

以石墨烯懸浮液提升石蠟相變化儲能材料之導熱性

蔡鎮宇¹ 吳煜華² 李世傑¹ 姚品全^{3,*}

¹大葉大學生物科技與產業博士學位學程

²大葉大學工業工程與管理學系碩士班

³大葉大學環境工程學系

515006 彰化縣大村鄉學府路 168 號

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

摘要

因應全球暖化是本世紀人類最重要的課題之一，造成這種環境危機的主因之一是文明社會過度消耗化石燃料能源，導致溫室氣體的過量排放所致。因此，吾人必須嚴格調控能源供應，有效利用熱能並力行節能減碳以對抗暖化危機。從熱能管理的角度來看，儲熱技術一直是熱能應用研發的焦點，包含家用冷暖空調、太陽能集熱器、儲熱系統和工業餘熱回收利用等領域。在各種熱能儲存技術中，潛熱的儲能技術深受重視，藉由提高單位質量的儲能能力，可以實現更多的熱能應用場域。

相變化材料 (Phase change materials, PCMs) 是潛熱儲能系統中不可或缺的存儲介質。石蠟 (Paraffin) 具有高熔化熱、低蒸氣壓 (熔融態時)、化學安定性佳等諸多優良特性，近年受到廣泛的關注，許多研究學者視其為最具發展潛能的理想儲熱材料之一。然而，石蠟的導熱率 ($\sim 0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 很低，不利於後續的商品化發展。為了緩解這一缺點，在本研究中，吾人於石蠟相中加入具良好導熱性質的石墨烯粉體，以增加石蠟相變化材料的儲熱效率。

初步研究顯示，若直接投入石墨烯粉末，則易形成分散不佳的狀態。若改以石墨烯懸浮液為原料，再與熔融態石蠟摻混，則可順利形成分散均勻的石蠟-石墨烯複合材料。若在上述體系中，加入少量的表面活性劑，則可以進一步提升石墨烯於石蠟相中的分散性。此點可由以下實驗中加以證明：使用 10、20 和 30wt.% 等 3 種不同濃度的石墨烯懸浮液，於相同的石墨烯負載量下，所形成的石墨烯/石蠟 PCMs 複合材料，其導熱性增強且數值相似。如同熱重分析 (Thermogravimetric analysis, TGA) 所證實的，此三個樣品都表現出良好的分散性。其實際樣品重量與理論值的偏差僅為 0.05%。

石墨烯/石蠟 PCMs 複合材料的熱導率以熱盤法 (hot-disk method) 測定。結果顯示：石蠟/石墨烯複合材料於 3 wt.% 石墨烯負載量時，具有最大的導熱係數， $0.2792 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ；與純石蠟相比，導熱率提高了 2.8%。以示差掃描量熱分析儀 (Differential scanning calorimetry, DSC) 量測樣品的熔化潛熱，結果顯示：石蠟/石墨烯複合材料較純石蠟的熔化潛熱降低了 5~8%，對實際應用而言，此一增量是合理的。若改以其他導熱性替代品，如多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotubes, MWNT) 與氮化硼 (boron nitride, BN)，在相同條件下進行評估。則這些樣品的熔化潛熱大幅下降超過 8%，對實際應用而言，改質效果較不理想。

關鍵詞：石墨烯，相變化材料，石蠟，懸浮液，高導熱性



Enhancing Thermal Conductivity of Paraffin as a Phase Change Material Through Graphene Dispersion

CHEN-YU TSAI¹, YU-HUA WU², SHIH-CHIEH LEE¹ and PIN-CHUAN YAO^{3,*}

¹Ph.D. Program of Biotechnology and Industry, Da-Yeh University

²Department of Industrial Engineering and Management, Da-Yeh University

³Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

No. 168, University Rd. Dacun, Changhua 515006, Taiwan, R.O.C.

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

Global warming is a serious concern in the 21st century and is primarily caused by excessive energy consumption. In particular, thermal energy is a key means of ensuring that our energy consumption is sustainable. Energy storage, particularly thermal energy storage, has emerged as a key area of research. It has found applications in various fields, including household heating/cooling systems, solar energy collectors, power storage (Li-ion battery systems), and industrial waste heat recovery. Among the available thermal energy storage techniques, latent thermal energy storage based on phase change materials (PCMs) is a practical technique that offers a high storage capacity per unit mass. Paraffin, a type of PCM, has gained significant attention due to its desirable characteristics, such as high heat of fusion, low vapor pressure in the melt, chemical inertness, and chemical stability. However, a major drawback of paraffin is its low thermal conductivity (approximately $0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), which limits its applications in thermal energy storage systems. To overcome this limitation, the present study explored the use of commercial graphene incorporated into pure paraffin to enhance its thermal conductivity.

Preliminary studies have revealed that the direct addition of graphene powder to a paraffin matrix does not result in an even distribution of graphene within the composite material. Therefore, in this study, homogeneous paraffin-graphene composites were formed by mixing a graphene suspension with the paraffin matrix. Moreover, the addition of a trace amount of surfactant to the system substantially enhanced the dispersion of graphene. By incorporating the surfactant and ensuring uniform graphene dispersion, graphene/paraffin PCM composites were derived at graphene loadings of 10, 20, and 30 wt%. These composites demonstrated similar enhancements in thermal conductivity compared with pure paraffin. To assess the uniformity of the dispersion within the composite samples, thermogravimetric analysis (TGA) was performed. The results of TGA revealed that the graphene was extraordinarily uniformly dispersed within the composite samples. The deviation in weight for the composite samples was only 0.05% compared with the theoretical values.

The thermal conductivity of the composite samples was determined using the hot-disk method. The results revealed that the paraffin/graphene composite achieved a maximum thermal conductivity of $0.2792 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at a graphene loading of 3 wt%, a 2.8% improvement compared with that of pristine paraffin. The latent heat of fusion for the composite samples was determined using differential scanning calorimetry, and the latent heat of fusion for the composite samples was observed to decline by 5%–8% compared with that of pristine paraffin. This decrease is considered



acceptable for practical applications. Other substitutes, such as multiwalled carbon nanotubes and boron nitrides, were also evaluated under the same conditions. However, the latent heat of fusion for these samples substantially declined by over 8% which is undesirable for practical applications.

Key Words: graphene, phase change materials, paraffin, dispersion, thermally conductive fillers

一、前言

在同時面臨全球暖化與能源危機的現今，人類迫切需要節能減碳與解決能源供應短缺這兩個不同面向的難題，而其根本解決之道在改用再生能源、減少能源消耗，提高現有能源的利用率。以上三種解決策略都需要儲能科技（energy storage technique）作為解決能量供需調整、減少傳輸波動、儲蓄多餘能量與應付突然陡增的能量需求等技術瓶頸 [26]。儲能科技可分為電力儲存（electrical energy storage, EES）與熱能儲存（thermal energy storage, TES）兩大系統，兩者之工作原理，規格特性與適用場域並不一致，可以兼容互補成為最佳的能源供應體系 [41, 52]。

熱能儲存系統依照操作溫度範圍，可再區分為 200°C 以下操作的低溫熱能儲存系統（low temperature thermal energy storage system, LTTES）與在 200°C 以上操作的高溫熱能儲存系統（high temperature thermal energy storage system, HTTES）。LTTES 主要用在綠建築相關領域，包括建築空調、溫室、廚房加熱設施等應用；HTTES 則集中在再生能源科技與廢熱回收等領域。依據儲熱材料的工作原理，分為顯熱儲能（sensible heat storage）與潛熱儲能（latent heat storage）兩種。前者常見的儲熱介質為液態與固態 [26]。另一種重要的 TES 是相變儲能，當此系統進行儲熱程序時，熱介質因吸收熱能而產生相變（phase change），此類介質又稱為相變化材料（phase change materials, PCMs）。

常見的 PCMs 相變化方式有固態-固態、固態-液態與液態-氣態三種。其中固-液態相變材料最適合儲能系統的相變方式。由於相變化時的潛熱（latent heat）一般遠高於相同物質的顯熱值（specific heat），因此整個 TES 的體積大幅減少；此外，進行相變化時，系統近似恆溫狀態，如此使 TES 的操作溫度變化幅度縮小。儘管如此，PCMs 仍有若干可能的弱點，包括材料於相變過程中密度改變（導致系統形狀的變化）、在耐久循環測試中，發現 PCMs 的材質發生變化，以及有時出現相隔離（phase segregation）以及過冷（遠低於凝固點時的凝結）等 [26]。

良好的相變化材料必須具備高熱傳導、性質穩定、具高

潛熱值等特點。石蠟（paraffin）屬於飽和碳氫化合物，具有廣泛熔點的石蠟可供選擇，其化性安定，在一般的操作溫度範圍內，其密度（尺寸）隨溫度變化的幅度甚小，符合上述良好相變化材料的特點 [27, 46]，然而，由於石蠟的導熱性能不好，影響其儲能和釋能效率 [16, 40]。有鑒於此。許多研究提出添加各式導電性材料以提升石蠟 PCMs 的構想，添加物包括奈米碳管 [23, 47]、石墨片 [32, 36, 44]、碳纖維（carbon fiber）[10, 13, 16]、石墨烯 [2, 35, 57]與其他各種添加劑或結構 [9, 12, 39]。

石墨烯具有與天然石墨相似的性能，耐高溫、耐氧化、耐腐蝕、耐輻射、導電與導熱性良好 [5, 6, 42, 50]。加州大學的 Balandin 團隊 [3]於 2011 年以 opto-thermal Raman technique，利用拉曼光譜儀的雷射光照射石墨烯，石墨層因光照受熱造成 C-C 鍵結伸長，導致 Raman 光譜的 G-band 偏移（Raman shift）的原理，首先測量出石墨烯的熱傳導係數（ κ ）為 $\sim 3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ；是銅金屬（ $\kappa \sim 3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）的 7 倍以上。石墨烯具有一些特殊的結構特性，能夠藉由散佈強化複合材料的（dispersion-strengthened composites）的概念，可進一步強化石蠟基質相（matrix phase），達到形狀穩定（shape-stabilized PCMs）的目的 [2, 16, 34, 44, 49, 51]。為改進石蠟的低導熱性，並提升其形狀穩定性，本研究分別測試四種不同材質的高導熱性添加物，包括以外延生長法（epitaxial growth）[4, 14]合成的石墨烯懸浮液（graphene dispersion）與奈米石墨烯（graphene nanoplatelets）、多壁奈米碳管（multi-walled carbon nanotubes, MWNT）[20]與氮化硼（boron nitride, BN）[17, 37]，評估各種導熱性添加物對所製備的石蠟 PCMs 複合材料之熱性質的影響。

不同於前人研究中使用高比例添加量的石墨烯粉體，本研究改採用石墨烯添加量比例較低的石墨烯懸浮液（graphene dispersion），作為石墨烯/石蠟相變化儲能複合材料的前驅物（precursor），此一策略乃根據石墨烯導電薄膜製作的相似原理 [7, 31, 56, 55]，希望透過石墨烯薄膜的良好分散提升其導熱性，進而提升整體複合儲能材料的熱性質。為改進添加物的散熱性，本研究提出一種新穎的石蠟複



合物的製備方法，將溶解態的石蠟與導熱材料混合，經過兩階段機械式震盪與攪拌，再緩慢移除溶劑與急速冷卻成型。有關石墨烯與固態石蠟之均勻混合方式對 PCMs 的品質至為關鍵，本研究探討其達成方式與對儲能複合材料的熱性質及其穩定性的影響。整體研究架構如圖 1 所示。

二、實驗方法

本研究使用之石墨烯與石墨烯懸浮液為誌揚科技公司所提供。石墨烯樣品編號:GRP-B001，係以外延生長法 (epitaxial growth) 合成 [4, 14, 43]，其石墨層厚度:1~6 layers，純度 > 80%，結構與特性:(1) Raman 2D peak width: 30-45 cm^{-1} ;(2) Raman $I_{2D}/I_G = 0.7 \sim 1.0$ 。氮化硼 (boron nitride, BN) 粉體為國研氮化公司提供之樣品，編號: SW-08 與 NW-04；結構與特性:(1) crystal type: hexagonal;(2) mean particle size: 8 μm (SW08) 與 1 μm (NW04);(3) purity > 99%;(4) tape density: $0.3 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ 。精製石蠟 (paraffin) 購自台灣精蠟公司，產品編號: FR140，係由原油提煉油品後之粗蠟再減壓蒸餾而得，碳數分佈在 20~55 之間，分子量 280~800 Da 熔點 $T_m = 56 \sim 58^\circ\text{C}$ ，比重: 0.76 ~ 0.78 動黏度 (kinematic viscosity, cst@100°C): 4.2 ~ 4.9。通常有 60 ~ 80% 的直鏈烴，結晶粒子較大，高硬度 (能承受指甲刻畫的硬度); 揮發性極為低，熔融狀態粘度低，高潛熱且能被微生物分解。多壁奈米碳管 (MWNT) 購自立敏科技，編號 MWCNT-3。管徑: 50~70 nm，長度 30 μm ，純度 98%，結構與特性: $I_G/I_D = 0.4\sim 0.5$ ；界面活性劑 (dioctyl sodium sulfosuccinate, AOT)，Aldrich 試藥級 (景明化工)；正辛烷 (n-Octane)，Fluka (景明化工)；甲苯 (toluene)：Acros (景明化工)，以上均為 HPLC 級。

主要研究設備：雙通道溫度記錄儀：Yokogawa FX1002；熱分析儀:SDT-Q600, TA instrument；3D 拉曼螢光顯微鏡:Tokyo Instrument；場發射式顯微鏡 (FE-SEM)，JEOL

JSM-7401F；X-Ray 繞射儀：Shimadzu XRD-6000；Hot Disk thermal conductivity analyzer (TPS2500, TechMax Technical Group, Sweden)。Hot Disk 熱傳導係數 (thermal conductivity coefficient) 量測原理係基於瞬變平面熱源法 (Transient Plane Source Method, 簡稱 TPS) [49]。

石蠟 PCMs 樣品製備流程，如圖 2 (a) 所示，製備方法簡述如下：(1) 首先取 30 g 石蠟置於燒杯內，於 hot plate 上緩慢加熱 (定為 80°C)，逐漸將石蠟融化；(2) 隨後倒入 100 ml 甲苯，溶解石蠟；(3) 再於此液態物質中，緩慢加入上述導熱添加劑，置於 65°C 水槽內，超音波震盪 30 分鐘後取出；(4) 再以葉片式攪拌器，持續攪拌 1 小時 (1000 rpm)。(5) 完成的樣品，於 130°C ，將多餘的甲苯蒸發 [36, 48]。

如欲進行 PCMs 複合材料的熱傳導係數量測，需要於步驟 (5) 後，接著再製作測試片：(6) 上述液態之石蠟複合物被迅速置於模具中成形，依照導熱材料添加量的多寡，混拌後熔融態的石蠟 PCMs 黏度隨之變化。低添加量時，樣品呈現流動狀，黏度最低，可直接倒入不銹鋼圈模型內成形；隨著添加物比例的增加，PCMs 樣品的黏稠度增加，此時需緩慢操作，避免產生氣泡間隙；當添加物達一定量以上後，樣品的流動性陡降，需施加壓力以趕走過多的氣泡間隙，使其成層狀堆疊態 [16]。模具外圍放置冷卻設備，以加速石

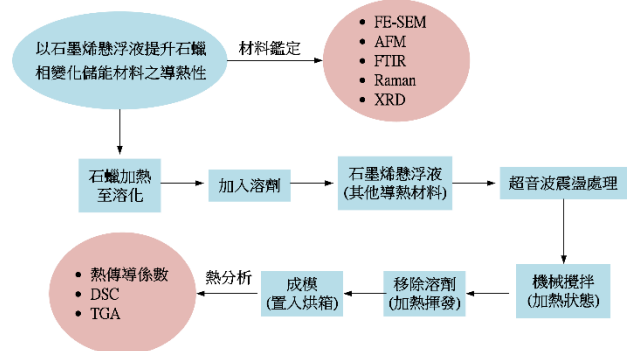


圖 1. 本研究之流程圖

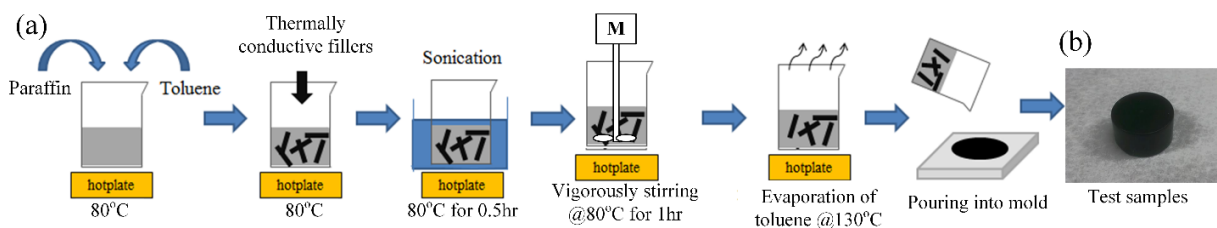


圖 2. (a) 石蠟 PCMs 樣品的製備流程；(b) Hot disk 熱傳導係數檢測樣品 (直徑 46 mm，厚度 10 mm)



蠟 PCMs 樣品降溫，待其冷卻後取出，製得直徑 46 mm、厚度 10 mm 圓錠，如圖 2(b)所示。(7)將此圓錠並放入 105°C 烘箱中靜置 24 小時，以徹底將石蠟中殘餘的甲苯移除。成型完成後的測試樣品以氣密容器保存，以便進行導熱率量測。

三、結果與討論

(一) 石墨烯的鑑定

透過 FE-SEM 觀察比較不同製程所得石墨烯其形貌特徵與彼此的差異性，圖 3(a)為本研究室以 Hammer 法 [22, 45] 合成的還原態石墨烯氧化物 (reduced graphene oxide, r-GrO) 的 SEM 照片，該樣品經 1M 硼氫化鈉 (NaBH_4) 浸泡 8 小時還原處理，石墨層為可撓性；而圖 3(b) 採用外延成長法的石墨烯粉體，此種石墨烯外觀稜角分明，樣品成刀鋒狀，厚度較薄。外延成長法採用與石墨烯晶格匹配的金屬單晶晶體基板 (substrate)，例如 Ru(0001)、Ni(111)、Ir(111)、Pt(111)等，在高真空氛圍下，將碳源氣體 (C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 等) 熱裂解，通過晶格匹配，最後於金屬基材介面形成穩定的片狀石墨層結構。目前學術界已成功利用銅箔、鎳片等取代貴金屬，作為成長基板，藉由調整碳源、成長溫度、壓力、流量等反應條件，達到大面積成長單層或多層石墨烯。圖 3(c) 與 (d) 分別是平均粒徑 $8 \pm 2 \mu\text{m}$ 的氮化硼 (SW-08) 與平均粒徑 $4 \pm 2 \mu\text{m}$ 的氮化硼粉體。兩種樣品同屬六方晶系 (hexagonal)，最大差別在結晶尺寸 (crystal size) 的大小不同。SW-08 的結晶尺寸為 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ ；NW-04 結晶尺寸僅 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，因此比表面積最大，也是一般用量最大的規格。

為了進一步觀察石墨烯，吾人以原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 觀測石墨烯，以確認其平面結構之特性。圖 4 為本研究使用之外延成長法石墨烯之 AFM 照片，所選擇觀察區域為 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 。圖 4(a) 之平面圖與圖 4(b) 之 3D 圖均呈現平整的平面輪廓，挑選平面圖中的一個區域，進行直線掃描 (line profile)，其結果如圖 4(a) 內之插圖。依據儀器所附圖形軟體 (NanoScope analysis V1401) 計算得到此樣品垂直厚度為 3.7 nm。文獻記載一般多層石墨烯平均層間厚度約為 $0.34 \sim 0.68 \text{ nm}$ [28, 30]，因此推估本石墨烯樣品約為 5 ~ 10 層厚度之石墨烯。

隨後吾人以 X 光繞射儀 (XRD) 鑑定相關添加物的

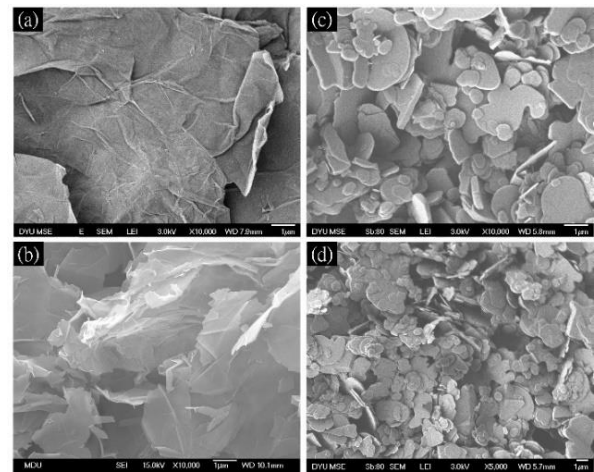


圖 3. (a) 以 Hammer 法合成的還原態石墨烯氧化物 (r-GrO)；(b) 本研究使用之商品化石墨烯；(c) 氮化硼 (SW08)；(d) 氮化硼 (NW04)

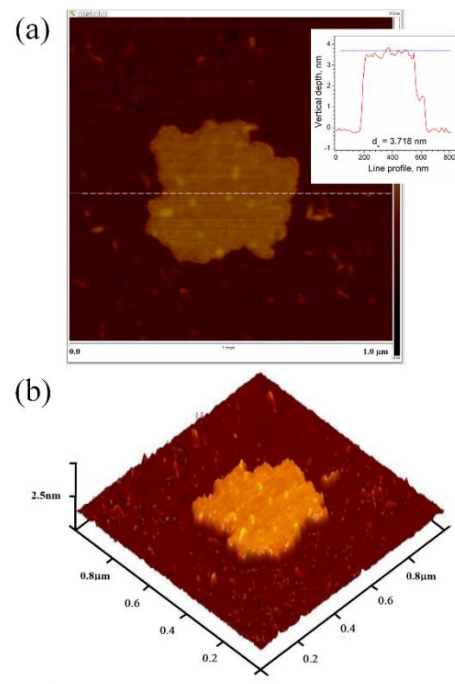


圖 4. 本研究使用的石墨烯添加物之 AFM：(a) 平面掃描影像，插圖為平面圖中特定區域垂直結構的線掃；(b) 三維立體掃描影像

結晶性、晶粒大小等物性，結果做為品質與純度等特性的判別依據。圖 5(a) 為樣品石墨烯的 XRD 繞射譜。插圖中的石墨烯單位晶胞 (unit cell) 結構圖摘自前人文獻 [21]。在 $2\theta = 26.5^\circ$ 附近出現一個較高強度的繞射峰，參考文獻記載，判定為石墨 (002) 晶面的特徵峰，此為平行石墨層的



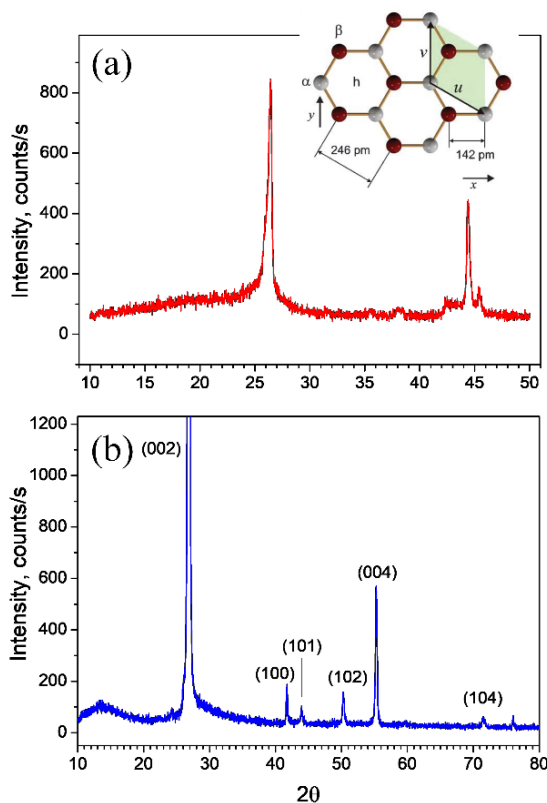


圖 5. 本研究使用的導熱材料之 XRD 繞射譜：

(a) 石墨烯；(b) 六方晶系氮化硼之繞射峰位置

典型結構 [19]。在 $2\theta = 43.5^\circ$ 的繞射峰，應為同一石墨層中 (100) 方向上鄰近之碳原子反射 (reflection) 所構成 [54]。依據以上結果，推測此碳材同時保有石墨與石墨烯層結構特性，屬於數層的石墨烯片結構 (graphene nanoplatelets) [8, 19]。

另一添加物為氮化硼，兩種編號的氮化硼均屬六方晶系 (h-BN)，實際 XRD 圖譜近似，因此本文僅列出 NW04 樣品的分析結果。晶相鑑定使用 QualX2 軟體 [1]，使用資料庫：PDF-2 (release 2004, 77512 entries) 與 POW_COD_2008 (81120 entries)。圖 5 (b) 為以 QualX2 分析所得結果。顯示 NW04 樣品屬於氮化硼結晶，符合 ICDD 00-034-042 之繞射庫數據；若改用 POW_COD_2008 資料庫進行比對 (此處沒有列出)，則結果為 ICDD 00-900-8997，均為 BN 的的結晶相。由兩者的比對值 (FoM、Peakpos、Intensity 等) 的高度符合，幾乎沒有雜相存在，可知樣品的純度與結晶性甚高。

拉曼光譜分析 (Raman spectroscopy) 利用入射雷射光子 (一般使用波長 488 nm 光源) 與樣品原子的彈性/非彈性散射 (elastic/inelastic scattering) 的能量與原子結構的關聯性之理論，可以精確推估樣品原子構造的型態與缺陷的種

類與型態，是鑑定各式碳材的碳原子排列結構的利器 [15, 18]。

圖 6 的石墨烯拉曼光譜包含三種不同的聲子 (phonon) 震盪所產生的光譜能帶：G-band、D-band 與 2D-band。G-band，在各種碳材料均可察見，代表石墨層組成原子在單位晶胞內與入射光子的交互作用。D-band 是雜相的聲子震盪，而 2D-band，則是來自於涉及兩個晶格原子與光的交互作用所形成的雙共振 (double resonance)，參看圖 5 (a) 內插圖，此作用對石墨烯的電學結構有關。因為 2D-band 對電子能帶結構改變非常敏感，而能帶結構跟隨石墨烯層與層之間的交互作用而改變。故此我們可藉由觀察 2D-band 的寬度數值來決定石墨烯層數的多寡，因此可做為層數校正的一個標準的依據。2D-band 的寬度在研究文獻中常被用來檢測石墨烯的層數，根據圖 6，Raman $I_{2D}/I_G = 1.67$ ；其 2D-band (Raman shift = 2649 cm^{-1}) 有較大的帶寬 (band width)，其峰寬 (peak width) 介於 $25 \sim 40\text{ cm}^{-1}$ ，研判屬於較多層的石墨烯結構。

傅立葉轉換紅外線 (FTIR) 常用來鑑定碳化合物的分子結構，以哈莫法合成的石墨烯，因為製程中經過強氧化劑與各種化學處理，因而富含各式含氮氧硫的表面鍵結 [19, 53]。為探討石墨烯的表面特性，以利於後續製程的掌控，吾人進一步研究採用的外延成長法石墨烯之 FTIR 光譜。石墨經過氧化處理過後，表面石墨層會和氧原子反應，形成環氧基 (-epoxy group)、羰基 (carbonyl group) 和羧基 (-carboxyl group) 等官能基。石墨表面藉由氧原子的嵌入，會使石墨層的層間距離增加，圖 7 FTIR 光譜圖中 $3100 \sim 3700\text{ cm}^{-1}$ (wave number, 波數) 為 O-H 的穿透峰、 $2890 \sim 3010\text{ cm}^{-1}$

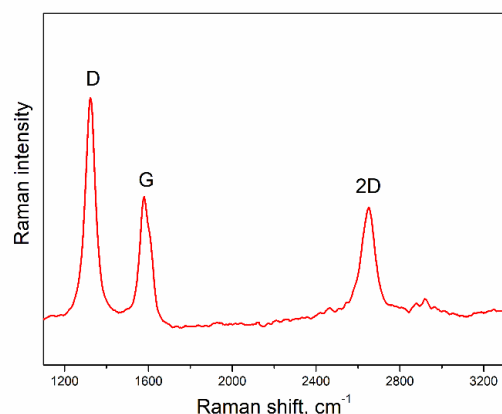


圖 6. 石墨烯樣品的拉曼光譜 ($\lambda = 633\text{ nm}$)



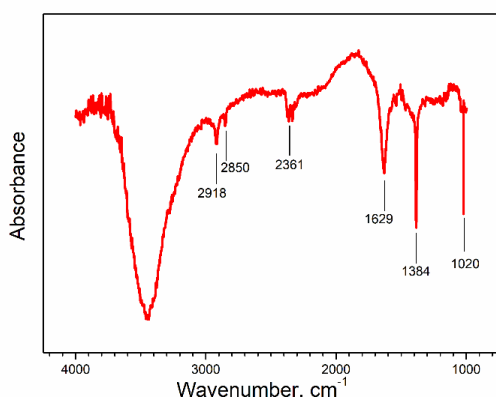


圖 7. 石墨烯樣品的 FTIR 吸收光譜

為 CH_2 的穿透峰、 $2320\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 為 $\text{C}=\text{O}$ 的穿透峰、 $1540\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 為 $\text{C}=\text{C}$ 的穿透峰、 $1320\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ 為 $\text{C}-\text{OH}$ 的穿透峰、 $1050\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 為 $\text{C}-\text{O}$ 的穿透峰 [11, 19, 25]。此石墨烯的表面-OH 鍵，應該是製程中純化不足所致，與前文 XRD、RAMAN 雜項較多之結果相符，此外，也因此改變石墨烯表面的極性 (polarity)，有助於石墨烯於石蠟中以及溶劑中的分散性 [24, 33]。儘管本研究的石墨烯表面略帶極性，由於石墨烯層缺乏大量離子或活性官能基，因此必須利用界面活性劑，進行表面改質 (surface modification)，使其能均勻分散於有機溶劑中，並能有助於在石蠟基材中的分散。

本研究添加陰離子界面活性劑 dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT)，為了便於石蠟相中操作，使其溶於正辛烷 (n-octane)，形成油相保護層保護石墨烯阻止團聚，改善分散問題。

(二) 相變化材料熱性質分析

添加界面活性劑可改善石墨烯不易分散於水溶液中的問題。實際測試結果如圖 8，顯示石墨烯可以穩定的均勻分散於含 AOT 的水溶液中，長達 24 小時以上 (實測可長達數月以上)。

為了瞭解以上述懸浮液配方作為添加源時的效果，吾人依照前述製備程序，進行石蠟/石墨烯複合物的製備。所得成品的外觀如圖 9 所示。由外觀可知添加含 AOT 的石墨烯懸浮液所得的 PCMs 成品的均勻性較佳，可以推論此種方式可以確保石墨烯於石蠟相中維持良好分散狀態。以下測試試驗，除非特別標示，均使用此添加 AOT 的石墨烯懸浮液。

為了更客觀的評量添加石墨烯懸浮液系統的分散性質，吾人取以上樣品，進行熱重分析 (TGA)，結果如圖 10。

純石蠟的裂解溫度約為 $220\sim 450^\circ\text{C}$ (此處沒有列出)，因石墨碳材裂解溫度甚高 (2000°C 以上)，所以扣除石蠟損失的重量比例，即可獲得 PCMs 的碳材含量比例與分散性。從圖 10 得知當以添加不同重量的石墨烯懸浮液製成的三種樣品 (理論石墨烯含量不同)，隨機取樣進行 TGA 分析，其加熱分解後的殘餘重量之誤差值甚小 (假設為完全均勻狀態)，如表 1 所示。由此證明本法的石蠟/石墨烯分散性甚佳。

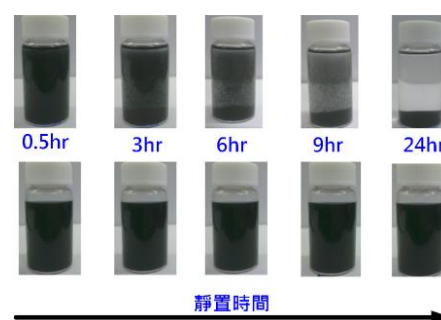


圖 8. 石墨烯懸浮液之分散性測試：

(上列) 對照組；(下列) 添加 AOT 界面活性劑

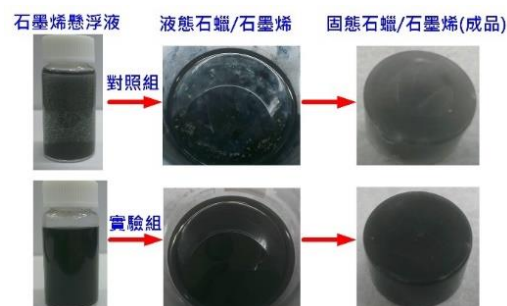


圖 9. 石墨烯懸浮液作為添加源製備石蠟/石墨烯複合物成品外觀：(上列) 對照組成品；(下列) 添加含 AOT 的石墨烯懸浮液樣品。

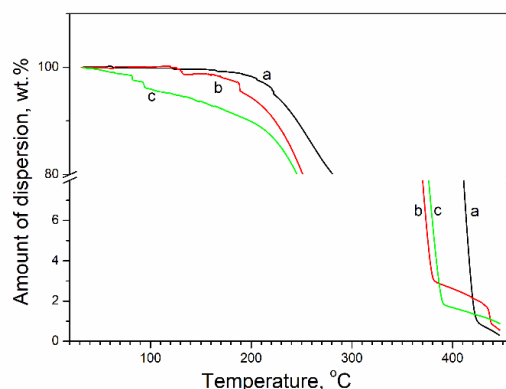


圖 10. 石蠟/石墨烯 PCMs 複合物之熱重分析：使用 3 wt.% 的石墨烯分散液；石蠟重量 30 公克，樣品添加量 (wt.%) 為 (a) 10%，(b) 20%，(c) 30%。



表 1. 石蠟/石墨烯 PCMs 複合物之熱重分析結果

代號	懸浮液含量 wt%	理論石墨烯量 wt%	殘餘重量 wt%	誤差 wt%
a	10	0.3	0.29	0.002
b	20	0.6	0.55	0.048
c	30	0.9	0.86	0.034

石蠟進行相變時，會吸放大量潛熱，此一熱作用可逆性，沒有循環次數的限制，因為作用原理單純且無毒性，因此可以當作儲能材料，藉由熱能的調節，達到節能減碳的效果。在相同的石蠟與導熱材添加量的情況下，理論上此除能才之熱性質應相同。此點可由圖 11 與表 2 的 DSC 分析結果加以驗證。該實驗添加不同濃度的石墨烯懸浮液為起始物。圖 11 (a) 於 40°C 出現第一個放熱峰（較矮），代表石蠟之固-固相變化，第二個放熱峰（較高）代表石蠟固-液相相變化；冷卻時，此兩個特徵峰都會吸收熱能（潛熱）。

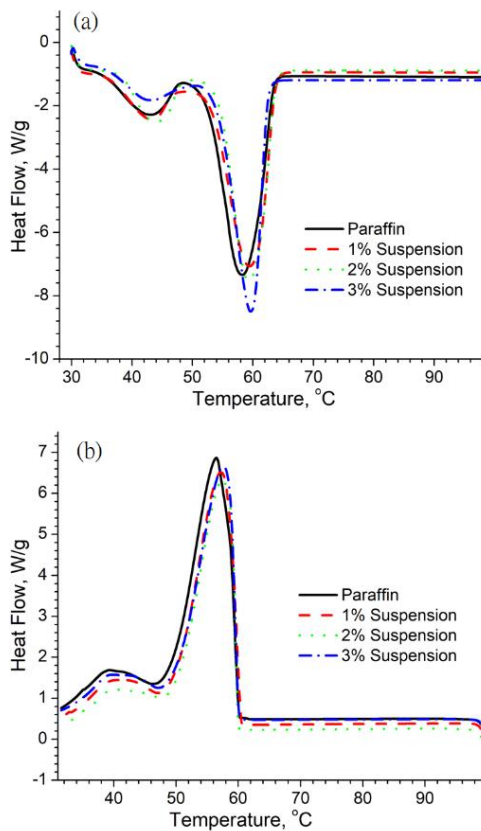


圖 11. 以不同濃度之石墨烯懸浮液製備之石蠟 PCMs 的 DSC 升溫(a)與降溫曲線(b), 石墨烯添加量 0.9wt.%。

表 2. 石墨烯/石蠟 PCMs 複合材料的 DSC 分析結果 (樣品同圖 11)

樣品	升溫		冷卻	
	融化溫度 $T_m, ^\circ\text{C}$	融化潛熱 $\Delta H_m, \text{J/g}$	凝固溫度 $T_f, ^\circ\text{C}$	凝固潛熱 $\Delta H_f, \text{J/g}$
Paraffin	58.39 ± 0.35	139.3 ± 4.2	56.47 ± 0.44	130.9 ± 5.3
a	59.36 ± 0.40	118.3 ± 3.6	57.07 ± 0.56	120.0 ± 4.1
b	59.52 ± 0.62	116.9 ± 2.0	57.46 ± 0.37	119.2 ± 4.8
c	59.69 ± 0.14	117.3 ± 3.7	57.72 ± 0.93	118.4 ± 4.2

各種像變熱值中僅固-液相變化峰較有應用價值。碳材與石蠟進行混拌時，並無化學反應，只是純粹的物理混合，當隨著混拌之碳材含量增加，相對的整體 PCMs 潛熱值也會跟著減少。添加之碳材不具有儲熱功能，但可以幫助相變材料增加其熱傳導，圖 11 (a) 與 (b) 曲線相似且僅有少許潛熱損失，顯示該複合材料具有良好的化學穩定性 [29, 38, 51]

接著吾人比較不同導熱材做為石蠟散熱添加物的效果，採用材料分別為：氮化硼 (SW08 粒徑大)、氮化硼 (NW04 粒徑小)、多壁奈米碳管等，與添加石墨烯的 PCMs 樣品比較，探討其他高導熱材與石墨烯的差異性。結果如圖 12 與表 3 所示。顯示導熱添加物對於相變溫度有顯著影響，其中奈米碳管的效果最顯著。

添加奈米碳管使石蠟 PCMs 的熔點增高 1.43°C，對於相變潛熱的影響也以奈米碳管最顯著，使融化/凝固潛熱分別下降 25.9 與 16.1 J/g，顯示奈米碳管因維是一維奈米材料，醉意達到良好的分散狀態而有利導熱。另一方面所顯示之潛熱分析，可以看出石墨烯懸浮液效果相較下較其他導熱材較少潛熱的損失 [10, 23]。熱相變材料最大的優勢是利用其在相轉變時會有大量的吸放熱的效應。當相變材吸收熱能時，可以將該能量儲存於材料內，但是相轉變發生的快慢，熱傳導率也佔了很重要的地位。例如：當熱相變材料開始從中間接收熱能時，若熱傳導率不高，則熱相變材料最先接觸熱源的點會無法將熱迅速的傳到其他位置，反之，若熱傳導係數高，則能夠快速的將熱能傳到熱相變材料的各部位去，均勻分散熱能，有效地發揮熱相變材料的功能，此小節將探討熱傳之影響。

以不同添加量的 3% 石墨烯懸浮液 (樣品 a, b, c 之添加量分別為石蠟重量的 10%, 20%, 30%) 製成之石蠟/石墨烯 PCMs 樣品，以 Hotdisk 法測得樣品的熱傳導係數。結果整



理如表 4。比較其數值，可觀察出於 30 wt% 的懸浮液添加量，可達最大導熱率 $0.2792 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，而石蠟原材的熱傳導係數為 $0.2716 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，此一結果似乎表示石墨烯並沒發揮其高熱傳導係數 ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) 的特性。

熱傳導主要是由晶格振動、聲子傳遞產生，石蠟與碳材之間聲子對太少 [2]，且石墨烯片狀呈現太小片，易會導致石墨烯/石蠟熱相變材形成了很多界面，碳材與碳材之間，或者碳材與石蠟之間都是一個很大的熱阻，聲子不易跨越過去，此係因石墨烯與石蠟之聲阻抗不匹配，高頻聲子散射的機率較高，僅低頻聲子攜帶少量的熱能可以穿越，而此熱阻又可稱之為 Kapitza resistance [57]。Drazl 等人 [52] 以理論推導碳材與石蠟之間的界面熱阻值，約為 $7\sim 9 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ ，此熱阻跟 Huxtable 等人以奈米碳管為添加材所說明之熱阻 $8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ 是非常相近的 [13]，所以石墨烯/石蠟 PCMs 整體的熱傳導係數就會很低，但分散性改善使碳材與碳材的接觸機會增加，易首尾相連形成網絡的情形 [40]，少量添加 3% 石墨烯懸浮液雖沒發揮其高熱傳導係數 ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) 的特性但也即可提升約 3% 之熱傳導。

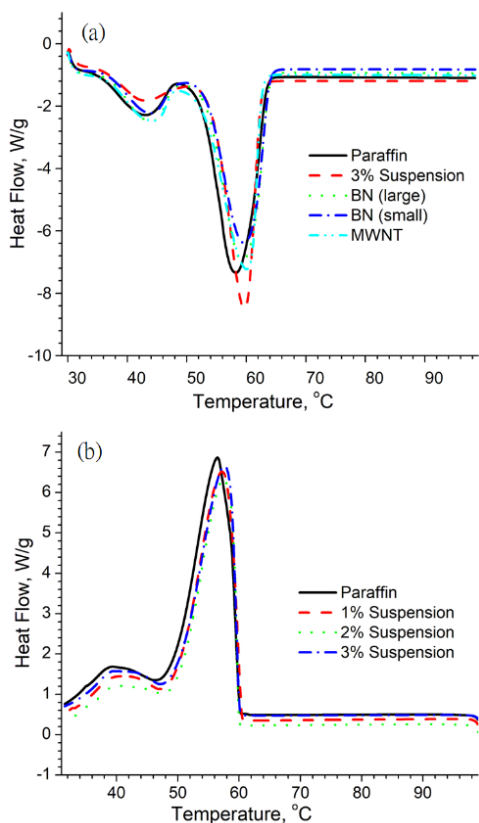


圖 12. 不同導熱材製備之 PCMs 的 DSC 升溫 (a) 與降溫曲線 (b)，導熱材添加量 0.9wt.%。

表 3. 不同導熱材製備之 PCMs 的 DSC 分析結果

樣品	升溫		冷卻	
	融化溫度 $T_m, ^\circ\text{C}$	融化潛熱 $\Delta H_m, \text{J/g}$	凝固溫度 $T_f, ^\circ\text{C}$	凝固潛熱 $\Delta H_f, \text{J/g}$
Paraffin	58.39 ± 0.62	139.3 ± 1.1	56.47 ± 0.35	130.9 ± 1.7
3% 懸浮液	59.69 ± 0.37	117.3 ± 0.5	57.72 ± 0.21	118.4 ± 0.98
氮化硼(大)	58.64 ± 0.22	115.6 ± 0.7	56.27 ± 0.82	115.8 ± 0.44
氮化硼(小)	58.74 ± 0.58	117.7 ± 1.5	56.32 ± 0.11	117.9 ± 0.74
奈米碳管	59.82 ± 0.46	113.4 ± 2.0	57.64 ± 0.49	114.8 ± 1.08

表 4. 石蠟 PCMs 複合物的熱傳導率 (不同石墨烯添加量)

樣品	含碳量, wt. %	熱傳導係數, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	提升, %
paraffin	0	0.2716 ± 0.0027	0
a	0.3	0.2724 ± 0.0022	0.29
b	0.6	0.2735 ± 0.0029	0.70
c	0.9	0.2792 ± 0.0033	2.79

表 5. 石蠟 PCMs 複合物的熱傳導率 (添加不同懸浮液)

樣品	石墨烯量, wt. %	熱傳導係數, W/mK	提升, %
paraffin	0	0.2716 ± 0.0027	0
d	0.9	0.2791 ± 0.0011	2.76
e	0.9	0.2792 ± 0.0014	2.80
f	0.9	0.2792 ± 0.0033	2.79

表 5 之樣品 d, e, f 是分別將不同組成 (1%, 2%, 3%) 與添加量 (90-wt.%, 45-wt.%, 30-wt.%) 的石墨烯懸浮液加入石蠟相中：使得 d, e, f 三個樣品具有相同石墨烯添加量, 0.9 wt.%。上述石墨烯/石蠟 PCMs 樣品，再以 hot-disk 法測量其熱傳導係數，結果再次證明本製備法使得石墨烯於石蠟相之分散性良好，因而只要散熱材加量一定，所得 PCMs 的熱傳導係數便極為相近。

四、結論

為改進石蠟的低導熱性，本研究將調配成懸浮溶液的高導熱性添加劑 (thermally conductive fillers) 均勻分散於熔融石蠟相中。別測試四種不同材質與導入方式的添加劑，包括石墨烯及其懸浮液、多壁奈米碳管與氮化硼，評估各高導熱性添加劑對所製備的石蠟 PCMs 之熱性質的影響。



熱重分析 (TGA) 證明添加界面活性劑可形成兩親表面 (amphiphilic surface), 增強分散效果。以不同濃度石墨烯懸浮液所製備的複合 PCMs, TGA 測試結果顯示各樣品的分散性良好, 故每一樣品的潛熱損失極為相近。添加石墨烯使原材 (石蠟) 損失潛熱達到 5 ~ 8%, 而其它導熱材料, 在添加量相同情況下, PCMs 樣品測得的潛熱損失達 8% 以上, 因而較不適合做為相變化之添加劑。熱傳主要是靠聲子來傳遞, 但石墨烯與石蠟之間聲子對太少, 阻抗不匹配, 造成聲子容易散射, 使界面熱阻太大, 僅低頻聲子攜帶少量的熱能可以通過。本研究使用小面積石墨烯, 導致材料邊界密度陡增, 使整體的導熱效果不佳。但因成功分散石墨烯, 提高碳材彼此的接觸機會, 使其相連形成傳導通路, 因此石墨烯對於 PCMs 的導熱性, 仍有顯著的提升。

參考文獻

- Altomare, A., N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni and R. Rizzi (2015) QUALX2. 0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *Journal of Applied Crystallography*, 48(2), 598-603.
- Babaei, H., P. Keblinski and J. M. Khodadadi (2013) Thermal conductivity enhancement of paraffins by increasing the alignment of molecules through adding CNT/graphene. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 58(1-2), 209-216.
- Balandin, A. A. (2011) Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*, 10(8), 569-581.
- Berger, C., Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer (2006) Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777), 1191-1196.
- Cai, W., Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner and R. S. Ruoff (2009) Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters*, 95(12), 123115.
- Chaloupka, K., Y. Malam and A. M. Seifalian (2010) Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. *Trends Biotechnol*, 28(11), 580-588.
- Chen, Y., X. Zhang, P. Yu and Y. Ma (2009) Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers. *Chem Commun (Camb)*, (30), 4527-4529.
- Chua, C. K. and M. Pumera (2014) Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312.
- Cui, H. T. (2012) Experimental investigation on the heat charging process by paraffin filled with high porosity copper foam. *Applied Thermal Engineering*, 39, 26-28.
- Cui, Y., C. Liu, S. Hu and X. Yu (2011) The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(4), 1208-1212.
- Diba, M., D. W. H. Fam, A. R. Boccaccini and M. S. P. Shaffer (2016) Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals. *Progress in Materials Science*, 82, 83-117.
- Drissi, S., T. C. Ling and K. H. Mo (2019) Thermal efficiency and durability performances of paraffinic phase change materials with enhanced thermal conductivity – A review. *Thermochimica Acta*, 673(2), 198-210.
- Elgafy, A. and K. Lafdi (2005) Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials. *Carbon*, 43(15), 3067-3074.
- Emtsev, K. V., A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber and T. Seyller (2009) Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat Mater*, 8(3), 203-207.
- Ferrari, A. C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim (2006) Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401.
- Fukai, J., M. Kanou, Y. Kodama and O. Miyatake (2000) Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers. *Energy Conversion and Management*, 41(14), 1543-1556.
- Gao, T., L. J. Gong, Z. Wang, Z. K. Yang, W. Pan, L. He, J. Zhang, E. C. Ou, Y. Xiong and W. Xu (2015) Boron nitride/reduced graphene oxide nanocomposites as supercapacitors electrodes. *Materials Letters*, 159, 54-57.
- Graf, D., F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C.



- Hierold and L. Wirtz (2007) Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, 7(2), 238-242.
19. Guo, H. L., X. F. Wang, Q. Y. Qian, F. B. Wang and X. H. Xia (2009) A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3(9), 2653-2659.
 20. Han, G., J. Yuan, G. Shi and F. Wei (2005) Electrodeposition of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite films. *Thin Solid Films*, 474(1-2), 64-69.
 21. Hembacher, S., F. J. Giessibl, J. Mannhart and C. F. Quate (2003) Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy. *Proceedings of the National Academy Sciences, U. S. A.*, 100(22), 12539-12542.
 22. Hummers, W. S. and R. E. Offeman (1958) Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
 23. Huxtable, S. T., D. G. Cahill, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Barone, M. Usrey, M. S. Strano, G. Siddons, M. Shim and P. Keblinski (2003) Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions. *Nat Mater*, 2(11), 731-734.
 24. Johnson, D. W., B. P. Dobson and K. S. Coleman (2015) A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5), 367-382.
 25. Konkena, B. and S. Vasudevan (2012) Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(7), 867-872.
 26. Kousksou, T., P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki and Y. Zeraouli (2014) Energy storage: applications and challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 59-80.
 27. Kousksou, T., A. Jamil, T. E. Rhafiki and Y. Zeraouli (2010) Paraffin wax mixtures as phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12), 2158-2165.
 28. Kovtyukhova, N. I., P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva and A. D. Gorchinskiy (1999) Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chemistry of Materials*, 11(3), 771-778.
 29. Krupa, I., G. Miková and A. S. Luyt (2007) Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends. *European Polymer Journal*, 43(11), 4695-4705.
 30. Li, D., M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner and G. G. Wallace (2008) Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol*, 3(2), 101-105.
 31. Liu, C. C., T. Y. Liu, K. S. Wang, H. M. Tsou, S. H. Wang and J.-S. Chen (2016) The polar solvent effect of transparent conductive films composed of graphene / PEDOT:PSS nanohybrids. *Surface and Coatings Technology*, 303, 244-249.
 32. Marín, J. M., B. Zalba, L. F. Cabeza and H. Mehling (2005) Improvement of a thermal energy storage using plates with paraffin-graphite composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(12), 2561-2570.
 33. Paredes, J. I., S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón (2008) Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24(19), 10560-10564.
 34. Pincemin, S., R. Olives, X. Py and M. Christ (2008) Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(6), 603-613.
 35. Pumera, M. (2011) Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy & Environmental Science*, 4(3), 668-674.
 36. Py, X., R. Olives and S. Mauran (2001) Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(14), 2727-2737.
 37. Saha, S., M. Jana, P. Khanra, P. Samanta, H. Koo, N. C. Murmu and T. Kuila (2015) Band gap engineering of boron nitride by graphene and its application as positive electrode material in asymmetric supercapacitor device. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(26), 14211-14222.
 38. Sahan, N. and H. O. Paksoy (2014) Thermal enhancement of paraffin as a phase change material with nanomagnetite. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, 56-61.
 39. Sari, A. and A. Karaipekli (2008) Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage. *Materials Chemistry and Physics*, 109(2-3), 459-464.
 40. Shaikh, S., K. Lafdi and K. Hallinan (2008) Carbon nanoadditives to enhance latent energy storage of phase change materials. *Journal of Applied Physics*, 103(9), 094302.
 41. Sharma, A., V. V. Tyagi, C. R. Chen and D. Buddhi (2009)



- Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2), 318-345.
42. Sun, K., H. Dong, Y. Kou, H. Yang, H. Liu, Y. Li and Q. Shi (2021) Flexible graphene aerogel-based phase change film for solar-thermal energy conversion and storage in personal thermal management applications. *Chemical Engineering Journal*, 419, 129637.
43. Sutter, P. W., J.-I. Flege and E. A. Sutter (2008) Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater*, 7(5), 406-411.
44. Teng, T. P., C. M. Cheng and C. P. Cheng (2013) Performance assessment of heat storage by phase change materials containing MWCNTs and graphite. *Applied Thermal Engineering*, 50(1), 637-644.
45. Tsai, C.Y., Z. J. Zhang, S. Y. Huang, S. C. Lee and P. C. Yao (2018) Electrophoretic deposition of graphene-based thin films as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Science and Engineering Technology*, 14(2), 35-45.
46. Tyagi, V. V. and D. Buddhi (2007) PCM thermal storage in buildings: a state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1146-1166.
47. Wang, J., H. Xie and Z. Xin (2009) Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*, 488(1-2), 39-42.
48. Xiang, J. and L. T. Drzal (2011) Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7), 1811-1818.
49. Yang, S. Y., W. N. Lin, Y. L. Huang, H. W. Tien, J. Y. Wang, C. C. M. Ma, S. M. Li and Y. S. Wang (2011) Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*, 49(3), 793-803.
50. Yu, C. and Y. S. Song (2023) Graphene aerogel-supported phase-change material for pyroelectric energy harvesting: structural modification and form stability analysis. *Energy Technology*, 11(2), 2201108.
51. Yu, J., H. K. Choi, H. S. Kim and S. Y. Kim (2016) Synergistic effect of hybrid graphene nanoplatelet and multi-walled carbon nanotube fillers on the thermal conductivity of polymer composites and theoretical modeling of the synergistic effect. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 88, 79-85.
52. Zalba, B., J. M. Marín, L. F. Cabeza and H. Mehling (2003) Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(3), 251-283.
53. Zeng, Y., X. Pei, S. Yang, H. Qin, H. Cai, S. Hu, L. Sui, Q. Wan and J. Wang (2016) Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrochemical deposition. *Surface and Coatings Technology*, 286, 72-79.
54. Zhang, X., J. Jin, P. Yan, J. Xu, R. Zhang and C. Wu (2015) Structure and electrochemical performance of graphene/porous carbon coated carbon nanotube composite for supercapacitors. *Materials Letters*, 160, 190-193.
55. Zheng, Q. and J. K. Kim (2015) Fabrication of graphene-based transparent conducting thin films. In: *Graphene for Transparent Conductors: Synthesis, Properties and Applications*, Springer New York, USA.
56. Zheng, Q., Z. Li, J. Yang and J.-K. Kim (2014) Graphene oxide-based transparent conductive films. *Progress in Materials Science*, 64, 200-247.
57. Zhong, Y., M. Zhou, F. Huang, T. Lin and D. Wan (2013) Effect of graphene aerogel on thermal behavior of phase change materials for thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 113, 195-200.

收件：112.03.12 修正：112.05.26 接受：112.06.27

