的,添加油胺 - MWCNT 的复合相变材料的潜热均高于添加辛醇 - MWCNT 的。Li 等<sup>[24]</sup>将 MWCNT 分别与辛醇、十四醇和十八醇接枝,将接枝 MWCNT 与 PW 混合制备复合相变材料,结果发现, PW/接枝 MWCNT 复合相变材料的导热系数高于 PW/原始 MWCNT 复合相变材料的,且在质量比相同的条件下,接枝碳链越长,导热系数增加越多。以上研究说明接枝碳纳米管除了有助于提高其分散性,还有利于提高复合相变材料的导热性能。

综上, CNT 作为定型复合相变材料多孔支撑基质,在提高相变材料的导热性能方面具有非常显著的作用。可以使用多种分散技术减少 CNT 的团聚,其中超声和球磨是使用最广泛的技术。不同极性的相变材料、CNT 接枝碳链饱和度、CNT 接枝碳链长度,甚至使用的分散剂对复合相变材料的热物性都具有一定的影响。

### 3 石墨烯类对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

石墨烯是由碳原子通过  $sp^2$  杂化排列成蜂窝状的单层二维晶体材料,具有耐高温、强太阳吸收能力、高电导率、高导热率、高抗拉强度等性能。石墨烯掺入相变材料中,既能防止泄漏,又能提高导热系数。用在相变材料中的石墨烯类材料有石墨烯、石墨烯纳米片、石墨烯气凝胶 (GA) 和膨胀石墨烯 (EG) 等。

#### 3.1 石墨烯

石墨烯作为一种新型二维碳材料,凭借其优越的物理化学性能和广泛的应用潜力,正在引领一场材料科学的革命。张升旭<sup>[25]</sup>研究了尺寸效应、体系温度、石墨烯层数和石墨烯表面功能化对界面热阻的影响,结果发现,尺寸的增大和体系温度的升高对界面热阻的影响较小,而使用含氧官能团和烷烃链进行功能化均可降低界面热阻,但降低程度取决于功能化率和功能化类型。有研究认为,较平整的石墨烯表面会促进相变材料分子有序结晶,而功能化石墨烯则会阻碍这种有序结晶,从而降低分子结晶度。

#### 3.2 石墨烯纳米片

Harish 等<sup>[26]</sup>利用硝酸功能化石墨烯纳米片超声辅助制备 LA 基复合相变纳米材料,加入体积分数 1% 的功能化石墨烯纳米片使相变材料的导热系

数提高了 230%。Prabakaran 等<sup>[27]</sup>采用超声辅助将酸化石墨烯纳米片加入脂肪酸混合物中并封装于球形胶囊中,发现纳米复合材料的黏度随功能化石墨烯纳米片体积分数的增加而增加,当功能化石墨烯纳米片的体积分数在 0.5% 时,导热系数增加 102%。

#### 3.3 石墨烯气凝胶 (GA)

与一维和二维碳基材料相比,三维石墨烯碳基材料具有更多的结构优势,包括更高的孔隙率、更大的比表面积、更显著的储热能力、更高的导热系数和更稳定的三维形状。二维石墨烯及其衍生物可以制备成三维 GA<sup>[28]</sup>。

由于石墨烯具有亲脂性,脂肪酸可以被 GA 的孔吸收,毛细管力可以有效地防止相变过程中脂肪酸的泄漏。在 GA 中加入相变材料会产生大量的界面,这些界面导致声子散射,阻碍热传递,从而产生超高的界面热阻<sup>[29]</sup>。有文献报道,GA 的导热系数较低,为  $4.7 \times 10^{-3} \sim 5.9 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[30]</sup>。相变材料要求高相变焓且无泄漏,而这可以通过添加少量 GA 实现。虽然 GA 具有较低的导热系数,但 Zhong 等<sup>[31]</sup>研究发现由氧化石墨烯薄片在水热反应中组装孔壁堆叠的 GA,通过毛细管力将 20% 体积的 SA 吸附到 GA 中, SA/GA 复合材料的导热系数为  $2.635 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 约为 SA 的  $[0.184 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$  14 倍。研究表明,导热添加剂的功能化是降低界面热阻、改善界面热运输的有效途径<sup>[32]</sup>。GA 优异的三维多孔结构可以提高相变储热材料的形状稳定性。钱锰<sup>[33]</sup>将 GA、碳泡沫添加在 SA 中,测定 SA、SA(91%)/碳泡沫、SA(95%)/GA 相变复合材料热物性,发现其熔点和凝固点基本一致,其熔化和凝固过程中的潜热基本相同。由于 GA 优异的光吸收特性,在太阳光的照射下,复合材料可以被迅速加热使 SA 熔化并储存热量,成功地实现了太阳能的光热转换与储存。因此,GA 可以用作导热填料或形状稳定剂,以提高脂肪酸的热导率,防止泄漏。

#### 3.4 膨胀石墨烯 (EG)

EG 是天然石墨片经插层、水洗、干燥、高温膨化得到的疏松多孔的蠕虫状物质。EG 除具有天然石墨本身的耐冷热、耐腐蚀、自润滑等性能,还具有天然石墨不具有的柔软、压缩回弹性、吸附性、生态环境协调性、生物相容性、耐辐射性等特性。在脂肪酸中添加 EG 用于改善其导热性能的研究已成为必然趋势。EG 对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响如表 2 所示。

表2 EG对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

Table 2 Effect of EG on thermal conductivity of fatty acid composite phase change materials

脂肪酸	制备条件及影响结果	参考文献
PA	随着EG含量的增加,复合相变材料的导热性能增强,泄漏情况减弱,EG在复合相变材料中含量为20%时,复合相变材料不发生泄漏,导热系数为0.60 W/(m·K),与纯相变材料相比提高了2.5倍	[34]
SA	以SA与EG质量比9:1制备复合相变材料,与纯SA相比,其储热时间和放热时间分别缩短39.74%和45.09%	[35]
LA	EG的添加比例由4%增至20%时,复合相变材料的导热系数由0.345 W/(m·K)升至1.548 W/(m·K),潜热则由149.729 J/g降至113.836 J/g	[36]
PA-活性氧化铝(质量比0.9:1)	加入5%EG,复合相变材料的熔化时间和凝固时间分别缩短20.6%和21.4%	[37]
癸二酸	癸二酸-EG复合相变材料通过干压成型,随着干压砌块堆积密度从377.5 kg/m <sup>3</sup> 增加到768.4 kg/m <sup>3</sup> ,其导热系数从2.395 W/(m·K)增加到5.353 W/(m·K)	[38]

随着对单一脂肪酸添加EG研究的深入,研究者逐步把目标定在二元和三元脂肪酸低共熔混合物中,如:顾庆军<sup>[39]</sup>将CA-PA(质量比86:14)吸附于EG孔隙结构中,CA-PA/EG质量比为8:1时无泄漏,膨胀石墨烯基复合相变材料的储热、放热时间分别缩短45%、52%。Zhou等<sup>[40]</sup>将OA-MA二元低共熔混合物吸附于EG多孔结构中,制备了OA-MA/EG(质量比93:7)复合相变材料,发现OA-MA的相变温度为7.1℃,潜热为146.1 J/g,导热系数为0.297 1 W/(m·K),加入7%的EG后,OA-MA/EG的相变温度为6.8℃,潜热为136.3 J/g,导热系数为0.997 5 W/(m·K)。Tang等<sup>[41]</sup>用CA-LA-OA浸渍EG制备复合相变材料,发现当EG与CA-LA-OA质量比为1:5时,导热系数可达3.15 W/(m·K),是CA-LA-OA的[0.14 W/(m·K)] 22.5倍。张华<sup>[42]</sup>根据建筑领域相变材料的温度(20~32℃)要求,在CA-PA-SA(质量比79.3:14.7:6.0)中添加10%EG,结果表明,复合相变材料无泄漏,熔化温度为21.33℃,凝固温度为19.01℃,熔化焓为131.7 kJ/kg,凝固焓为127.2 kJ/kg,其储热、放热时间分别由34 000 s和6 710 s减少到300 s和1 022 s,循环500次,热物性无明显变化。Zhang等<sup>[43]</sup>将LA-MA-PA(质量比55.24:29.74:15.02)吸附在EG中,发现当LA-MA-PA与EG质量比为18:1时,复合相变材料无泄漏,熔化温度为30.94℃,熔化焓为135.9 J/g,导热系数为1.67 W/(m·K),相较于LA-MA-PA混合物,其热导率有大幅提高,说明其具有良好的导热性能。

#### 4 碳纤维对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

碳纤维(CF)是一种具有特殊结构的一维量子材料。CF具有良好的导热性能和很强的抗拉性,通

常被添加到相变材料中,以提高其导热性能和机械强度。Chen等<sup>[44]</sup>制备含50%LA的LA/膨润土定型复合相变材料,在加入CF之后,所制备的定型复合相变材料无泄漏,且导热系数随着CF含量的增加而增加,当CF含量为5%时,导热系数达到0.52 W/(m·K),约是LA/膨润土定型复合相变材料的2倍。Karaipekli等<sup>[45]</sup>比较了添加质量分数为10%的EG与CF的导热效果,发现添加EG可使SA的热导率提高266.6%,而添加CF则提高206.6%,二者基本不降低储热能力。Gao等<sup>[46]</sup>在PA(75%)/EG(10%)的复合相变材料中加入5%CF,发现PA被吸附在EG孔隙中,CF则无序均匀地嵌入在EG孔隙内部和表面,储热、放热时间分别比纯PA低65%和59%。Zhang等<sup>[47]</sup>采用熔融共混法制备LA、高密度聚乙烯(HDPE)和石墨烯纳米片-CF定型复合相变材料LA/HDPE/石墨烯纳米片-CF,其熔点与纯LA的非常接近,潜热为113.83~119.84 J/g。与单一的石墨烯纳米片或CF相比,混合碳填料的协同效应可以使定型复合相变材料具有更高的导热系数。当石墨烯纳米片与CF质量比为1.7:0.3时,LA/HDPE/石墨烯纳米片-CF的导热系数最佳,为0.759 W/(m·K)。

#### 5 生物基炭对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

生物基炭(BC)是由农林副产品等生物质热裂解而成。Wan等<sup>[48]</sup>在PA中加入松果生物基炭制备PA/松果生物基炭定型复合相变材料,结果表明PA/松果生物基炭定型复合相变材料导热系数为0.392 6 W/(m·K),比纯PA提高了43.76%。BC的类型不同,其对复合相变材料的影响也有所差异。BC对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响见表3。

表3 BC对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

Table 3 Effect of BC on the thermal conductivity of fatty acid composite phase change materials

BC	脂肪酸	制备条件及结果	参考文献
炭化辣椒秸秆	PA	采用直接浸渍法制备 PA/炭化辣椒秸秆复合相变材料,其相变温度为 65.7 °C,相变焓为 95.5 J/g,凝固温度为 56.1 °C,凝固焓为 90.2 J/g。在 100 次循环之后相变材料仍具有良好的热可靠性	[49]
炭化向日葵秸秆	SA	采用真空浸渍法制备 SA/炭化向日葵秸秆复合相变材料,其在 66.4 °C 熔化,熔化焓为 186.1 J/g,在 65.9 °C 凝固,凝固焓为 186.7 J/g,导热系数为 0.33 W/(m·K),比 SA 高 106.3%	[50]
芥蓝生物基炭	MA	复合相变材料导热系数可达 (0.597 ± 0.024) W/(m·K),且 MA/芥蓝生物基炭体系中 MA 的负载能力可达 57.07%,相变焓高达 (103.55 ± 2.65) J/g	[51]
椰壳炭	SA	复合相变材料的潜热和相变温度分别为 76.69 J/g 和 52.52 °C,在 70 °C 范围内的储热释放试验表明,复合相变材料比纯 SA 具有更快的传热效率。SA/椰壳炭复合相变材料导热系数为 0.75 W/(m·K),是纯 SA [0.26 W/(m·K)] 的 2.88 倍	[52]
高孔活性炭纳米片	OA-CA 低共熔混合物	添加 0.1% 高孔活性炭纳米片相变材料的热导率提高了 55%,消除了过冷现象,结晶度下降 4.6%	[53]
活性炭	LA-MA (质量比 62:38)	当 LA-MA 与活性炭质量比为 55:45 时,复合材料无泄漏,其熔化温度为 34.77 °C,熔化焓为 35.46 J/g,凝固温度为 34.41 °C,凝固焓为 32.71 J/g	[54]
炭化玉米芯	LA-SA 低共熔混合物	炭化玉米芯中可保留 77.9% 的 LA-SA,LA-SA/炭化玉米芯复合材料无渗漏,其熔化温度为 35.1 °C,熔化焓为 148.3 J/g,凝固温度为 29.7 °C,凝固焓为 144.2 J/g。LA-SA/炭化玉米芯复合相变材料的热导率比 LA-SA 低共熔混合物高约 87.5%	[55]
炭化大米	LA-PA(质量 比 77.5:22.5)	制备的复合相变材料相变温度为 34.3 °C,相变焓为 135.4 J/g,负载率为 78.2%,导热系数是 LA-PA 的 1.83 倍	[56]
核桃壳炭和 化学活化核 桃壳炭	棕榈酸甲酯	用核桃壳炭和化学活化核桃壳炭吸附棕榈酸甲酯,当吸附量分别为 43% 和 55% 时,复合相变材料无渗漏,复合相变材料熔化温度分别为 26.27 °C 和 26.65 °C,对应的熔化焓分别为 108.3 J/g 和 138.1 J/g,与棕榈酸甲酯相比,热导率分别提高 1.9 倍和 1.58 倍	[57]

BC 是制备定型复合相变材料的一种容易获得且环境友好的基质,然而,基于 BC 的定型复合相变材料存在导热系数低、承载能力差的问题。虽然使用 BC 作为载体可以解决相变材料的泄漏问题,但定型复合相变材料的导热性能仍需进一步提高。

## 6 石墨化碳泡沫对脂肪酸复合相变材料导热性能的影响

三维多孔碳材料作为定型复合相变材料的支撑材料受到了广泛的关注。为了提高相变材料的承载能力、导热性能和封装性能,Wu 等<sup>[58]</sup>研制了具有梯度分层、多孔表面的三维石墨化碳泡沫(GCF),将 1 200 °C 下制备的 GCF-1200 作为 SA 的载体,制备了具有三维网络的 SA/GCF 定型复合相变材料(SA/GCF-1200)。结果表明,SA/GCF-1200 定型复合相变材料抗压强度比 GCF-1200 提高了约 3.02 倍,导热系数比原始的 SA 提高了 4.36 倍,且其熔化焓和凝固焓分别达到 181.8 J/g 和 182.7 J/g,对应的储热效率高达 99.9%,此外,在 200 次热循

环后,焓值未发生明显变化,说明加入 GCF 的定型复合相变材料具有优良的热可靠性和化学稳定性。Zhou 等<sup>[59]</sup>研究表明:在炭化温度为 1 700 °C 时,得到的 GCF-1700 是 SA 的理想载体,SA/GCF-1700 定型复合相变材料的导热系数比 SA 提高了约 12.7 倍,同时抗压强度较 GCF-1700 提高了约 2.13 倍,SA 加载量达到 77.81%,具有良好的防漏性能,熔化焓为 176.6 J/g,凝固焓为 179.7 J/g,焓效率为 82.67%;复合相变材料在 200 次热循环后仍具有显著的化学稳定性和储热耐久性,显示出巨大的储热应用潜力。

## 7 不同碳基材料对脂肪酸复合相变材料的影响

对比不同的碳基材料,其对复合相变材料的影响也有所不同。导热增强剂,如 CF、CNT、石墨粉和 GNP,用于增加复合相变材料的导热性能,其导热系数随着碳基材料添加量的增加而增加,虽解决了导热增强剂的团聚问题,但也显著降低了能量密度,为了保持高能量密度,需要尽量减少增强剂的量。张

楠<sup>[60]</sup>比较了EG、石墨烯纳米片、CNT对PA-SA的导热增强效果,发现导热系数随碳基材料含量增加而增加,在碳基材料含量为8%时,其导热系数增强效果依次为PA-SA/EG>PA-SA/石墨烯纳米片>PA-SA/CNT,分别增强了15.84、2.73倍和1.12倍。添加CNT和石墨烯纳米片增大了复合相变材料的黏度,降低了复合相变材料的对流传热,从而使PA-SA/CNT、PA-SA/石墨烯纳米片复合相变材料的储热速率并没有因为导热系数的增大而提高,而EG的多孔网络结构为脂肪酸提供了良好的传热通道,使储/放热速率得到显著提高。Cheng等<sup>[61]</sup>比较了SA/EG和SA/CNT复合相变材料的热物性,发现SA/EG复合相变材料内部形成的热传导网络使EG提高导热性能的效果远远优于CNT,与SA的热导率相比,添加9%EG和9%CNT的复合相变材料的热导率分别提高6.2倍和1.4倍。综合考虑复合相变材料的热物性、导热性能、传热特性和成本等因素,添加EG综合性能最优。

## 8 结束语

在制备脂肪酸碳基复合相变材料时,碳基材料的引入使相变材料的导热性能得到了极大程度的改善,同时,可以根据目标需求选择合适的碳基材料制备脂肪酸碳基复合相变材料,例如:想获得导热系数高、导热性能好的复合相变材料,可以考虑选择石墨、CNT、石墨烯、EG及CF这5种碳基材料作为导热增强剂,但其缺点是制备具有良好热稳定性、化学稳定性和储热能力的脂肪酸碳基复合相变材料需要较高的经济成本和技术成本的支持。除此之外,为了确保碳基材料的有效研究和新应用的开发,未来将面临许多挑战,如开发具有不同织构和结构性能的新型碳材料。目前脂肪酸碳基复合相变材料研究主要集中在热存储和热传递增强方面,虽然有一些研究从晶格振动和声子传输的角度分析了热传递的微观机制,但相应的微尺度声子机制分析仍然不太完善,还需进一步的研究。

## 参考文献:

- [1] SINGH P, SHARMA R K, KHALID M, et al. Evaluation of carbon based - supporting materials for developing form - stable organic phase change materials for thermal energy storage: A review [J/OL]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2022, 246: 111896[2023 - 07 - 03]. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111896>.
- [2] 钟世民. 应用于暖通空调系统的低温相变储能材料的研制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [3] 王博. 以脂肪酸为基的复合相变材料制备与储热性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [4] SEKI Y, INCE S, EZAN M A, et al. Development and evaluation of graphite nanoplate (GNP) - based phase change material for energy storage applications[J]. *Int J Energ Res*, 2015, 39(5): 696 - 708.
- [5] INCE S, SEKI Y, AKIF EZAN M, et al. Thermal properties of myristic acid/graphite nanoplates composite phase change materials[J]. *Renew Energ*, 2015, 75: 243 - 248.
- [6] SEKI Y, INCE S, EZAN M A, et al. Graphite nanoplates loading into eutectic mixture of adipic acid and sebacic acid as phase change material[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2015, 140: 457 - 463.
- [7] ZHANG L, ZHU J, ZHOU W, et al. Thermal and electrical conductivity enhancement of graphite nanoplatelets on form - stable polyethylene glycol/polymethyl methacrylate composite phase change materials [J]. *Energy*, 2012, 39(1): 294 - 302.
- [8] LEE H, JEONG S G, CHANG S, et al. Thermal performance evaluation of fatty acid ester and paraffin based mixed SSPCMs using exfoliated graphite nanoplatelets (xGNP) [J/OL]. *Appl Sci*, 2016, 6(4): 106 [2023 - 07 - 03]. <https://doi.org/10.3390/app6040106>.
- [9] JEBASINGH E B. Effects of various types of graphite on the thermal conductivity and energy storage properties of ternary eutectic fatty acid - based composite as phase change material[J/OL]. *Renew: Wind Water Sol*, 2016, 3(1): 8 [2023 - 07 - 03]. <https://doi.org/10.1186/s40807-016-0028-2>.
- [10] ZHANG Q, LIU J. Sebacic acid/CNT sponge phase change material with excellent thermal conductivity and photo - thermal performance [J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2018, 179: 217 - 222.
- [11] WU S, MA X, PENG D, et al. The phase change property of lauric acid confined in carbon nanotubes as nano - encapsulated phase change materials[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2019, 136(6): 2353 - 2361.
- [12] YANG L, ZHANG N, YUAN Y, et al. Thermal performance of stearic acid/carbon nanotube composite phase change materials for energy storage prepared by ball milling[J]. *Int J Energ Res*, 2019, 43(12): 6327 - 6336.
- [13] YADAV C, REKHA SAHOO R. Experimental analysis for optimum thermal performance and thermophysical parameters of MWCNT based capric acid PCM by using T - history method [J]. *Powder Technol*, 2020, 364: 392 - 403.
- [14] ZHANG N, YUAN Y, YUAN Y, et al. Effect of carbon nanotubes on the thermal behavior of palmitic - stearic acid eutectic mixtures as phase change materials for energy storage[J]. *Sol Energy*, 2014, 110: 64 - 70.

- [15] MENG X, ZHANG H, SUN L, et al. Preparation and thermal properties of fatty acids/CNTs composite as shape - stabilized phase change materials [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2013, 111(1): 377 - 384.
- [16] DINESH R, HUSSAIN S I, ROSELINE A A, et al. Experimental investigation on heat transfer behavior of the novel ternary eutectic PCM embedded with MWCNT for thermal energy storage systems [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2021, 145(6): 2935 - 2949.
- [17] WANG J, XIE H, XIN Z, et al. Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers [J]. *Sol Energy*, 2010, 84(2): 339 - 344.
- [18] TANG Y, ALVA G, HUANG X, et al. Thermal properties and morphologies of MA - SA eutectics/CNTs as composite PCMs in thermal energy storage [J]. *Energ Buildings*, 2016, 127: 603 - 610.
- [19] ZHANG S, ZHANG X, XU X, et al. Experimental study on the storage and release characteristics of phase change materials with different nanomaterials as additives [J]. *Heat Mass Transf*, 2020, 56(9): 2769 - 2777.
- [20] HASHEMPOUR S, VAKILI M H. Preparation and characterisation of nano enhanced phase change material by adding carbon nano tubes to butyl stearate [J]. *J Exp Nanosci*, 2018, 13(1): 188 - 198.
- [21] AL - AHMED A, SARI A, MAZUMDER M A J, et al. Thermal energy storage and thermal conductivity properties of fatty acid/fatty acid - grafted - CNTs and fatty acid/CNTs as novel composite phase change materials [J/OL]. *Sci Rep*, 2020, 10: 15388 [2023 - 07 - 03]. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71891-1>.
- [22] XIAO D, QU Y, HU S, et al. Study on the phase change thermal storage performance of palmitic acid/carbon nanotubes composites [J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2015, 77: 50 - 55.
- [23] WANG J, XIE H, XIN Z. Preparation and thermal properties of grafted CNTs composites [J]. *J Mater Sci Technol*, 2011, 27(3): 233 - 238.
- [24] LI M, CHEN M, WU Z, et al. Carbon nanotube grafted with polyalcohol and its influence on the thermal conductivity of phase change material [J]. *Energ Convers Manage*, 2014, 83: 325 - 329.
- [25] 张升旭. 功能化石墨烯/棕榈酸储热材料热物性分子动力学研究 [D]. 吉林 吉林: 东北电力大学, 2022.
- [26] HARISH S, OREJON D, TAKATA Y, et al. Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite with graphene nanoplatelets [J]. *Appl Therm Eng*, 2015, 80: 205 - 211.
- [27] PRABAKARAN R, PRASANNA NAVEEN KUMAR J, MOHAN LAL D, et al. Constrained melting of graphene - based phase change nanocomposites inside a sphere [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2020, 139(2): 941 - 952.
- [28] HU H, ZHAO Z, WAN W, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels [J]. *Adv Mater*, 2013, 25(15): 2219 - 2223.
- [29] LIU Y, HUANG J, YANG B, et al. Duality of the interfacial thermal conductance in graphene - based nanocomposites [J]. *Carbon*, 2014, 75: 169 - 177.
- [30] KASHYAP S, KABRA S, KANDASUBRAMANIAN B. Graphene aerogel - based phase changing composites for thermal energy storage systems [J]. *J Mater Sci*, 2020, 55(10): 4127 - 4156.
- [31] ZHONG Y, ZHOU M, HUANG F, et al. Effect of graphene aerogel on thermal behavior of phase change materials for thermal management [J]. *Sol Energ Mater Sol C*, 2013, 113: 195 - 200.
- [32] SHEN X, WANG Z, WU Y, et al. Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2016, 108: 412 - 422.
- [33] 钱锰. 基于有机脱卤反应的新型碳材料制备、结构设计以及应用研究 [D]. 北京: 中国科学院大学 (中国科学院上海硅酸盐研究所), 2019.
- [34] SARI A, KARAIPEKLI A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form - stable PCM for thermal energy storage [J]. *Sol Energ Mater Sol C*, 2009, 93(5): 571 - 576.
- [35] 于海涛. 硬脂酸/膨胀石墨相变储热材料的制备与应用 [D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- [36] 陈正浩. 石蜡/月桂酸 - 膨胀石墨复合相变材料的制备及性能研究 [D]. 内蒙古 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- [37] FANG G, LI H, CAO L, et al. Preparation and thermal properties of form - stable palmitic acid/active aluminum oxide composites as phase change materials for latent heat storage [J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 137(2): 558 - 564.
- [38] WANG S, QIN P, FANG X, et al. A novel sebacic acid/expanded graphite composite phase change material for solar thermal medium - temperature applications [J]. *Sol Energy*, 2014, 99: 283 - 290.
- [39] 顾庆军. 膨胀石墨基复合相变材料的结构、性能及其应用研究 [D]. 江西 赣州: 江西理工大学, 2020.
- [40] ZHOU S X, ZHANG X L, LIU S, et al. Performance study on expand graphite/organic composite phase change material for cold thermal energy storage [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5305 - 5310.
- [41] TANG X, ZHU B, XU M, et al. Shape - stabilized phase change materials based on fatty acid eutectics/expanded graphite composites for thermal storage [J].



- Energ Buildings, 2015, 109: 353 – 360.
- [42] 张华. 癸酸 – 棕榈酸 – 硬脂酸/膨胀石墨定形复合相变材料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [43] ZHANG N, YUAN Y, WANG X, et al. Preparation and characterization of lauric – myristic – palmitic acid ternary eutectic mixtures/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage[J]. Chem Eng J, 2013, 231: 214 – 219.
- [44] CHEN Y, WANG W, FANG G. Thermal performance of lauric acid/bentonite/carbon nanofiber composite phase – change materials for heat storage[J]. J Mater Eng Perform, 2024, 33(1): 348 – 361.
- [45] KARAIPEKLI A, SARI A, KAYGUSUZ K. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications [J]. Renew Energ, 2007, 32(13): 2201 – 2210.
- [46] GAO L, GEGENTANA, BAI J, et al. Parametric analysis of a packed bed thermal storage device with phase change material capsules in a solar heating system application [J]. Build Simul, 2021, 14(3): 523 – 533.
- [47] ZHANG H, FU T, WANG W, et al. Thermal properties of lauric acid/high – density polyethylene form – stabilized phase change materials doped with hybrid carbon nanofillers[J]. Polym Compos, 2023, 44(4): 2276 – 2286.
- [48] WAN Y C, CHEN Y, CUI Z X, et al. A promising form – stable phase change material prepared using cost effective pinecone biochar as the matrix of palmitic acid for thermal energy storage[J/OL]. Sci Rep, 2019, 9(1): 11535 [2023 – 07 – 03]. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47877-z>.
- [49] GU X, LIU P, LIU C, et al. A novel form – stable phase change material of palmitic acid – carbonized pepper straw for thermal energy storage[J]. Mater Lett, 2019, 248: 12 – 15.
- [50] WEN R, ZHANG W, LV Z, et al. A novel composite phase change material of stearic acid/carbonized sunflower straw for thermal energy storage[J]. Mater Lett, 2018, 215: 42 – 45.
- [51] GAO J, XU Q, ZHANG J, et al. Fabrication of a novel highly thermal conductive shape – stabilized phase – change material using cheap and easily available cabbage mustard biochar as the matrix[J]. JOM, 2021, 73(8): 2487 – 2494.
- [52] XIE B, LI C, ZHANG B, et al. Evaluation of stearic acid/coconut shell charcoal composite phase change thermal energy storage materials for tankless solar water heater [J]. Energ Built Environ, 2020, 1(2): 187 – 198.
- [53] HUSSAIN S I, DINESH R, ROSELINE A A, et al. Enhanced thermal performance and study the influence of sub cooling on activated carbon dispersed eutectic PCM for cold storage applications [J]. Energ Buildings, 2017, 143: 17 – 24.
- [54] 戈敏荣. 脂肪酸/醇二元共晶复合相变材料的合成与性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- [55] ZHANG W, ZHANG X, ZHANG X, et al. Lauric – stearic acid eutectic mixture/carbonized biomass waste corn cob composite phase change materials: Preparation and thermal characterization [J]. Thermochim Acta, 2019, 674: 21 – 27.
- [56] 张伟屹. 多孔碳基复合相变储能材料的制备和性能优化研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2020.
- [57] HEKIMOĞLU G, SARI A, KAR T, et al. Walnut shell derived bio – carbon/methyl palmitate as novel composite phase change material with enhanced thermal energy storage properties[J/OL]. J Energy Storage, 2021, 35: 102288 [2023 – 07 – 03]. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102288>.
- [58] WU R, GAO W, ZHOU Y, 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/OL]. Compos Part B Eng, 2021, 225: 109318 [2023 – 07 – 03]. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109318>.
- [59] ZHOU Y, CAO Y, CHEN H, et al. Three – dimensional continuous network graphite nanosheets – based carbon foam supported stearic acid as effective shape – stabilized phase change material[J/OL]. J Energy Storage, 2023, 59: 106575 [2023 – 07 – 03]. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106575>.
- [60] 张楠. 脂肪酸相变材料的性能调控与单元传热强化研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- [61] CHENG X, LI G, YU G, et al. Effect of expanded graphite and carbon nanotubes on the thermal performance of stearic acid phase change materials[J]. J Mater Sci, 2017, 52(20): 12370 – 12379.