

• 综述 •

纳米粒子增强有机复合相变材料热导率的研究进展

李卓霖, 纪庆红, 胡新鹏, 卢翔*, 瞿金平

(华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要:有机相变材料在各种热管理控温的应用领域上具有极大的优势,因此受到了广泛关注。对于有机复合相变材料(composite phase change materials, CPCMs)的进一步应用,目前主要存在的问题是低热导率限制了热传导的速度。为了提高导热效率,多种类型的功能性纳米粒子被引入到有机 CPCMs 的高导热工程中。在这篇综述中,主要讨论了热传导机理以及热导率对 CPCMs 应用的影响,为制备高性能的 CPCMs 提供指导。基于不同机理,本综述回顾了以石墨烯、碳纳米管、氮化硼等纳米粒子为导热填料提高 CPCMs 的导热性的策略。此外,通过对 CPCMs 发展的挑战和方向的介绍为高导热 CPCMs 的制备及进一步应用提供新思路。

关键词:相变材料; 潜热; 导热率; 热能存储; 纳米粒子

Progress in Thermal Conductivity and Application of Organic Phase Change Materials Enhanced by Nano-particles

LI Zhuo-lin, JI Qing-hong, HU Xin-peng, LU Xiang*, QU Jin-ping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Organic phase change materials have attracted tremendous attention and been employed into various occasions in merit of the isothermal process. For advanced applications of organic composite phase change materials (CPCMs), the main concern is the low thermal conductivity limiting the thermal conduction speed. In this regard, numerous kinds of functional nanoparticles have been introduced into to engineer high thermal conductivity of CPCMs. In this review, to provide guidelines to fabricate high-performance CPCMs, the heat conduction mechanism as well as the effect of thermal conductivity on the applications of CPCMs was discussed. Based on the mechanisms, the strategies relying on nanoparticles such as graphene, carbon nanotube, boron nitride *etc.*, to reinforce the thermal conductivity of CPCMs were reviewed. Furthermore, the perspective of future challenges and directions on the development of CPCMs were presented. The review is intended to inspire the better fabrications and applications of highly thermally conductive CPCMs.

Keywords: Phase change materials; Latent heat; Thermal conductivity; Thermal energy storage; Nanoparticle

由于世界上 90% 以上的一次能源被消耗或浪费在热能上,潜热储存技术受到了广泛的关注^[1]。潜热储存能通过储存过剩的能量和及时释放能量来减少能源供应和消耗的不平衡,在提高能源利

用效率方面表现出巨大的潜力^[2]。作为潜热存储的核心工作物质,相变材料(phase change materials, PCMs)因具有高储能容量和长服役周期的优势而成为了日常生活和工业应用的焦点之一^[3~6]。

收稿:2023-06-07;修回:2023-07-15

基金项目:国家自然科学基金(52173036)

* 通讯联系人:卢翔, (1985-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事高分子基热管理材料研究。E-mail: luxiang@hust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.11.007

根据化学成分的不同,PCMs 可以分为有机相变材料和无机相变材料两类^[7]。无机 PCM 包括金属、盐和水合物盐等,具有相对较高的潜热值及热导率^[8]。然而受高过冷度和严重的相分离的阻碍,无机 PCM 与有机 PCM 相比,在对温度敏感的场合应用十分受限^[9]。目前,有机 PCM 被广泛应用于各种领域,如热管理^[10]、建筑舒适性改善^[11]、水蒸发^[12]和能源存储^[13]等。在这样的背景下,热能传导在能量储存和释放中都起着重要作用,而影响热能传导最重要的参数则是热导率^[14]。遗憾的是,基于有机 PCM 的 CPCMs 的低热导率远远不能满足实际需求^[15]。具体来说,低热导率代表了较慢的热能扩散,它限制了材料内部热能向外的扩散,损害了能量储存和温度调节的性能。因此,开发具有高热导率的 CPCMs 对于实际应用是至关重要的^[16]。

近几年来,常用来提高热导率的方法是利用高热导性纳米粒子在复合材料中构建一个连续的导热通道。在这篇综述中,我们讨论了热传导的机理、增强热传导的策略以及热导率对实际应用的影响;随后,分析并总结了有关纳米粒子提高导热性的研究工作;同时,对其未来发展的挑战也进行了讨论。该综述旨在为未来高导热 CPCMs 的创新发展提供新思路,对实际应用具有重要价值。

1 有机复合相变材料的热传导机理

热量从高温部位向低温部位的自发传递被称为热传递,用于衡量热量传递速度的参数被定义为热传导率。在材料中,有三种热传递形式,称为电子热传递、声子热传递和光子热传递,其中的基本能量单位被定义为光子、电子和声子^[17]。其中光子热传递主要是通过电磁波辐射传递,在热传递中占的比例很小。电子热传导主要通过自由电子的运动进行,例如在富含自由电子的金属材料中,电子热传导是主要的传热形式。

在非金属材料中,由于自由电子相对较少,热传递主要是通过声子进行的。声子热传递是通过晶格振动实现的^[18]。通常情况下,在两个相邻的晶格中,高温晶格具有更高的热能,振动也更强烈(图 1)。相邻晶格之间的相互作用使得振动较弱的晶格会受到高温晶格振动的影响,并导致低温晶格的晶格振动增加。非金属材料通过这种方式将热量从高温晶格转移到低温晶格,形成了热传

递过程。也就是说,更快的振动传递能力代表了该物质具有更高的导热性。

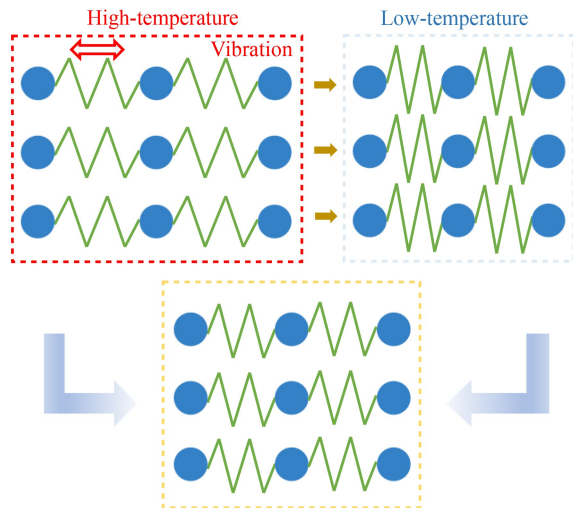


图 1 相邻晶格间热传导的示意图

Figure 1 Illustration of heat conduction between adjacent lattices

考虑到导热复合材料的多种组成成分,主要通过两种机理解释其热传递过程,包括本征导热机理和填充型导热机理^[17]。调整本征导热复合材料的导热性主要方法主要是控制该复合材料的化学结构;而填充型导热复合材料提高导热的最简单有效的方法是在复合材料中引入导热的纳米颗粒。通过填充纳米粒子来提高导热性的 CPCMs 至少由两种成分组成,因此热传递总是由填充导热机理引导^[19]。因此必须在 CPCMs 中填充纳米颗粒来有效地构建一个连续的导热通路或网络,为声子传递热能提供通道。理想的结构是使填充物相互连接,减少填充物的聚积和重叠。实际措施是调整复合材料的组成成分,特别是填料的含量和 CPCMs 的形态,以调整填料的分散和排列来提高导热性。

2 纳米粒子对有机相变材料导热性能的影响

储能过程作为 CPCMs 应用的核心过程,在很大程度上受到热导率影响。图 2 说明了 CPCMs 的一个典型的储能过程。CPCMs 在相变温度以下时保持固态的;随着吸收热量的增加,CPCMs 经历固液相变的过程,期间温度保持不变;在吸收全部潜热后,CPCMs 温度继续快速上升。低热导率会使得温度上升速度缓慢,限制其储能速度和热响应灵敏性。一方面,高热导率意味着其在储

能应用中能在有限的时间内储存更多的能量。另一方面,对于温度调节装置来说,更快的热能传递不仅有助于将内部过多的能量传输到外部环境,而且还能将热量传递到内部空间,使其保持恒温。高导热性的实现对于热能储存和温度调节来说至关重要。

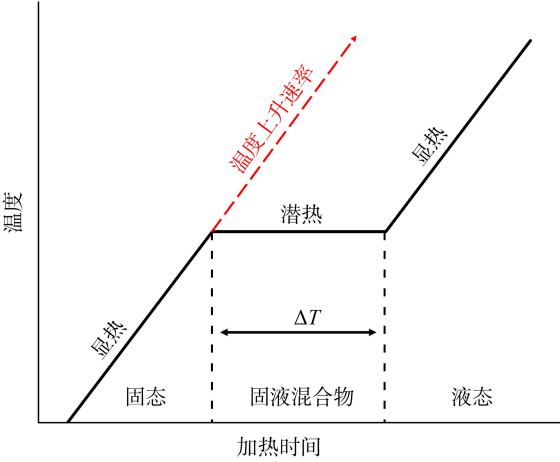


图 2 潜热储存过程图

Figure 2 Illustration of latent heat storage process

根据填充型导热机理,主要有两种路线来提高导热性,利用高导热基体或高导热填充物两种方法的目的都是建立高效的导热途径。据报道,目前多种纳米填料颗粒被用来提升复合材料的导热性^[20~22]。常见的不同类别导热填料的导热系数及导电绝缘性在表 1 中列出。CPCMs 的导热率受纳米粒子的制备、表面修饰、导热网络构筑、导热网络结构(取向与否等)、导热网络中的界面热阻、导热粒子与基体的界面热阻等多方面因素的影响,在下文中进行了详细讨论及举例分析。

2.1 石墨烯及其衍生物

石墨烯因其高导热性(5000 W/(m·K))、杨氏模量和大的理论比表面积,是一种十分具有应用前途的材料,吸引了很多研究人员的注意^[23]。各种形式的石墨烯和衍生物也已经被用来提高 CPCMs 的导热性。

具有低密度和高孔隙率的气凝胶可以实现对 PCMs 的充分吸收,是获得具有高潜热的 CPCM 的一种理想的备选材料。利用石墨烯气凝胶浸渍相变材料得到的 CPCM 具有高潜热和热导率的有点。Liao 等^[24]先通过冷冻干燥得到氧化石墨烯(GO)/三聚氰胺泡沫(MF),然后对复合材料进行碳化复合材料以去除 MF(图 3a),创新性地开发

表 1 常见导热填料的导热系数

Table 1 Thermal conductivity of some common materials

导热材料	类别	导热系数/ (W/(m·K))	导电绝缘性
铜	金属材料	483	导电
银	金属材料	450	导电
金	金属材料	345	导电
铝	金属材料	204	导电
石墨	碳系材料	100~400	导电
石墨烯	碳系材料	2000~6000	导电
氧化石墨烯	碳系材料	72	导电
碳纳米管	碳系材料	1000~4000	导电
金刚石	碳系材料	2000	导电
氮化硼	陶瓷材料	250~300	绝缘
氮化铝	陶瓷材料	200	绝缘
氧化铝	陶瓷材料	45	绝缘
氧化铍	陶瓷材料	260	绝缘
二氧化硅	陶瓷材料	7.6	绝缘

了轻质石墨烯气凝胶(GA)。多孔 GA 在真空下用聚乙二醇(PEG)浸渍,依靠毛细管作用力成功吸附并得到具有高相变焓(熔融焓:167.8 J/g,结晶焓:152.5 J/g)的 c-GA/MF/PEG CPCM。相对而言,c-GA/PEG 的热导率为 0.79 W/(m·K),而 c-GA/MF/PEG CPCMs 的热导率则进一步提高到 1.32 W/(m·K)。Liang 等^[25]使用类似的方法,在聚氨酯(PU)海绵上涂上 GO,然后将涂有 GO 的 PU 泡沫碳化,以去除 PU 成分(图 3b)。与上述工作类似,石墨烯泡沫具有轻质和多孔的结构,有利于 SA 的高度吸附。此外,所获得的石墨烯泡沫显示出 1.72 W/(m·K)的导热性,而石墨烯的重量仅为 CPCM 的 0.53 wt%(质量百分比)。此外,基于石墨烯泡沫的 CPCMs 在模拟热管理测试中表现出良好的恒温能力,表明其在热和冷的条件下的温度调节方面具有巨大潜力。总的来说,石墨烯及其衍生物是一类制备高性能 CPCMs 的的极具有潜力框架材料。

除作为骨架之外,石墨烯及其衍生物还可以作为多功能填料。1 wt%~5 wt%的 GO 负载被引入高度回收的废咖啡粉(SCG)中用于吸收 PEG 的基质^[26]。基于 SCG 的 CPCMs 获得了极强的紫外-可见-近红外吸收能力,大大提高太阳能-热能的转化率。在进一步研究中引入 GO 后,热导率明显提高,同时光热转换效率进一步大幅提高。

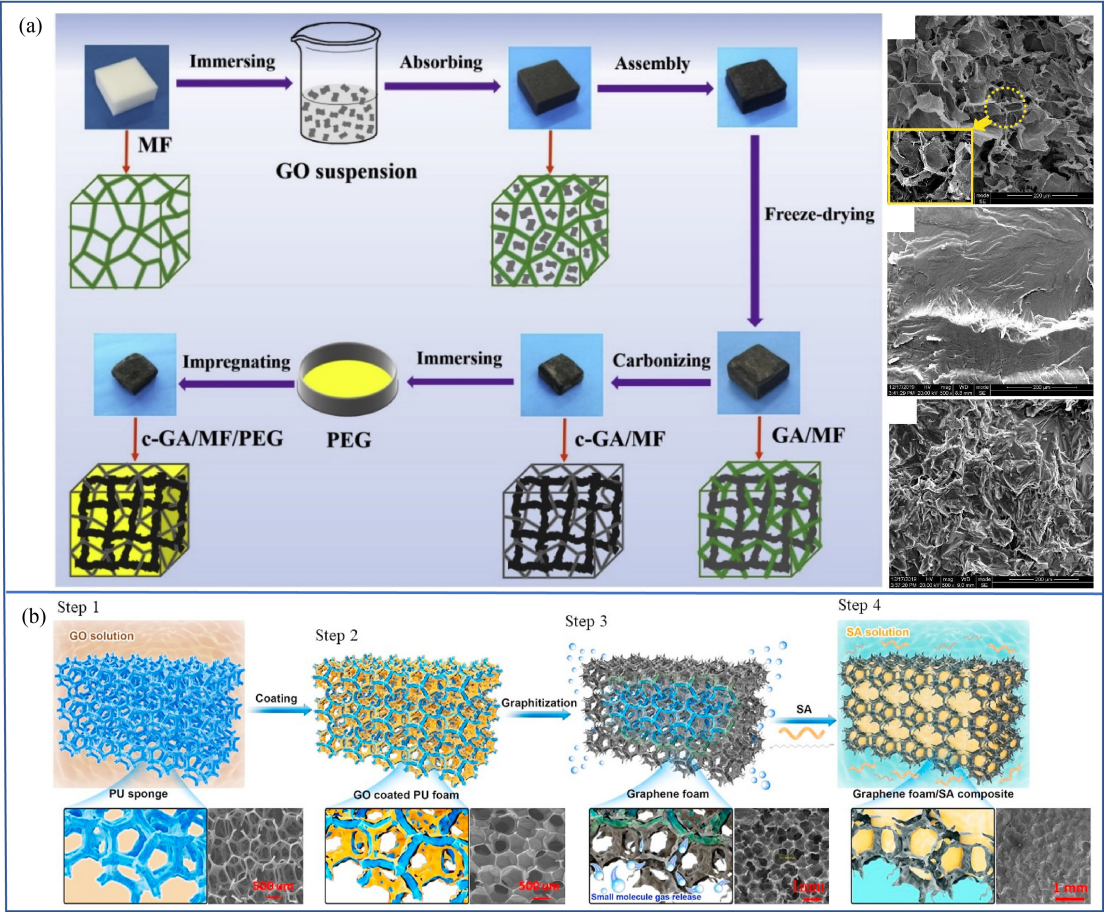


图 3 (a)GA 基 CPCM 的制备和 GA、PEG、GA 基 CPCM 的形态^[24] (2020 Elsevier 版权许可);(b)石墨烯泡沫/SA CPCMs 的制备流程^[25] (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 3 (a) Fabrication of GA-based CPCMs and morphology of GA, PEG, GA-based CPCM (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright 2020 Elsevier); (b) The developing procedures of graphene foam/SA CPCMs (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright 2021 Elsevier)

这项作为生物质的再利用提供了一条新的途径,使其重新得到有价值的应用。考虑到纤维素纳米晶体(CNCs)能引起二维纳米板分散和 PEG 封装的增强,Wei 等^[27]将高度结晶的纤维素(CNCs)与石墨烯纳米片(GNPs)结合起来作为基体来包覆 PEG。在 CNCs 为 8 wt% 和 GNPs 为 4 wt% 的情况下,CNC/GNP/PEG CPCMs 显示出高负载的 PEG,其重量含量能高达 88%。此外,CNC 促进了 GCNs 的分散使其构建了一个良好的导热网络(图 4a),热导率得到大幅提高($2.018\pm0.067\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。由图 4(b)可知,与升温阶段相比,该 CPCM 出现明显的温度降低,表现出良好的形状稳定性和出色的储能性能,在电子产品极端环境下的热管理方面具有广阔的前景。

由于石墨烯的高比表面积和带有多种官能团的衍生物,化学改性可能是提高 CPCMs 综合热性

能的潜在方法。Cao 等^[28]采用丙烯酸十六酯(HDA)作为 PCM,与石墨烯接枝,制备了 HDA-g-GN CPCMs(图 5a)。尽管熔融焓低至 57 J/g ,但热导率和电导率分别提高到 $3.957\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 219 S/m ,这两个参数都远远高于纯 HDA。CPCMs 在光-热转换和电-热转换方面都表现都表现出很好的应用前景。Chen 等^[29]将 GO 与十八烷基胺(ODA)接枝,形成 GO-ODA,然后通过原位聚合制备得到具有 MF 树脂外壳的 GO-ODA 改性的 CPCMs。通过 AFM、FTIR 和拉曼光谱验证,石墨烯纳米片被很好地剥离,使热导率提高了 38.5%。同时,CPCMs 还表现出较高的封装效率(88.0%)和较高的熔融焓值(207.2 J/g),有望成为能量储存和温度调节的理想候选材料。其主要原因是化学接枝法增强了 PCM 与基体或填料之间的化学作用,这有利于提高其防泄漏能力并极

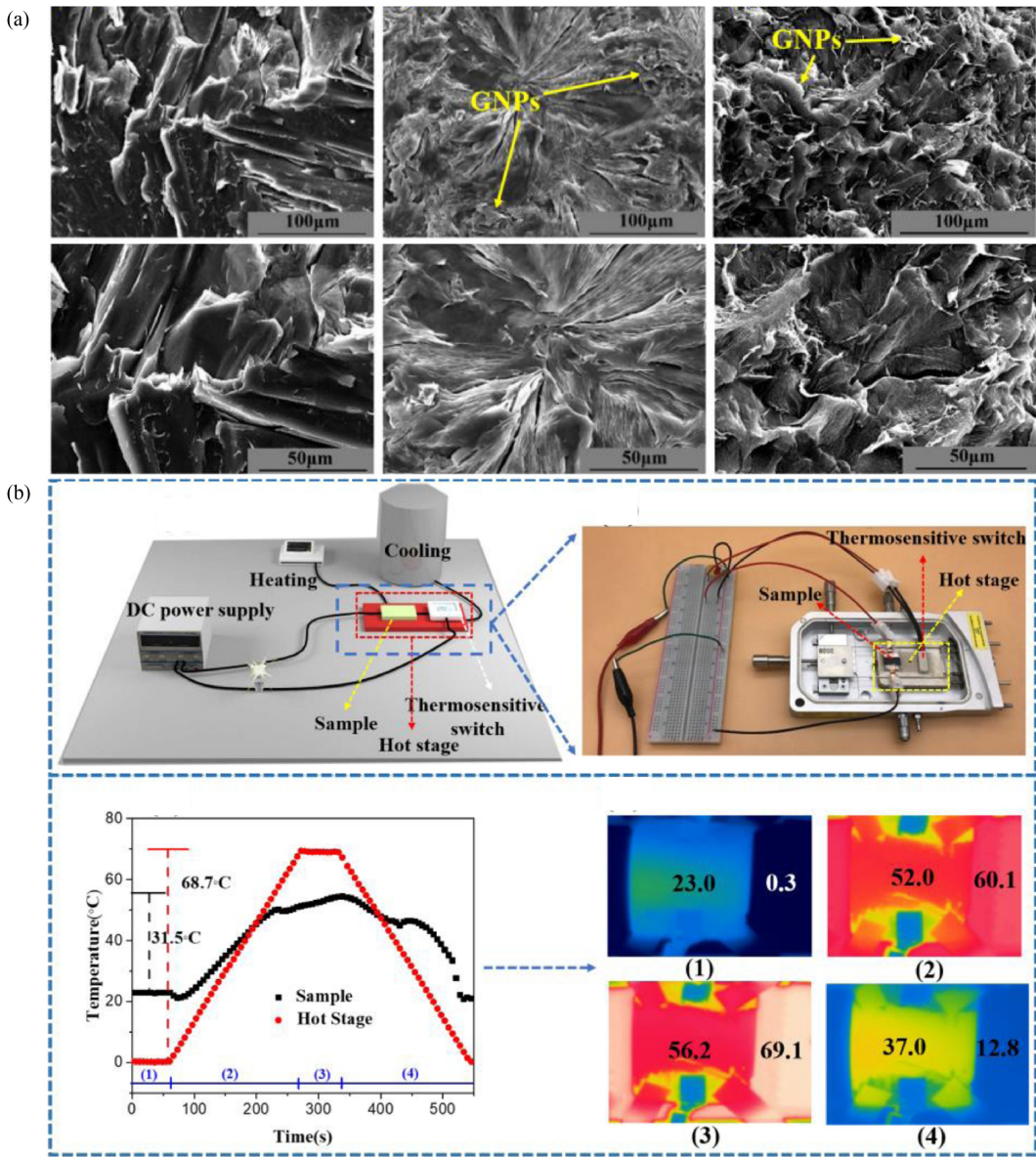


图 4 (a)PEG、PG-4、PCG-4 复合 PCMs 的 SEM 图像;(b)热管理系统和 PCG-4 PCMs 的结果以及热阶段随时间的变化^[27] (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 4 (a) SEM images of PEG, PG-4, PCG-4 composite PCMs; (b) Thermal management system and results of PCG-4 PCMs and hot stage with time (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2021 Elsevier)

大地增加 PCMs 的负载量。

Atinafu 等^[30]开发了一种氮杂原子(N)掺杂的碳作为支持材料来改善 CPCMs 的热性能。氮掺杂碳被用来封装共晶脂肪酸 PCM,其中封装效率为 88.0%。除了获得高负载的 PCMs 和潜热值 (164.33 J/g),N 掺杂的 CPCMs 的热导率也同时提高了 117.65%。这项工作提出了一种十分简易的方法来提高热导率的幅度。

Li 等^[31]用 CoO 纳米粒子修饰还原氧化石墨

烯(rGO),得到的 rGO@Co 复合材料被用作支撑材料来保持 PEG PCMs (图 5b)。作为传热介质的 CoO 纳米颗粒很好地分布在石墨烯纳米片上,有效增强了光收集和光热转化。此外,随着 CoO 的改性,CPCM 的热导率提高了 152.5%,成功揭示了元素和纳米粒子掺杂对热导率提高的巨大价值。虽然石墨烯及其衍生物被证明是提高 CPCMs 热导率的理想材料,但也仍然存在一些问题,例如高导热 CPCMs 的制备需要将填料通过混合搅拌

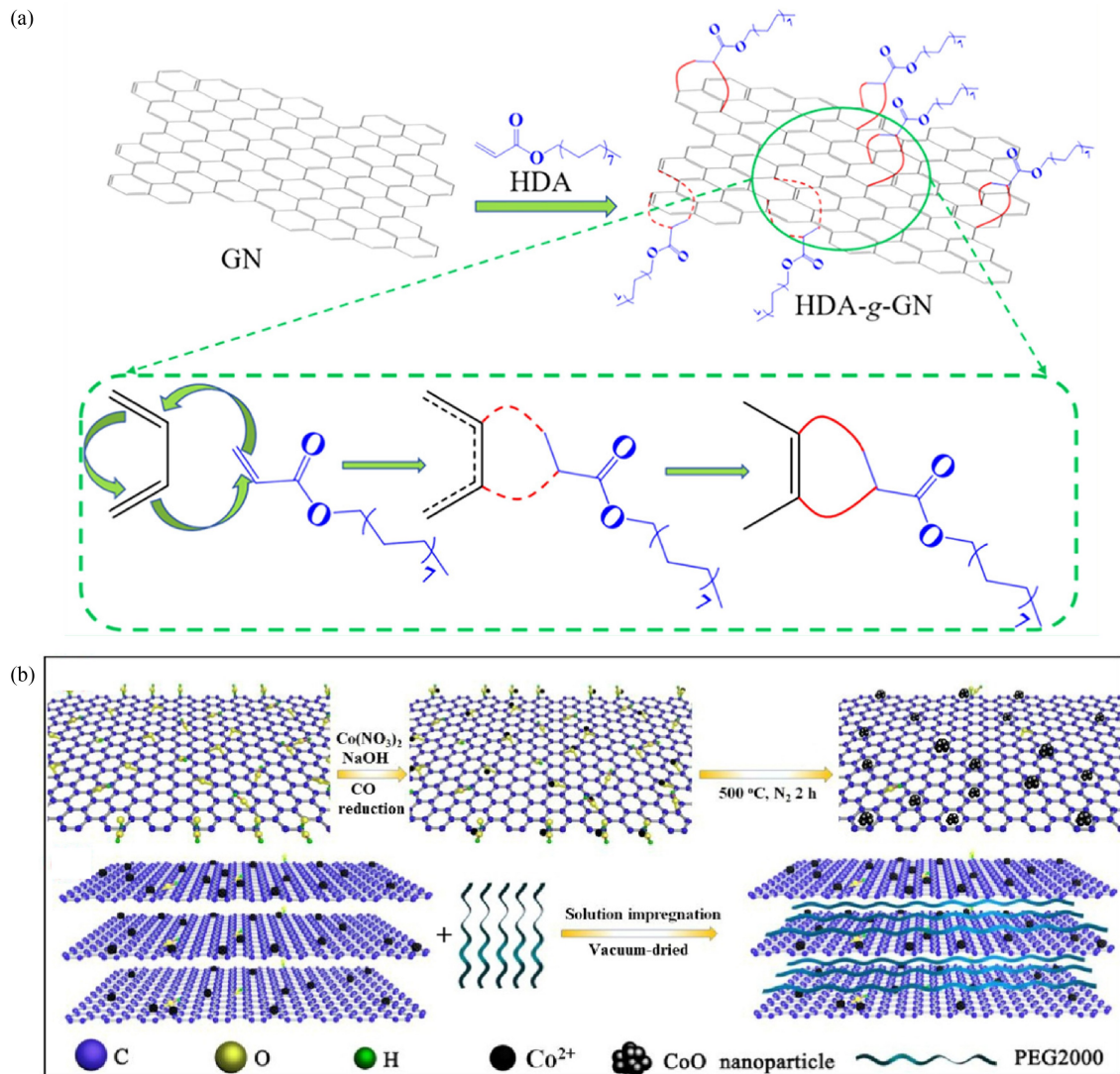


图 5 (a) HDA-g-GN^[28] (2019 American Chemical Society 版权许可), (b) Co-doped 石墨烯和 CPCMs^[31] (2020 Elsevier 版权许可) 的制备图

Figure 5 The fabrication illustration of (a) HDA-g-GN (Reprinted with permission from Ref. [28]; Copyright 2014 American Chemical Society), (b) Co-doped graphene and CPCMs (Reprinted with permission from Ref. [31]; Copyright 2020 Elsevier)

的方式使其在聚合物基体材料中随机充分地分散和接触来实现逾渗,但石墨烯及其衍生物大多为片状或杆状并且尺寸多为纳米级到微米级,使得填充难度大,分散效果不佳。

2.2 碳纳米管

自 20 年前首次观察到碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)以来,其超高的热传导和电子传导使其已经成为能源储存应用的核心材料^[32]。碳原子的特殊圆柱形排列为声子和电子提供良好的导电的途径。目前, CNTs 已经被用于潜热储存和制备 CPCMs,以提高导热性能,在作为基体和填充物的

两个系统中都显示出相当大的改进^[33,34]。

Aftab 等^[35]制备了一种基于 PU 的固体-固体 CPCMs,其中 CNTs 海绵作为支撑材料,通过毛细力吸收 PEG。该 CPCMs 具有柔性、形状稳定性和高导电性的优点,使材料能够应用于各种实际场合,并在低电压下实现高的光热转换效率(94%)。此外,在 CNTs 含量为 20 wt% 的情况下, CPCMs 表现出相当高的热导率(2.4 W/(m·K))。在能源应用中显示出了其巨大的实用价值。

Du 等^[36]制备了一种正辛烷/纤维素/CNTs CPCMs,其中 CNTs 和纤维素被制备成一种气凝

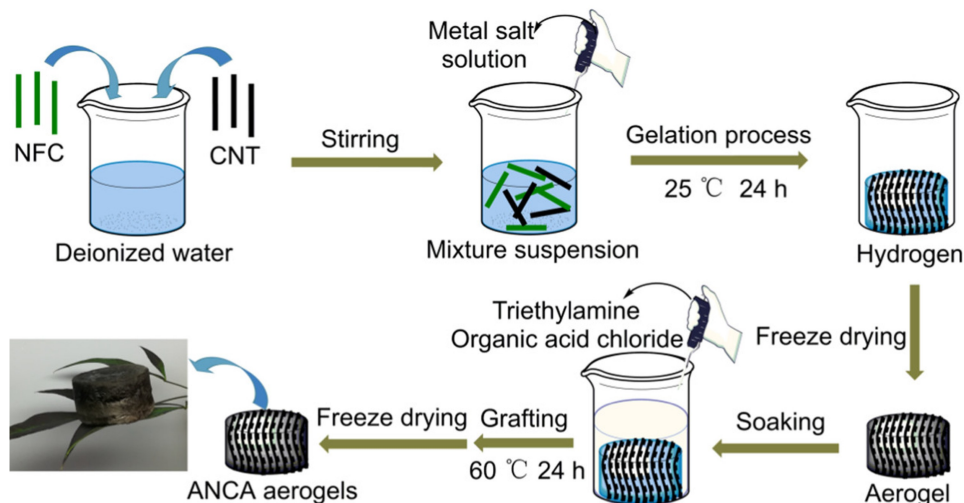


图6 烷基化纤维素/碳纳米管气凝胶制备流程图^[36] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 Fabrication of alkylated cellulose/carbon nanotubes aerogels (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2020 American Chemical Society)

胶来吸附正辛烷(图6)。经过烷基化处理后,纤维素/CNTs基体和PW之间的相互作用得到加强。CPCMs成功吸附高含量的石蜡(PW),从而显示出了超高的相变焓值(252.9 J/g)。此外,与基于CNTs的气凝胶骨架辅助的PW相比,CPCMs的热导率得到明显提高。这项工作表明,与纤维素相结合,CNTs能有效地提高CPCM的热导率。

由于高密度聚乙烯(HDPE)和PW的低导热性,Li等^[33]在HDPE/NaCl盐混合物中加入CNTs作为填充物以提高其热导率,然后采用牺牲模板法用水去除盐以制得多孔材料。将得到的多孔材料继续通过真空吸附法吸附PW得到HDPE/CNTs/PW CPCM,该材料显示出高潜热值(152.82 J/g)。此外,CNTs的加入使得该材料的热导率获得相当大提升,与HDPE/PW CPCMs相比,含有7.5 wt%的CPCM的热导率提升了2.94倍,在储能应用方面展示出巨大的前景。

Cheng等^[37]报道了一种CNTs/壳聚糖/PEG的柔性CPCM(图7)。通过定向冷冻法得到CNTs/壳聚糖骨架,其成功封装92.6 wt% PEG,潜热高达152.7 J/g。此外,在CNTs含量仅为2.7 wt%的情况下,CNTs/壳聚糖/PEG CPCM获得了0.50 W/(m·K)的热导率,而单纯PEG的导热率仅有0.27 W/(m·K)。CPCMs同时具有高的机械性能,其抗拉强度达到2.42 MPa,再结合良好的热能储存能力,该材料在个人温度调节应用方面具有十分大的潜力。

Liu等^[38]在横向压缩下构建了一个定义明确的CNT阵列,可以控制CNT在基体中的分散和连接(图8)。在将PW(90 wt%)浸渍到多孔CNT阵列中后,CNT/PW CPCM显示出良好的形状稳定性。同时,由于CNT的良好排列,热导率明显提高到1.89 W/(m·K),远远高于纯PW。此外,CPCMs具有良好的导电性,能够以74.7%的效率将电能转化为储存的热能。这项工作开发出了一种新的方法来构建优异的导热网络,并为制备具有高综合性能的CPCMs提供了一些新的思路。

除了物理方法外,化学修饰也可以有效地加强导热性,并同时加强CPCMs组分之间的相互作用。

Li等^[39]制备一系列多元醇改性的CNTs作为基体来制造CPCMs。通过TEM表征发现经过醇处理后的接枝-CNTs链缩短,且其中团聚现象减少,显示出更好的分散性。因此,与未经接枝处理的CPCMs相比,接枝-CNTs/石蜡CPCMs的导热性有了明显提高。接枝方法在调整CPCMs的性能方面非常具有研究前景。

Qian等^[40]发现CNTs在提高CPCMs的性能方面比石墨烯效率低。该工作分别制备了PEG/CNTs和PEG/石墨烯的CPCM,CNTs和石墨烯的负载量分别为8 wt%和4 wt%。对上述两种CPCMs的一些参数进行比较,PEG/单壁CNTs的热导率提高了950%,而PEG/石墨烯的热导率则提高了1096%,在更低负载量的基础上实现了

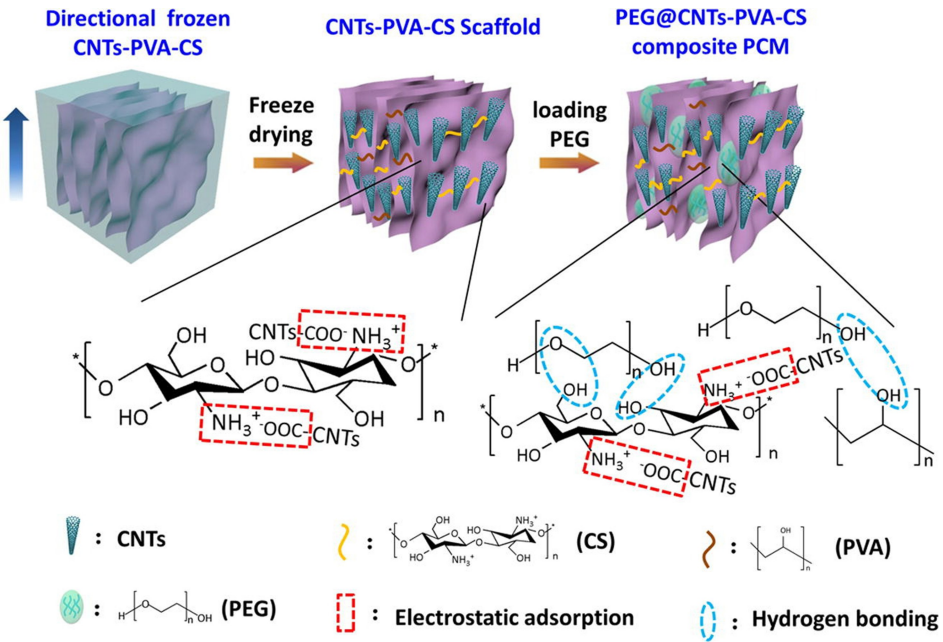


图 7 CPC 和 PEG@CPC 复合 PCM 的制备过程^[37] (2020 Elsevier 版权许可)

Figure 7 The fabrication process of CPC and PEG@CPC composite PCM (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2020 Elsevier)

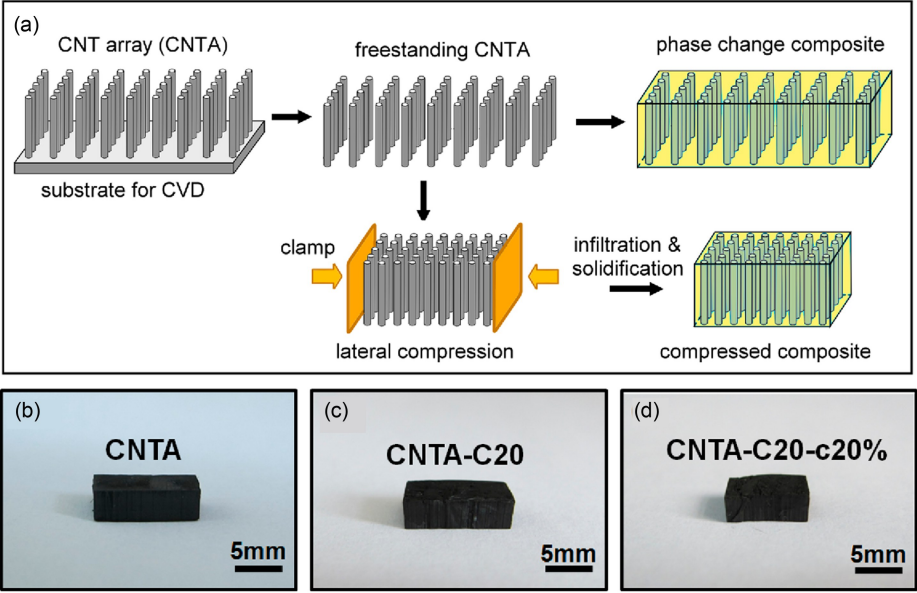


图 8 (a)基于定向 CNT 的 CPCMs 的制备流程图;(b~d)CNTA, CNTA-C20, CNTA-C20-c20% 的实验图^[38] (2013 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 (a) The fabrication scheme of oriented CNT-based CPCMs and (b–d) pictures of CNTA, CNTA-C20, CNTA-C20-c20% (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2013 American Chemical Society)

更高的热导率提升;上述 CPCMs 的储存密度分别为纯 PEG 的 92%和 96%。通过表征分析,这些差异考虑是由填充物尺寸的变化而引起的,这项工作也为热导率的提高机理提供了新的见解与方向。

CNTs 具有非常高的本征导热系数,但是要想利用这一优势还存在较多困难,例如由于不同方向上相邻的碳原子间距和键能不同,它们的导热性能在宏观上表现为各向异性,即面内的导热性能相比垂直面即层间方向的导热性能要强几十到

上百倍。

2.3 氮化硼

与石墨烯和 CNTs 不同的是,氮化硼(BN)具有很高的热导率但电导率不突出。因此 BN 作为填料能提供高导热的时候,也有很好的绝缘性,常常被用来提高 CPCMs 的热导率^[41,42]。

Fang 等^[43] 制备了一系列六方氮化硼(h-BN)/石蜡 CPCMs, h-BN 纳米片的负载量不断增加(0 wt%、1 wt%、2 wt%、5 wt%和 10 wt%)(图 9)。据报道,热导率随着 h-BN 含量的增加而不断地增加。同时,热导率被认为与 h-BN 纳米片的形状、尺寸和厚度密切相关。

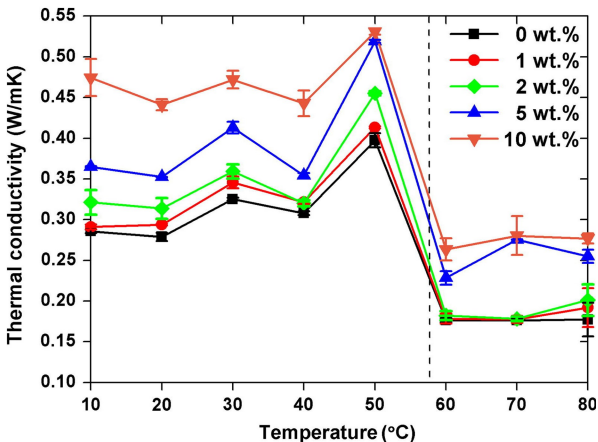


图 9 不同负载的 h-BN/石蜡 CPCMs 的热导率^[43] (2013 Elsevier 版权许可)

Figure 9 Thermal conductivity of h-BN/paraffin CPCMs with different loadings (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2013 Elsevier)

通过水热剥离 h-BN, Xie 等^[44] 制备了三种不同剥离程度的 h-BNs, 用于浸渍脂肪酸(图 10a)。SEM 观察显示 h-BN 的层厚从 2~3 nm 到 5~7 nm 不等(图 10b~10d)。据报道,剥落的 h-BN 具有更强的脂肪酸吸收能力。此外,剥落的 h-BN/HBN/脂肪酸 CPCMs 获得了 73.36% 的热导率提升,在热储存和释放过程中表现出更好的热传递。

Jia 等^[45] 采用冰自组装的方法来构建 BN@CS 支架结构(图 11)。该支架是一个高度多孔的结构,其作为支撑材料能吸附高达 73 wt% 的 PEG。BN@CS/PEG CPCMs 的连续多孔骨架赋予了其较高热导率(2.78 W/(m·K)),比纯 PEG 高 804%,其中 BN 的百分比为 27 wt%。作者发现 CPCMs 在不同冷冻温度下显示出了不同的形态结构的现象,例如与 -20 °C 时的形态相比,

CPCM 在 -196 °C 时显示出更密集的结构,孔隙也更小。分析认为,造成这种差异的主要原因是不同温度下冰的生长方式不同。

上述工作通过对结构进行精心设计使 CPCMs 的导热性能得到了明显提高。需要进行进一步的研究,以开发更精细的结构来改善 CPCMs 的热性能。构建具有连续骨架和定向排列填充物的网络将是一种有效的方法。

Yang 等^[46] 制备了一系列基于 BN 的 CPCMs, 其支撑材料是用 4 wt% 的 PDA 改性的 BN。在 PDA 的高光吸收的帮助下,紫外-可见吸收明显增强,在 100 mW/cm² 的模拟光照下,储能效率从 39.1% 提高到 73.1%。在吸收了 PEG 后,与 PEG/BN 相比,PEG/PDA@BN 也显示出更强的储能性能。同时,PEG/PDA@BN 的热导率始终高于 PEG/BN,这被认为是由 PDA 更强的热能吸收导致更快的热传递造成的。

通过比较氮化硼和碳衍生物基(如石墨烯、膨胀石墨和碳纳米管)的 CPCMs 的制备和性能^[47], Usman 和 Ahmed 发现氮化硼的其他性能与碳基 CPCMs 相当,可作为提高导热性的理想填料。

2.4 无机化合物

无机化合物纳米粒子也被用来提高 CPCMs 的热导率。在各种无机化合物纳米粒子中, MXene 是一类具有二维层状结构的金属碳化物和金属氮化物材料。它具有许多优越的特性,包括良好的导电性、导热性和机械性能等。但目前 MXene 填料和 CPCMs 的结合有关的工作报道很少,成为提高 CPCMs 热导率的研究热点。

Lin 和合作者^[48] 制备了一种轻质的 MXene 气凝胶,通过冷冻干燥浸渍 PEG,气凝胶吸收的 PEG 含量高达 92.6 wt%,潜热为 130.18 J/g。在引入 MXene 骨架后,光热转换率明显增加,光热效率处于高水平(87.9%)。实验结果表明 MXene 是高效的光收集器,具有巨大的研究前景。

MXene 填料不仅可以作为基体,还能使导热率有所提高^[49,50]。通过适当的分散和排列可以获得适度的热导率提升。然而, MXene 的热导率提高并不像其他填料那样明显,而且目前报道热导率的工作较少,仍需进一步的研究。

金属有机-框架(MOFs)是另一种用于提高 CPCMs 热导率的填料。Atinafu 等^[51] 采用三维多孔 Zn-MOF 来浸渍 PEG-2000 以改善 PEG 的热

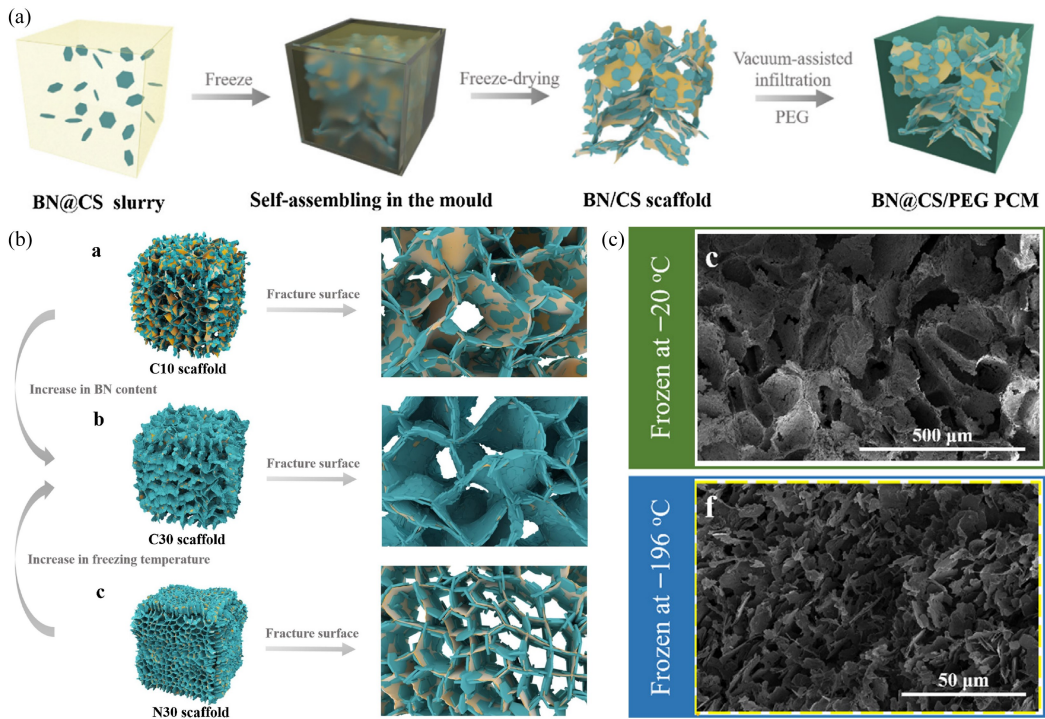


图 11 (a)BN@CS/PEG CPCM 的制备示意图;(b)BN@CS 支架的导热机理;(c)BN@CS/PEG (27 wt% BN)支架在-20 和-196 °C冻结的 SEM 图像^[45] (2020 Elsevier 版权许可)

Figure 11 (a) Schematic illustration of fabrication of BN@CS/PEG CPCM; (b) Thermal conductive mechanism of BN@CS scaffolds; (c) SEM images of the BN@CS/PEG (27 wt% BN) with scaffolds frozen at -20 and -196 °C (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2020 Elsevier)

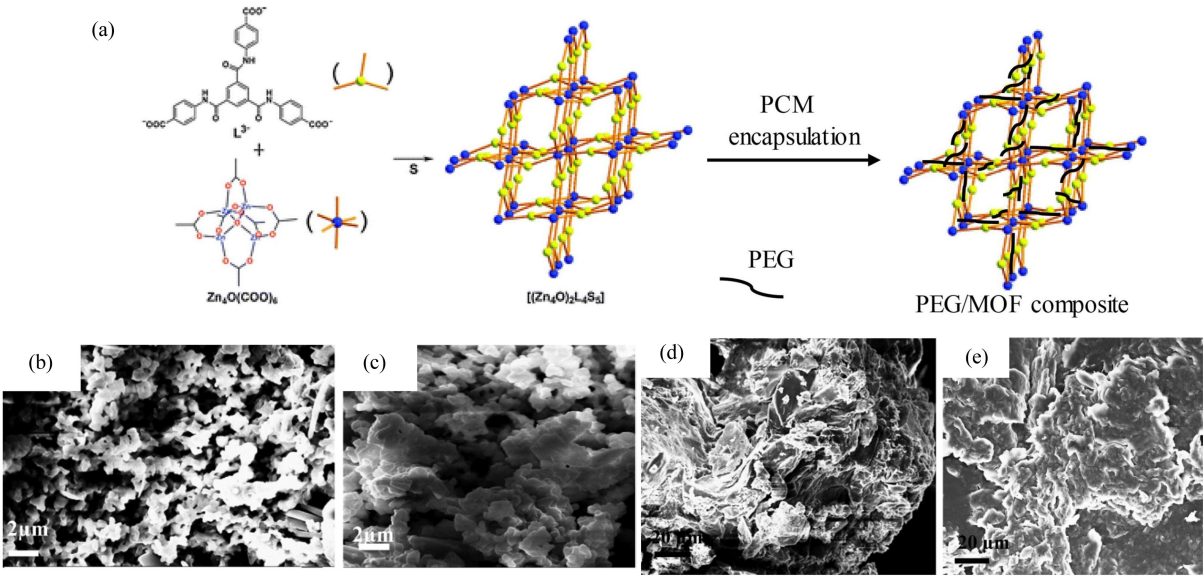


图 12 基于 Zn-MOF 的 CPCM 的制备方案(a)及 SEM 照片(b~e)^[51] (2020 Elsevier 版权许可)

Figure 12 The fabrication scheme (a) and SEM images (b~e) of CPCM based on Zn-MOF (Reprinted with permission from Ref. [51]; Copyright 2020 Elsevier)

PEG),是纯 PEG 的 2 倍。CPCM 还显示出良好的电-热能量转换,揭示了其在储能应用方面的巨大潜力。

为了减少聚集并建立高效的三维导电网络,Xia 等^[57]采用 h-BN 与 CNTs 反应,其中 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)被用来作为交联剂

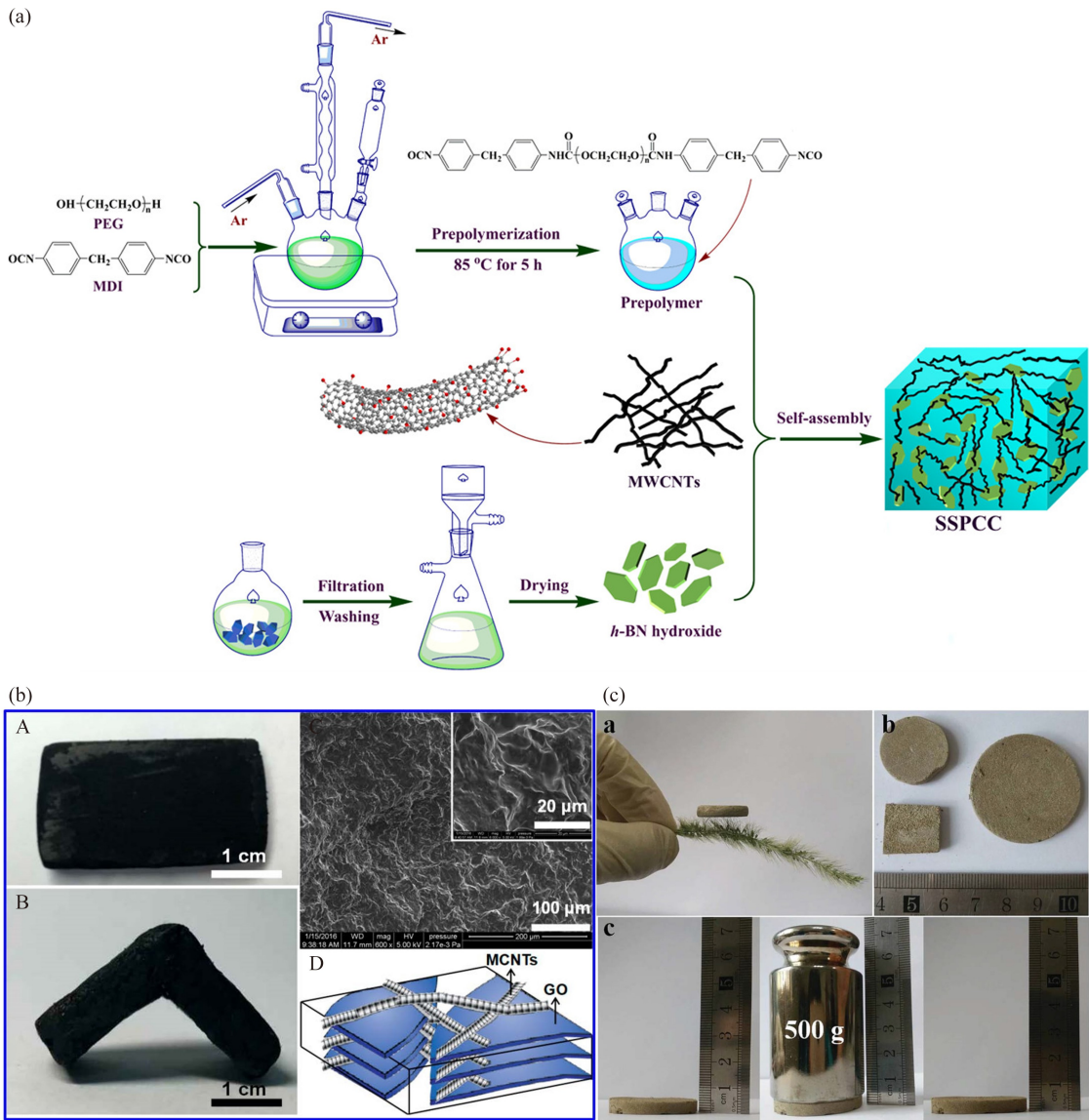


图 13 (a)CPCMs 的制备示意图^[57] (2020 American Chemical Society 版权许可); (b)GO/CNTs/PEG 复合材料的数码照片、SEM 和示意图^[56] (2018 American Chemical Society 版权许可); (c)GO/BN 混合多孔支架在正常情况和高压下的数码照片^[58] (2016 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 13 (a) Schematic illustration of CPCMs (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright 2020 American Chemical Society); (b) Digital photographs, SEM image and schematic illustration of GO/CNTs/PEG composites (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2018 American Chemical Society); (c) Digital photographs of GO/BN hybrid porous scaffolds normally and under high pressure (Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry)

(图 13a)。由此产生的基质由 CNTs 支撑, h-BN 作为导热填料。通过自组装过程, 具有高潜热 (113.6 J/g) 的 CNTs/BN/PEG CPCM 获得了良好的形状稳定性。此外, CNT/BN/PEG CPCM 的导热系数从 0.34 W/(m·K) (PEG) 提高到 1.21 W/(m·K)。热导率的适当提高加强了 CPCM 的热反应, 在能量储存和热管理领域应用时有了很大的改善。

除多尺度的相同填料组合外, 部分研究工作关注了具有相同尺寸的不同填料组合。Yang 等^[58]报道了二维 GO 和 BN 通过冰模板组装方法制备的 GO/BN/PEG CPCMs。CPCMs 用 GO 作为支架支撑 PEG, 并引入具有高导热性的 BN 来提高 CPCMs 的热性能 (图 13c)。GO/BN 支架的重量很轻, 仍可抵抗 500 g 的压力。在吸附了大约 80 wt% 的 PEG 之后, 热导率随着 BN 含量的增加

而增加。而且含有 GO 成分的 CPCMs 的热导率始终高于不含 GO 的 CPCMs,这一趋势表明,BN 和 GO 的结合有助于构建更好的导热网络,表明相同尺寸的填料也具有提高热导率的协同效应。单一填料填充无法同时满足复合材料的导热和力学性能要求,采用不同填料复配填充,不仅可以发挥填料之间的协同作用,构建较完善的导热网络,还可以降低总填充量或降低复合材料的熔融加工黏度,从而改善复合材料的力学和加工性能。

3 结论与展望

高热导率的 CPCMs 因其在日常和工业应用中表现出相当大的实用价值将是一个长期的研究热点。本综述中我们在讨论了热导率的增强原理的基础上,对通过纳米颗粒提高导热性能的 CPCMs 进行了回顾。尽管提高热导率的方法已经解决了部分问题,例如确定最佳的纳米粒子填料负载率来调节导热粒子引入带来的复合材料其它性能的变化,但仍有一些挑战:(1)由先进的纳米颗粒制成的天然高导热基体是提高 CPCMs 热导率的理想支撑材料,但如果没有优良的机械性能,其应用就会受到限制;(2)CPCMs 成分复杂多样,目前很难总结出一个统一的机理用来解释其导热性的变化,缺乏理论理解,使得新型 CPCMs 的制备缺乏指导;(3)本综述中讨论的大多数提高导热性能的纳米粒子获取方法不够便利,其中一些粒子的制备涉及到大量的化学反应,因此开发简单的合成策略对于某些应用至关重要。此外,新型纳米粒子在加强 CPCMs 导热方面表现出巨大的潜力,不断开发新的纳米粒子显得至关重要;(4)CPCMs 的形态难以控制,特别是纳米粒子的分散性限制了 CPCMs 的导热性能的提高。因此如何更大幅度地降低填料-基体界面处的界面热阻和基体与填料之间的界面接触,寻找出一种高效的无团聚方法来合成纳米复合材料仍然是一个巨大的挑战;(5)导热粒子的引入会改变复合材料的其他特性,这促使人们对 CPCMs 实现高熔、减少过冷/过冷现象等进行广泛的研究;(6)近年来,CPCMs 的应用领域不断拓宽,进一步发现高综合性能的大规模制备方法或加工技术十分重要,以促进产业化发展。

鉴于 CPCMs 的巨大潜力,有必要进行进一步的研究,以开发具有更高性能和更广泛适用范围的 CPCMs。

参考文献:

- [1] Gur, I. ; Sawyer, K. ; Prasher, R. Searching for a better thermal battery. *Science*, **2012**, 335(6075), 1454-1455.
- [2] Ji, H. X. ; Sellan, D. P. ; Pettes, M. T. ; Kong, X. H. ; Ji, J. Y. ; Shi, L. ; Ruoff, R. S. Enhanced thermal conductivity of phase change materials with ultrathin-graphite foams for thermal energy storage. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(3), 1185-1192.
- [3] Du, K. ; Calautit, J. ; Eames, P. ; Wu, Y. P. A state-of-the-art review of the application of phase change materials (PCM) in mobilized-thermal energy storage (M-TES) for recovering low-temperature industrial waste heat (IWH) for distributed heat supply. *Renew. Energy*, **2021**, 168, 1040-1057.
- [4] Cai, R. N. ; Sun, Z. G. ; Yu, H. ; Meng, E. L. ; Wang, J. Q. ; Dai, M. L. Review on optimization of phase change parameters in phase change material building envelopes. *J. Build. Eng.*, **2021**, 35, 101979.
- [5] Yang, L. ; Jin, X. ; Zhang, Y. ; Du, K. Recent development on heat transfer and various applications of phase-change materials. *J. Clean. Prod.*, **2021**, 287, 124432.
- [6] Yang, H. ; Chen, W. H. ; Kong, X. F. ; Rong, X. Fabrication, property characterization and thermal performance of composite phase change material plates based on tetradecanol-myristic acid binary eutectic mixture/expanded perlite and expanded vermiculite for building application. *J. Central South Univ.*, **2019**, 26(9), 2578-2595.
- [7] Gao, H. Y. ; Wang, J. J. ; Chen, X. ; Wang, G. ; Huang, X. B. ; Li, A. ; Dong, W. J. Nanoconfinement effects on thermal properties of nanoporous shape-stabilized composite PCMs: a review. *Nano Energy*, **2018**, 53, 769-797.
- [8] Zhang, S. ; Feng, D. L. ; Shi, L. ; Wang, L. ; Jin, Y. G. ; Tian, L. M. ; Li, Z. Y. ; Wang, G. Y. ; Zhao, L. ; Yan, Y. Y. A review of phase change heat transfer in shape-stabilized phase change materials (ss-PCMs) based on porous supports for thermal energy storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2021**, 135, 110127.
- [9] Sheng, X. X. ; Dong, D. X. ; Lu, X. ; Zhang, L. ; Chen, Y. MXene-wrapped bio-based pomelo

- peel foam/polyethylene glycol composite phase change material with enhanced light-to-thermal conversion efficiency, thermal energy storage capability and thermal conductivity. *Compos. A*, **2020**, 138, 106067.
- [10] Xia, W.; Fei, X.; Wang, Q. Q.; Lu, Y. Y.; Innocent, M. T.; Zhou, J. L.; Yu, S. L.; Xiang, H. X.; Zhu, M. F. Nano-hybridized form-stable ester@F-SiO₂ phase change materials for melt-spun PA6 fibers engineered towards smart thermal management fabrics. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 403, 126369.
- [11] Yang, H.; Liu, Y.; Kong, X. F.; Chen, W. H.; Yao, C. Q. Preparation and hygrothermal performance of composite phase change material wallboard with humidity control based on expanded perlite/diatomite/paraffin. *J. Central South Univ.*, **2018**, 25(10), 2387-2398.
- [12] Liu, B.; Zhang, X. L.; Ji, J. Review on solar collector systems integrated with phase-change material thermal storage technology and their residential applications. *Int. J. Energy Res.*, **2021**, 45(6), 8347-8369.
- [13] Lu, X.; Huang, H. W.; Zhang, X. Y.; Lin, P. C.; Huang, J. T.; Sheng, X. X.; Zhang, L.; Qu, J. P. Novel light-driven and electro-driven polyethylene glycol/two-dimensional MXene form-stable phase change material with enhanced thermal conductivity and electrical conductivity for thermal energy storage. *Compos. B*, **2019**, 177, 107372.
- [14] Eanest Jebasingh, B.; Valan Arasu, A. A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications. *Energy Storage Mater.*, **2020**, 24, 52-74.
- [15] Lu, X.; Zheng, Y. F.; Yang, J. L.; Qu, J. P. Multifunctional paraffin wax/carbon nanotube sponge composites with simultaneous high-efficient thermal management and electromagnetic interference shielding efficiencies for electronic devices. *Compos. B*, **2020**, 199, 108308.
- [16] Lu, X.; Liang, B.; Sheng, X. X.; Yuan, T.; Qu, J. P. Enhanced thermal conductivity of polyurethane/wood powder composite phase change materials via incorporating low loading of graphene oxide nanosheets for solar thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2020**, 208, 110391.
- [17] Yang, X. T.; Liang, C. B.; Ma, T. B.; Guo, Y. Q.; Kong, J.; Gu, J. W.; Chen, M. J.; Zhu, J. H. A review on thermally conductive polymeric composites: classification, measurement, model and equations, mechanism and fabrication methods. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2018**, 1(2), 207-230.
- [18] Ruan, K. P.; Shi, X. T.; Guo, Y. Q.; Gu, J. W. Interfacial thermal resistance in thermally conductive polymer composites: a review. *Compos. Commun.*, **2020**, 22, 100518.
- [19] Babaei, H.; Koblinski, P.; Khodadadi, J. M. Thermal conductivity enhancement of paraffins by increasing the alignment of molecules through adding CNT/graphene. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2013**, 58(1-2), 209-216.
- [20] Wu, S. F.; Yan, T.; Kuai, Z. H.; Pan, W. G. Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: a review. *Energy Storage Mater.*, **2020**, 25, 251-295.
- [21] Zhang, Y. A.; Umair, M. M.; Zhang, S. F.; Tang, B. T. Phase change materials for electron-triggered energy conversion and storage: a review. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(39), 22218-22228.
- [22] Chen, J.; Long, Y.; Xiong, X.; Xiao, P. Microstructure and thermal conductivity of carbon/carbon composites made with different kinds of carbon fibers. *J. Central South Univ.*, **2012**, 19(7), 1780-1784.
- [23] 何瑞强, 方敏, 周健夺, 费华, 杨凯, 卢康强, 穆萍. 两种方法还原 GO 制备 RGO/MOF 基复合相变材料及导热性能. *化工新型材料*, **2023**, 51(3), 121-126.
- [24] Liao, H. H.; Chen, W. H.; Liu, Y.; Wang, Q. A phase change material encapsulated in a mechanically strong graphene aerogel with high thermal conductivity and excellent shape stability. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 189, 108010.
- [25] Liang, G. Y.; Zhang, J. W.; An, S. H.; Tang, J.; Ju, S.; Bai, S. X.; Jiang, D. Z. Phase change material filled hybrid 2D/3D graphene structure with ultra-high thermal effusivity for effective thermal management. *Carbon*, **2021**, 176, 11-20.
- [26] Hu, X. P.; Huang, H. W.; Hu, Y. B.; Lu, X.; Qin, Y. L. Novel bio-based composite phase change materials with reduced graphene oxide-functionalized spent coffee grounds for efficient solar-to-thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol.*

- Cells*, **2021**, 219, 110790.
- [27] Wei, X.; Jin, X. Z.; Zhang, N.; Qi, X. D.; Yang, J. H.; Zhou, Z. W.; Wang, Y. Constructing cellulose nanocrystal/graphene nanoplatelet networks in phase change materials toward intelligent thermal management. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 253, 117290.
- [28] Cao, R. R.; Wang, Y. Z.; Chen, S.; Han, N.; Liu, H. H.; Zhang, X. X. Multiresponsive shape-stabilized hexadecyl acrylate-grafted graphene as a phase change material with enhanced thermal and electrical conductivities. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(9), 8982-8991.
- [29] Chen, D. Z.; Qin, S. Y.; Tsui, G. C. P.; Tang, C. Y.; Ouyang, X.; Liu, J. H.; Tang, J. N.; Zuo, J. D. Fabrication, morphology and thermal properties of octadecylamine-grafted graphene oxide-modified phase-change microcapsules for thermal energy storage. *Compos. B*, **2019**, 157, 239-247.
- [30] Atinafu, D. G.; Dong, W. J.; Huang, X. B.; Gao, H. Y.; Wang, G. Introduction of organic-organic eutectic PCM in mesoporous N-doped carbons for enhanced thermal conductivity and energy storage capacity. *Appl. Energy*, **2018**, 211, 1203-1215.
- [31] Li, Y.; Li, Y. Q.; Huang, X. B.; Zheng, H. Y.; Lu, G. L.; Xi, Z. S.; Wang, G. Graphene-CoO/PEG composite phase change materials with enhanced solar-to-thermal energy conversion and storage capacity. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 195, 108197.
- [32] 侯从聪, 安立宝, 王惠颖. 功能化碳纳米管/聚合物复合材料的研究进展. *高分子通报*, **2022**, (6), 36-45.
- [33] Li, X. L.; Sheng, X. X.; Guo, Y. Q.; Lu, X.; Wu, H.; Chen, Y.; Zhang, L.; Gu, J. W. Multifunctional HDPE/CNTs/PW composite phase change materials with excellent thermal and electrical conductivities. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, 86, 171-179.
- [34] Wu, J. J.; Wang, M. X.; Dong, L.; Shi, J.; Ohyama, M.; Kohsaka, Y.; Zhu, C. H.; Morikawa, H. A trimode thermoregulatory flexible fibrous membrane designed with hierarchical core-sheath fiber structure for wearable personal thermal management. *ACS Nano*, **2022**, 16(8), 12801-12812.
- [35] Aftab, W.; Mahmood, A.; Guo, W. H.; Yousaf, M.; Tabassum, H.; Huang, X. Y.; Liang, Z. B.; Cao, A. Y.; Zou, R. Q. Polyurethane-based flexible and conductive phase change composites for energy conversion and storage. *Energy Storage Mater.*, **2019**, 20, 401-409.
- [36] Du, X. S.; Qiu, J. H.; Deng, S.; Du, Z. L.; Cheng, X.; Wang, H. B. Alkylated nanofibrillated cellulose/carbon nanotubes aerogels supported form-stable phase change composites with improved n-alkanes loading capacity and thermal conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(5), 5695-5703.
- [37] Cheng, P.; Gao, H. Y.; Chen, X.; Chen, Y. Y.; Han, M. Y.; Xing, L. W.; Liu, P. P.; Wang, G. Flexible monolithic phase change material based on carbon nanotubes/chitosan/poly(vinyl alcohol). *Chem. Eng. J.*, **2020**, 397, 125330.
- [38] Liu, Z. P.; Zou, R. Q.; Lin, Z. Q.; Gui, X. C.; Chen, R. J.; Lin, J. H.; Shang, Y. Y.; Cao, A. Y. Tailoring carbon nanotube density for modulating electro-to-heat conversion in phase change composites. *Nano Lett.*, **2013**, 13(9), 4028-4035.
- [39] Li, M.; Chen, M. R.; Wu, Z. S.; Liu, J. X. Carbon nanotube grafted with polyalcohol and its influence on the thermal conductivity of phase change material. *Energy Convers. Manag.*, **2014**, 83, 325-329.
- [40] Qian, T. T.; Li, J. H.; Feng, W. W.; Nian, H. E. Enhanced thermal conductivity of form-stable phase change composite with single-walled carbon nanotubes for thermal energy storage. *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 44710.
- [41] Lin, Y.; Kang, Q.; Liu, Y. J.; Zhu, Y. K.; Jiang, P. K.; Mai, Y. W.; Huang, X. Y. Flexible, highly thermally conductive and electrically insulating phase change materials for advanced thermal management of 5G base stations and thermoelectric generators. *Nano Micro Lett.*, **2023**, 15(1), 31.
- [42] 杨雪薇, 李睿, 赵宁, 徐坚. 基于六方氮化硼纳米片导热复合材料的研究进展. *高分子通报*, **2020** (12), 1-8.
- [43] Fang, X.; Fan, L. W.; Ding, Q.; Yao, X. L.; Wu, Y. Y.; Hou, J. F.; Wang, X.; Yu, Z. T.; Cheng, G. H.; Hu, Y. C. Thermal energy storage performance of paraffin-based composite phase

- change materials filled with hexagonal boron nitride nanosheets. *Energy Convers. Manag.*, **2014**, 80, 103-109.
- [44] Xie, B. S.; Li, C. C.; Chen, J.; Wang, N. Exfoliated 2D hexagonal boron nitride nanosheet stabilized stearic acid as composite phase change materials for thermal energy storage. *Sol. Energy*, **2020**, 204, 624-634.
- [45] Jia, X. W.; Li, Q. Y.; Ao, C. H.; Hu, R.; Xia, T.; Xue, Z. H.; Wang, Q. H.; Deng, X. Y.; Zhang, W.; Lu, C. H. High thermal conductive shape-stabilized phase change materials of polyethylene glycol/boron nitride@chitosan composites for thermal energy storage. *Compos. A*, **2020**, 129, 105710.
- [46] Yang, J.; Qi, G. Q.; Tang, L. S.; Bao, R. Y.; Bai, L.; Liu, Z. Y.; Yang, W.; Xie, B. H.; Yang, M. B. Novel photodriven composite phase change materials with bioinspired modification of BN for solar-thermal energy conversion and storage. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(24), 9625-9634.
- [47] Bin Shahid, U.; Abdala, A. A critical review of phase change material composite performance through figure-of-merit analysis: graphene *vs* boron nitride. *Energy Storage Mater.*, **2021**, 34, 365-387.
- [48] Lin, P. C.; Xie, J. J.; He, Y. D.; Lu, X.; Li, W. J.; Fang, J.; Yan, S. H.; Zhang, L.; Sheng, X. X.; Chen, Y. MXene aerogel-based phase change materials toward solar energy conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2020**, 206, 110229.
- [49] Quan, B. Q.; Wang, J. Z.; Li, Y.; Sui, M.; Xie, H.; Liu, Z. G.; Wu, H.; Lu, X.; Tong, Y. Cellulose nanofibrous/MXene aerogel encapsulated phase change composites with excellent thermal energy conversion and storage capacity. *Energy*, **2023**, 262, 125505.
- [50] Mo, Z. J.; Mo, P. J.; Yi, M. M.; Hu, Z. Y.; Tan, G. Z.; Selim, M. S.; Chen, Y. Z.; Chen, X.; Hao, Z. F.; Wei, X. L. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ @Polyvinyl alcohol foam-supported phase change materials with simultaneous enhanced thermal conductivity and solar-thermal conversion performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2021**, 219, 110813.
- [51] Atinafu, D. G.; Chang, S. J.; Kim, K. H.; Dong, W. J.; Kim, S. A novel enhancement of shape/thermal stability and energy-storage capacity of phase change materials through the formation of composites with 3D porous (3, 6)-connected metal-organic framework. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 389, 124430.
- [52] Luan, Y.; Yang, M.; Ma, Q. Q.; Qi, Y.; Gao, H. Y.; Wu, Z. Y.; Wang, G. Introduction of an organic acid phase changing material into metal-organic frameworks and the study of its thermal properties. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(20), 7641-7649.
- [53] 张新宇, 赵祯霞. 金属有机骨架基复合相变储热材料研究进展. *化工进展*, **2022**, 41(12), 6408-6418.
- [54] Chen, X.; Gao, H. Y.; Yang, M.; Xing, L. W.; Dong, W. J.; Li, A.; Zheng, H. Y.; Wang, G. Smart integration of carbon quantum dots in metal-organic frameworks for fluorescence-functionalized phase change materials. *Energy Storage Mater.*, **2019**, 18, 349-355.
- [55] Seo, H.; Yun, H. D.; Kwon, S. Y.; Bang, I. C. Hybrid graphene and single-walled carbon nanotube films for enhanced phase-change heat transfer. *Nano Lett.*, **2016**, 16(2), 932-938.
- [56] Guo, X. F.; Liu, C.; Li, N. A.; Zhang, S. D.; Wang, Z. Y. Electrothermal conversion phase change composites: the case of polyethylene glycol infiltrated graphene oxide/carbon nanotube networks. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57(46), 15697-15702.
- [57] Xia, Y. P.; Li, Q. T.; Ji, R.; Zhang, H. Z.; Xu, F.; Huang, P. R.; Zou, Y. J.; Chu, H. L.; Lin, X. C.; Sun, L. X. Multielement synergistic effect of boron nitride and multiwalled carbon nanotubes for the fabrication of novel shape-stabilized phase-change composites with enhanced thermal conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(37), 41398-41409.
- [58] Yang, J.; Tang, L. S.; Bao, R. Y.; Bai, L.; Liu, Z. Y.; Yang, W.; Xie, B. H.; Yang, M. B. An ice-templated assembly strategy to construct graphene oxide/boron nitride hybrid porous scaffolds in phase change materials with enhanced thermal conductivity and shape stability for light-thermal-electric energy conversion. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(48), 18841-18851.