

# 富铁白松生物炭/石蜡复合相变材料的制备及性能研究

朱舸<sup>1</sup> 梅奎升<sup>1</sup> 叶豪<sup>2</sup> 陶于兵<sup>1,2</sup>

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安; 2. 西安交通大学未来技术学院, 710049, 西安)

**摘要:** 为了解决有机固液相变材料的导热系数低及液相易泄漏难题, 结合废弃生物质资源的高值化利用, 提出了一种生物炭骨架结构改性与界面化学调控的双重优化策略。以废弃木材白松为碳源, 采用KOH化学活化与Fe负载分步处理, 制备了具有分级孔隙结构的磁性高导热生物炭载体(KFeC)。以此为基体, 引入生物表面活性剂鼠李糖脂作为界面改性剂, 制备了KFeC/石蜡/鼠李糖脂定型复合相变材料(KFeC/PWR)。系统研究了载体孔隙结构、界面改性等对复合材料相变行为、导热性能及热循环稳定性的影响。研究结果表明: KOH活化与Fe诱导的碳骨架局部有序化协同作用, 显著优化了生物炭的孔隙结构, KFeC的比表面积提升至原始生物炭的2.03倍; 原位生成的铁物种( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米粒子构建了高效导热网络, 使复合材料的导热系数达到 $0.602 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 为纯石蜡的2.5倍。此外, 鼠李糖脂通过在无机-有机界面处的锚定作用, 显著改善了界面相容性并增强了毛细吸附力。在50次熔融凝固循环后, KFeC/PWR的潜热损失率仅为1.95%, 远低于未改性组的12.25%, 且无宏观泄漏现象。该研究证实了生物表面活性剂辅助封装策略的有效性, 为设计长寿命、高可靠性的生物质基相变热能储存材料提供了新思路。

**关键词:** 生物炭; 改性; 复合相变材料; 热能储存

**中图分类号:** TK02 **文献标志码:** AA

**文章编号:** 0253-987X(XXXX)XX-0001-18

## Preparation and Properties of Fe-Rich White Pine Biochar/ Paraffin Composite Phase Change Materials

ZHU Ge<sup>1</sup>, MEI Kuisheng<sup>1</sup>, YE Hao<sup>2</sup>, TAO Yubing<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Future Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** To address the critical challenges of low thermal conductivity and liquid leakage in organic solid-liquid phase change materials, while promoting the high-value valorization of waste biomass resources, this study proposes a dual optimization strategy involving biochar framework modification and interfacial chemical regulation. A magnetic, highly thermally conductive biochar support (KFeC) featuring a hierarchical pore structure was prepared using waste wood (white pine) as the carbon

收稿日期: 2026-02-07。

precursor, utilizing a sequential process of KOH chemical activation and Fe impregnation. Using this biochar as the supporting matrix, a form-stable composite PCM (KFeC/PWR) was fabricated by incorporating the biosurfactant rhamnolipid as an interfacial modifier into the paraffin wax system. The effects of the support's pore structure and interfacial modification on the phase change behavior, thermal conductivity, and thermal cycling stability of the composites were systematically investigated. The results indicate that the synergistic effect of KOH activation and Fe-induced local ordering of the carbon skeleton significantly optimized the pore structure of the biochar. Specifically, the specific surface area of KFeC increased to 2.03 times that of the original biochar. Furthermore, in-situ generated iron species ( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles constructed an efficient thermal conduction network, yielding a thermal conductivity of  $0.602 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for the composite, which is approximately 2.5 times that of pure paraffin. Moreover, the rhamnolipid significantly improved interfacial compatibility and enhanced capillary adsorption forces through its anchoring effect at the inorganic-organic interface. After 50 melting-freezing cycles, the latent heat loss rate of KFeC/PWR was only 1.95% (significantly lower than the 12.25% observed in the unmodified group), with no macroscopic leakage observed. This study validates the effectiveness of the biosurfactant-assisted encapsulation strategy, providing a novel approach for designing long-life, highly reliable biomass-based PCMs for thermal energy storage.

**Keywords:** biochar; modified; composite phase change materials; thermal energy storage

开发可再生能源及实现废弃资源的高效利用,已成为解决能源与环境问题的有效途径<sup>[1]</sup>。然而,可再生能源具有显著的间歇性和波动性,严重影响了能源利用系统的稳定性与能效,制约了其大规模的应用<sup>[2]</sup>。为克服上述限制,热能储存技术受到了学术界的广泛关注,并已成为提升能源利用效率与系统稳定性的关键手段<sup>[3]</sup>。

热能储存方式主要包括显热储存<sup>[4]</sup>、潜热储存<sup>[5]</sup>和热化学储存<sup>[6]</sup>。其中,潜热储存主要利用相变材料(PCM)在相变过程中的吸放热特性来实现能量存取<sup>[7]</sup>。石蜡作为一种典型的固-液PCM,主要成分为直链烷烃,具有物理化学性质稳定、相变温度区间可调、安全性高及相变潜热大等优点,因

此被广泛应用于各类储热系统中<sup>[8]</sup>。尽管如此,石蜡在实际应用中仍面临挑战:在吸热发生固-液相变后,石蜡转化为液态,并产生泄漏风险<sup>[9]</sup>,进而可能导致设备或环境污染;此外,石蜡较低的导热系数限制了热能的存取效率,制约了其在高效储热系统中的广泛应用。

为解决上述问题,研究人员开发了多种载体材料以制备复合PCM,旨在防止泄漏的同时增强材料的热物理性能。这类载体材料(如碳基材料<sup>[10]</sup>、粘土矿物材料<sup>[11]</sup>、聚合物<sup>[12]</sup>等)通过毛细管力及表面张力等作用,将PCM封装于其丰富的孔隙结构中。在众多载体材料中,碳材料凭借其优异的孔隙结构与高导热性能,已成为研究人员关注的重

点。鉴于缓解能源危机与实现资源循环利用的双重需求,生物基载体材料的开发与应用具有重要意义<sup>[13]</sup>。生物炭作为一种碳材料,源自易获取、成本低廉的废弃生物质;经热处理后,生物质可转化为孔隙丰富且导热性良好的生物炭,作为多孔骨架,生物炭在固-液相变PCM的封装领域展现出巨大潜力。例如,Mandal等<sup>[14]</sup>通过将枣籽转化为高孔隙率的多孔生物炭,并与癸酸结合制备了复合PCM,该材料表现出较高的充放热效率及优异的防泄漏性能。然而,仅通过直接碳化往往难以使生物炭的孔隙结构得到充分发育。在生物炭的制备过程中,采取活化、改性等手段,可有效调控并优化生物炭的孔隙结构,从而提升其对相变介质的吸附与支撑能力。Zhou等<sup>[15]</sup>以水葫芦为生物质原料制备改性生物炭,并负载月桂酸、肉豆蔻酸及棕榈酸混合脂肪酸,所得的复合PCM表现出优异的储热性能与热导率,且具备良好的热稳定性。

复合PCM的工程应用潜力不仅取决于相变介质的有效负载量,其热响应速率同样是决定系统充放热性能的关键因素。现有研究常受限于高孔隙率与高导热性之间的倒置关系,且单一的物理封装难以从根本上解决固-液界面处,润湿性差与循环泄漏问题。基于此,本研究将骨架结构重构与界面化学调控相结合,以木质废弃物为碳源,利用KOH活化与 $\text{FeCl}_3$ 改性的双重效应,构建具有分级孔隙与磁性高导热网络的新

型生物炭骨架;同时引入鼠李糖脂修饰固-液界面。本工作旨在通过增强骨架的热传输性能,并利用界面化学锚定机制解决循环泄漏问题,从而为高性能生物质基储热材料的多元化应用提供理论依据与技术支持。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 生物炭及其复合相变材料制备

生物炭及其复合PCM的制备流程如图1所示。首先,收集废弃的工厂白松木材(西安市某集装箱加工厂),用去离子水冲洗3次并过滤,放入65℃电热鼓风烘箱中干燥24 h,直至完全干燥。使用电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司,ME104E)以1:2的质量比分别称取洁净木材与KOH(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),将KOH完全溶于去离子水后放入洁净木材,并放入振荡器中持续振荡24 h。将处理后的木材置于鼓风烘箱中在80℃下干燥24 h,得到碱处理的木材。其次,将碱处理的木材在温度为450℃的氮气环境中活化1.5 h,取出后使用浓度为0.1 mol·L<sup>-1</sup>的稀盐酸洗涤产物,直至滤液呈中性。而后,在85℃下干燥24 h,得到前驱体(本文将命名为PBC)。取部分PBC,将其与浓度为0.2 mol·L<sup>-1</sup>的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海麦克林生化科技有限公司)溶液混合,混合固液比为1g固体和10 mL溶液,混合后放入振荡器中持续振荡24

h. 将处理后的产物放入鼓风烘箱中在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  下直至完全干燥, 从而得到含铁的前驱体 PBC-Fe。最后, 将未处理的洁净木材、PBC、PBC-Fe, 分别置于管式炉 (上海升利测试仪器有限公司) 中, 在氮气气氛下, 以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的温度变化速率升温至  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 并保持 2 h。随炉冷却后得到了 3 种生物炭, 未活化改性处理的生物炭 (OC)、碱活化生物炭 (KC)、碱-铁改性生物炭 (KFeC)。

复合 PCM 的制备使用真空浸渍法。首先, 在 2 个烧杯中放入一定量的石蜡 (上海焦耳蜡业有限公司), 并分为 1 组和 2 组。在 2 组的烧杯中, 按照石蜡与鼠李糖脂质量比为 9:1 的比例加入鼠李糖脂。随后, 将 2 组烧杯放置在恒温箱

中, 加热至  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  后保持稳定。将生物炭 KFeC 投入 2 组烧杯中, 并将烧杯放入真空干燥箱 (湖南力辰仪器科技有限公司), 在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下维持真空环境 3 h。浸渍结束后, 通过过滤的方法除去多余熔融石蜡。然后, 将复合 PCM 放在滤纸上并置于  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温箱中, 每 10 min 更换一次滤纸并且将复合 PCM 翻转, 以防止由于重力沉积导致 PCM 在生物炭内部的分布不均。最后, 当取出滤纸上无任何熔融石蜡渗出时, 则完成无泄漏复合 PCM 的制备。本文将样品分别命名为 KFeC/PW 和 KFeC/PWR。其中, K 表示 KOH 活化, Fe 表示  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  改性, C 表示生物炭, PW 为石蜡, PWR 为石蜡-鼠李糖脂体系。

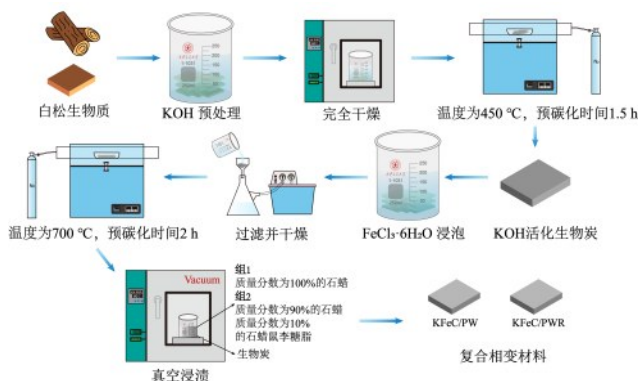


图1 KOH-Fe 改性生物炭基复合PCM的制备流程

Fig. 1 Fabrication process for KOH-Fe modified biochar-based composite phase change materials

## 1.2 样品测试与表征

使用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi-SU8600) 观察样品的表面特征, 样品通过喷金处理以增强其导电

性。使用差示扫描量热仪 (DSC, NETZSCH-DSC 214 Polyma) 表征石蜡以及典型复合 PCM 的相变特性, 具体测试条件为: 在温度变化率为  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot$

$\text{min}^{-1}$ 的氮气环境下,完成从 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的2个温度变化循环,并分别在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持 $5\text{ min}$ ,为了消除热历史的影响,只记录第二次循环的曲线。使用X射线衍射仪(XRD, Bruker-D8 ADVANCE)、傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, SHIMADZU-IRTracer-100)分析样品的组成与相容性。其中,XRD以 $2\text{ }(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 的扫描速度在 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的范围内进行扫描,FTIR以 $2\text{ cm}^{-1}$ 的分辨率,在 $40\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的范围下进行评估。使用热常数分析仪(Hot Disk TPS 2500s)表征样品的导热系数。使用热重分析仪(TGA, NETZSCH-STA 449 F5)评价样品的热稳定性,分析过程在氮气环境下进行,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度从室温升至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通过氮气的物理吸附-解吸,测定生物炭的比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭形貌分析

生物炭的微观形貌对其封装的PCM性能具有决定性影响。图2展示了KC与KFeC样品在不同放大倍率下的SEM图像。图2(a)中可以看出,KC具有显著的多级孔隙结构特征。一方面,材料保留了源自废弃木材天然维管束构造的管状通道,并形成了孔径约为 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 的大孔结构;另一方面,KOH的化学刻蚀作用在碳骨架壁面上诱导并产生了丰富的微介孔。这种由大孔与微介孔相互贯通构成的层次化结

构,为PCM的有效负载提供了充足的储集空间。相比之下,图2(b)中KFeC样品的形貌发生了显著变化,且表面粗糙度大幅提升。由高倍率图像(比例尺分别为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ )可知,大量细小颗粒均匀分布于炭基体表面及孔隙内部。这主要归因于在高温碳热还原环境下,前驱体中的 $\text{Fe}^{3+}$ 被原位还原生成了铁物种,包括 $\text{Fe}^0$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。这些弥散分布的铁物种在炭基体内构建了高效的导热网络,有助于改善复合PCM的热传导性能。

### 2.2 生物炭的孔隙分析

本研究利用全自动物理吸附仪(BET, Micromeritics-3Flex)对3种生物炭的孔隙结构进行了表征,图3与表1展示了样品的氮气吸脱附等温曲线及比表面积数据。

由图3可知,3种样品均表现出典型IV型等温线特征,且在 $0.4\sim 1.0$ 的相对压力区间内,出现了明显的H4型回滞环。低压区吸附量的激增,源于生物炭丰富微孔引起的单分子层吸附,随后的回滞环则由介孔内的毛细凝聚作用导致<sup>[16]</sup>。该结果与SEM观察到的微观形貌相吻合,证实了3种生物炭均具备良好的多级孔隙结构。此外,活化处理后的生物炭KC与KFeC在吸附容量上相较于OC具有显著优势,其吸脱附曲线均位于OC上方。其原因在于OC的孔隙主要源于高温下,纤维素和半纤维素的热解挥发以及木质素残留形成的碳骨

架。这种骨架结构仅表现为初级孔隙，本质上仍属于植物导管的自然残留结

构，且热解产生的焦油组分会堵塞部分孔道，导致其孔隙结构发育受限。

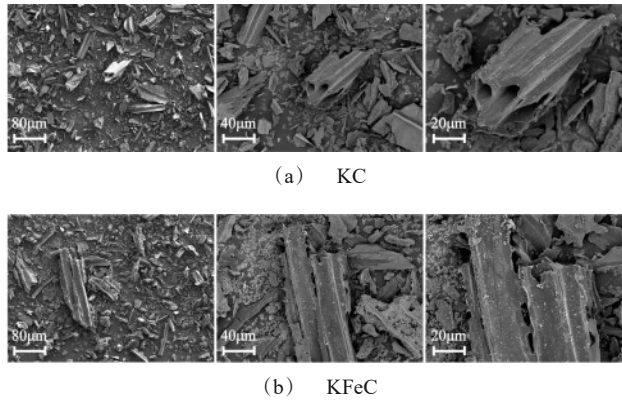


图2 生物炭SEM图像

Fig. 2 SEM image of biochar

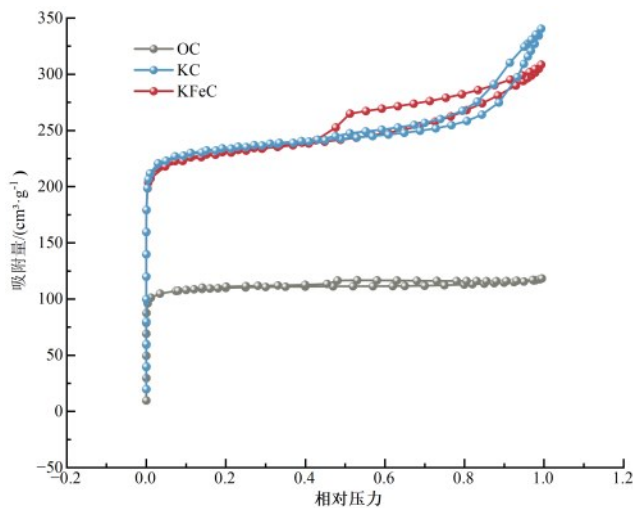


图3 OC、KC和KFeC的 $N_2$ 吸脱附曲线

Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of OC, KC, and KFeC

由表1可知，KC与KFeC相较于原始生物炭表现出更高的比表面积，其中KC的比表面积达到OC的2.1倍。这一结果证实了KOH活化对优化生物炭孔隙结构的有效性。在活化过程中，

KOH与碳骨架反应生成 $K_2CO_3$ 并释放出 $H_2$ 。上述反应过程消耗了碳骨架表面的碳原子，从而促进了微孔结构的形成。随着活化温度的持续升高， $K_2CO_3$ 会进一步分解，或与碳骨架发生二次反

应,产生的挥发性气体会对孔壁产生冲击作用,从而起到拓宽孔道的效果。此外,高温下还原产生的钾蒸气,具有极强的渗透能力,能够嵌入碳微晶层间并引起碳层膨胀。经稀盐酸与去离子水的洗涤并除去钾化合物后,膨胀的层间结构得以保留,从而形成大量的微孔结构。引入 $\text{FeCl}_3$ 后, $\text{KFeC}$ 样品的比表面积略有下降。其原因在于含 $\text{Fe}^{3+}$ 的前驱体在高温下被还原为铁物种,生成的金属颗粒占据了部分孔隙,导致有效比表面积的减小,但 $\text{KFeC}$ 的比表面积仍提升至原始生物炭的2.03倍。此外,铁的催化作用倾向于优先刻蚀孔径较小的微孔,并使其孔径扩大,进而导致微孔数量的减少。 $\text{FeCl}_3$ 的引入虽然导致材料样品的比表面积相较于 $\text{KC}$ 略有下降,但 $\text{KFeC}$ 仍保留了优异的孔隙结构,为PCM的负载提供了充足空间。同时,引入的铁物种作为优良的导热填料,构建的高效导热网络对提升复合PCM的热响应能力具有重要作用。

表1 多种生物炭的比表面积

Table 1 The specific surface areas of various biochars

| 样品   | 比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|------|-------------------------------------------|
| OC   | 440.77                                    |
| KC   | 923.16                                    |
| KFeC | 892.84                                    |

## 2.3 材料物相与官能团分析

图4展示的XRD图谱不仅能够表征改性生物炭的物相组成,还为分析PCM在多孔载体内部的结晶行为奠定

了基础。与原始生物炭相比, $\text{KFeC}$ 图谱在横坐标 $2\theta$ 为 $45^\circ$ 的附近表现出归属于单质铁 $\text{Fe}^0$ 的明显衍射峰。 $\text{Fe}^0$ 的生成证实了在高温碳热还原环境下,前驱体中的 $\text{Fe}^{3+}$ 被成功还原。此外,图谱中还观察到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的特征峰,这主要归因于铁物种的非完全还原或纳米粒子表面的轻微氧化。

石蜡在横坐标 $2\theta$ 分别为 $21^\circ$ 、 $23.8^\circ$ 处,表现出强烈的尖锐衍射峰。复合PCM的图谱则表现出明显的继承性特征,但归属于石蜡的2处特征峰强度显著降低且峰型增宽。衍射峰宽化意味着晶粒尺寸的减小,这证实了 $\text{KFeC}$ 丰富的孔隙结构对石蜡结晶过程具有显著的尺寸限制作用。当石蜡通过真空浸渍法填充至生物炭孔隙后,受限的孔壁物理空间与毛细管力阻碍了长链烷烃分子的自由运动,破坏了其排列有序性,并抑制了宏观大晶体的生长<sup>[7]</sup>。这种结晶行为的改变是复合材料具备高形状稳定性与防泄漏性能的物理基础。此外 $\text{KFeC}/\text{PWR}$ 与 $\text{KFeC}/\text{PW}$ 的图谱无显著差异,这表明生物表面活性剂的引入并未破坏复合PCM的晶体结构,其主要通过界面改性作用辅助石蜡更好地分散于生物炭孔隙表面。

图5展示了原材料及所制备复合PCM的FTIR图谱。在原材料谱图中,波数为 $2912$ 和 $2846\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰分别对应长链烷基中 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动,而波数为 $2953\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰则源于 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸

缩振动<sup>[18]</sup>。此外,波数为1 726、1 426、1 173  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰,分别对应C=O伸缩振动、C—H弯曲振动及C—O伸缩振动;1 641  $\text{cm}^{-1}$ 位于双键伸缩振动区域,1 056  $\text{cm}^{-1}$ 反映了酯类物质C—O单键的振动。这些含氧官能团特征峰主要由生物表面活性剂贡献。波数为718  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰值对应—CH<sub>2</sub>—的面内摇摆振动,是长链烷烃特有的峰形。对于载体 KFeC, 高温热解过程诱导生物质发生彻底的脱水与芳构化反应,导致其谱图中未出现明显的官能团振动峰。在复

合 PCM 谱图中,石蜡所提供的特征峰完整存在,且占据主导地位,这证实了石蜡已成功负载至生物炭孔隙内。观察还发现,复合 PCM 中源于石蜡的特征峰位置未发生明显偏移,这表明石蜡分子与炭基体间未形成化学键,而是通过毛细管力与范德华力实现了生物炭孔隙对石蜡的物理约束。这种物理封装机制并未破坏石蜡分子的长链烷烃骨架,为复合材料保持优异的相变蓄热性能奠定了结构基础。

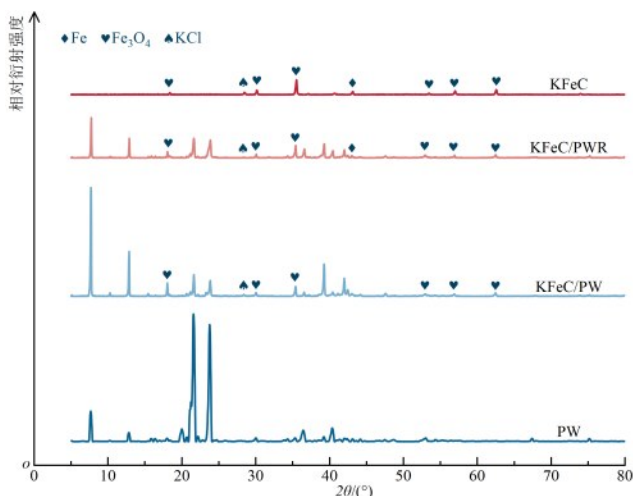


图4 生物炭载体、石蜡及复合相变材料的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the biochar support, paraffin wax and composite phase change materials

## 2.4 材料热性能分析

图6展示了石蜡及各复合PCM的DSC曲线,表2汇总了相关的热参数信息。所有样品在升温与降温过程中,均表现出显著的吸热、放热峰。在主熔融

峰前,观察到微弱的固-固相变峰,其对应的是长链烷烃晶格由正交晶系向六方晶系的旋转无序转变。该特征峰的存在表明,石蜡已被成功封装至生物炭孔隙内,且其内在的物理化学性质未发生改变。

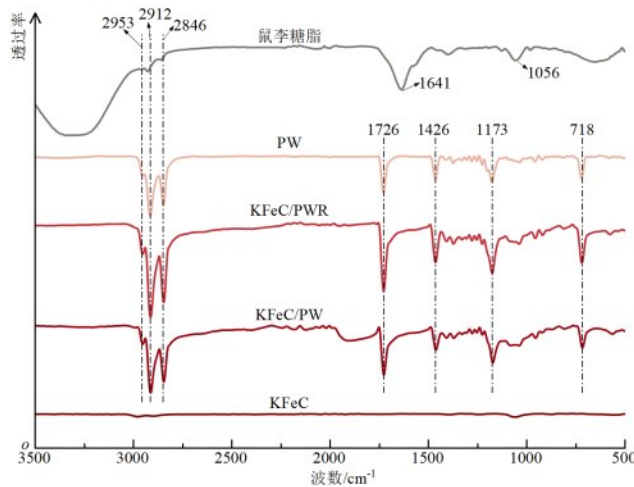


图5 生物炭载体、石蜡及复合相变材料的FTIR光谱

Fig. 5 FTIR spectra of the biochar support, paraffin wax and composite phase change materials

纯石蜡表现出典型的高结晶度特征,但其过冷现象较为明显,这主要归因于均相成核具有较高的自由能势垒。引入生物炭载体后,复合PCM的热行为发生了一定的改变。所有复合PCM的相变焓均表现出不同程度的下降,其原因在于生物炭与鼠李糖脂不具备相变储热特性,因而降低了单位质量复合材料中相变介质的载量。基于此,可通过复合PCM与纯石蜡的相变焓的实测值,计算复合材料中PCM的有效比例,即封装效率 $E$ ,其表达式为<sup>[19]</sup>

$$E = \frac{H_{M,CPCM} + H_{F,CPCM}}{H_{M,PW} + H_{F,PW}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $H_{M,PW}$ 和 $H_{F,PW}$ 分别为石蜡的熔融焓和结晶焓; $H_{M,CPCM}$ 与 $H_{F,CPCM}$ 为复合PCM的熔融焓和结晶焓。其计算结果如表2所示。

由表2可知,OC/PW表现出最低

的封装效率。其原因在于OC作为未经处理的原始生物炭,孔隙结构的发育程度较低,这导致其孔隙率与比表面积偏小,对PCM的封装能力较差。相比之下,活化后的生物炭表现出更高的封装效率。这一结果与BET测试结果相吻合,从而证实了化学活化过程成功构建了发达的微孔网络,也为PCM提供了充足的封装空间。相变温度的变化进一步揭示了石蜡与生物炭的相互作用机制。与纯石蜡相比,复合PCM的熔化峰温度均发生不同程度的降低。这是由于纳米孔隙中的石蜡受表面对自由能贡献增加的影响,其熔点会低于体相晶体。这一现象表明了石蜡在生物炭孔隙内并非简单的表面物理堆积,而是成功的被限制于孔隙内部。其中,OC/PW熔化峰温度的变化幅度最小,印证了其缺乏有效的空间限制能力。在过冷度数

据方面，所有复合PCM的过冷度均低于纯石蜡，这表明生物炭的多孔结构充当了异质成核剂，降低了成核势垒。尤为明显的是，加入鼠李糖脂的样品表现出最低的过冷度，其两亲性分子结构可以在界面处诱导石蜡分子的有序排列，从而促进晶核的形成与生长。

表2 石蜡及复合相变材料的热物性参数

Table 2 Thermophysical properties of paraffin wax and composite PCMs

| 样品               | 过程   | 相变起始温度/°C | 相变峰值温度/°C | 相变终止温度/°C | 相变焓/J·g <sup>-1</sup> | 过冷度/°C | 封装效率/% | 热导率/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) |
|------------------|------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|--------|--------|-------------------------------------------|
| PW               | 凝固过程 | 38.34     | 35.84     | 33.70     | 207.9                 | 9.38   |        | 0.241                                     |
|                  | 熔化过程 | 40.89     | 45.22     | 47.06     | 202.4                 |        |        |                                           |
| OC/PW            | 凝固过程 | 39.09     | 36.18     | 32.55     | 118.5                 | 8.84   | 56.6   | 0.392                                     |
|                  | 熔化过程 | 40.87     | 45.02     | 47.78     | 113.6                 |        |        |                                           |
| KFeC/PW<br>(循环前) | 凝固过程 | 39.25     | 36.89     | 34.96     | 150.8                 | 7.53   | 72.6   | 0.628                                     |
|                  | 熔化过程 | 41.14     | 44.42     | 45.84     | 147.1                 |        |        |                                           |
| KFeC/PWR (循环前)   | 凝固过程 | 39.07     | 37.03     | 34.02     | 137.3                 | 7.09   | 66.3   | 0.602                                     |
|                  | 熔化过程 | 40.77     | 44.12     | 46.71     | 134.9                 |        |        |                                           |
| KFeC/PW<br>(循环后) | 凝固过程 | 39.21     | 36.73     | 34.41     | 132.2                 | 7.62   | 63.7   |                                           |
|                  | 熔化过程 | 41.00     | 44.35     | 46.62     | 129.2                 |        |        |                                           |
| KFeC/PWR (循环后)   | 凝固过程 | 39.18     | 37.12     | 33.50     | 135.6                 | 6.83   | 65.1   |                                           |
|                  | 熔化过程 | 41.10     | 43.95     | 47.42     | 131.3                 |        |        |                                           |

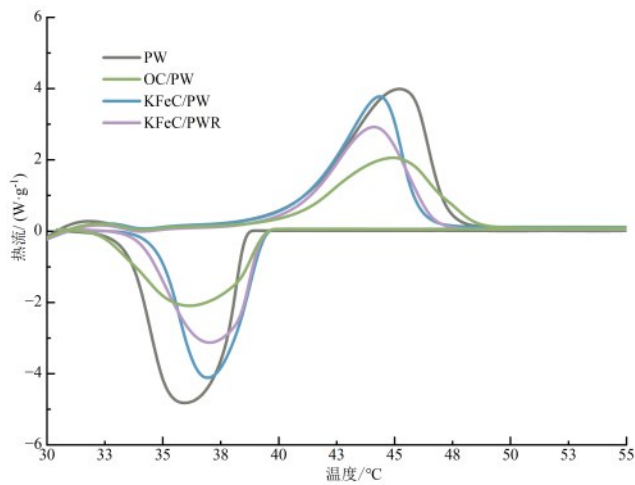


图6 石蜡及不同生物炭基复合相变材料的DSC曲线

Fig. 6 DSC curves of paraffin wax and different biochar-based composite phase change materials

由表2所示的热导率数据可知,碳骨架的有序度及界面特征,对复合材料的热导率具有重要影响。纯石蜡的热导率较低,引入OC后,复合材料的热导率提升至 $0.392 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,这主要归因于导热碳骨架的物理填充作用。而在KFeC/PW中,热导率的提升尤为显著,这一现象主要源于以下两个方面。一方面,Fe在高温下有可能诱导石墨的有序化,亚稳态渗碳体相的形成与分解过程,驱动了无定形碳通过溶解-再析出机制转化为高度有序的石墨化区域。另一方面,在高温环境下,部分铁物种被还原为单质 $\text{Fe}^0$ ,高度分散的Fe颗粒在生物炭层或孔隙中构建了高导热网络,从而有助于提升热传导能力。

研究还发现,引入鼠李糖脂后,KFeC/PWR的热导率出现了轻微的下降,导热系数为 $0.602 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,但仍

达到了纯石蜡的2.5倍。尽管鼠李糖脂具备改善分散性的潜力,但大分子表面活性剂的高负载量可能引入了显著的界面热阻,并破坏了石墨化颗粒间的直接逾渗接触,从而抵消了分散增强带来的增益。但实际上,KFeC/PWR的热导率与潜热,在本领域内具备一定的优势<sup>[20-21]</sup>。考虑到鼠李糖脂显著提升了复合PCM的热稳定性,其对热导率的负面影响在可接受范围内。

## 2.5 材料稳定性分析

TGA不仅揭示了各样品的热稳定性特征,还定量阐明了复合材料的组分构成及封装情况。图7展示了石蜡、KFeC、PW/鼠李糖脂、KFeC/PWR这4种样品的热重曲线,其中,石蜡与鼠李糖脂的质量比为9:1。

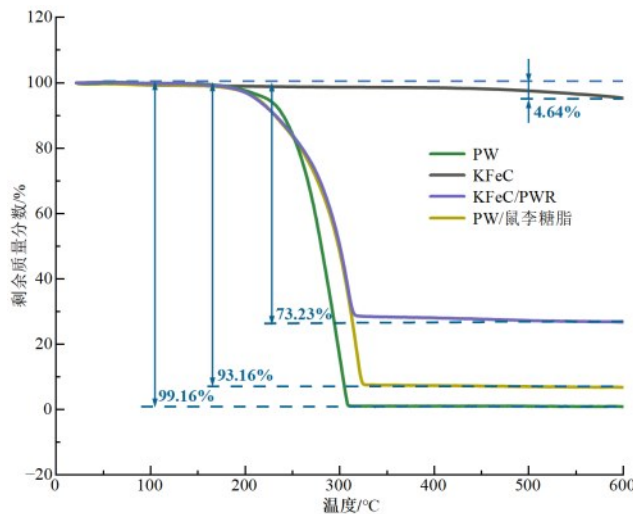


图7 石蜡、KFeC、KFe/PWR和PW/鼠李糖脂的热重曲线

Fig. 7 Thermogravimetric curves of paraffin wax, KFeC, KFeC/PWR, and PW/rhamnolipid

由图7可知,纯石蜡表现出典型的一步降解过程,质量损失高达99.16%,这表明长链烷烃在高温下发生了完全的热裂解与挥发,仅残留极少量的杂质。相比之下,经活化处理后的生物炭KFeC表现出优异的热稳定性,在测试温度范围内,质量损失仅为4.64%。此部分微量的失重主要源于生物炭孔隙内吸附水的脱除,及微量含氧官能团的热分解。高达95.36%的残留质量证实了KFeC是由热稳定的乱层碳骨架及无机铁物种构成,这足以在工作温度区间的相变过程中,为PCM提供刚性的结构支撑<sup>[22]</sup>。由PW/鼠李糖脂混合物的热重曲线可知,引入鼠李糖脂后的样品,其质量残留显著提升。这一变化归因于鼠李糖脂分子的热解特性:其在高温下发生脱水的炭化反应,并形成稳定的碳残留,这与长链烷烃完全挥发的特性形成了鲜明对比。对于KFeC/PWR样品,其热重曲线表现出各组分的性能叠加特性,总质量损失为73.23%。根据残留质量计算可知,KFeC/PWR中的有效PCM负载量约为69.8%。该载量在生物炭基复合PCM领域具有显著的竞争优势。这主要得益于KOH的活化过程极大地丰富了生物炭的孔隙结构,提供了充足的物理封装空间;此外,鼠李糖脂的引入也降低了石蜡与生物炭基体间的界面张力,增强了润湿性,从而辅助石蜡更好地克服毛细管阻力,进入深层孔隙结构中。在热稳定性方面,以石蜡为核心的复合材料工作温度通常较低,实

验证明:KFeC/PWR在低于150℃时,表现出极高的热稳定性,这为复合PCM的实际应用提供了可靠支撑。

相变材料在长期服役过程中的形状稳定性与热可靠性是决定其能否工业化应用的关键指标。为评估制备复合材料的抗泄漏性能,本研究对KFeC/PW和KFeC/PWR两种样品进行了50次连续熔融凝固热循环测试。图8展示了由扫描电子显微镜(ZEISS-GeminiSEM 360)获得的热循环前后样品的SEM图像,图9展示了相应的DSC曲线。

其中,图8(a)和图8(c)对应KFeC/PW循环前后的SEM图像,图8(b)和图8(d)则对应KFeC/PWR循环前后的表面形貌。循环测试前,图8(a)和图8(b)显示2种复合PCM样品表面相对致密,生物炭与石蜡紧密贴合,且表现出良好的宏观均匀性。石蜡已成功填充至生物炭孔隙内部,原本复杂的孔道结构已被有机PCM填充,这表明真空浸渍过程可有效克服孔隙内的毛细管阻力,并将石蜡负载至载体内部<sup>[23]</sup>。热循环后,KFeC/PW的表面形貌相对于图8(a)发生了显著变化。由图8(c)可知,样品表面变得模糊且缺乏清晰的骨架边缘,表现出明显的液体渗出现象,并呈现出覆盖层形态,遮蔽了生物炭原有的孔隙结构。这种泄漏现象在固液相变PCM中较为普遍,其主要源于PCM在相变过程中的体积变化。石蜡在发生固液相变时,约产生10%~15%的体积膨胀,这种体积变化

产生的内应力会导致部分液态石蜡被挤出孔道<sup>[24]</sup>。而对于KFeC/PWR,循环前后没有出现明显的液体渗出倾向。观察图8(d)可以明显看出,样品表面仍表现出了干燥、粗糙的状态,不仅没有图8(c)中的现象,反而更清晰的展现出了生物炭的颗粒感。这主要得益于鼠李糖脂的加入。鼠李糖脂作为糖脂类的表面活性剂,所包含的亲水与疏水的基团<sup>[25]</sup>,一部分与石蜡通过范德华力紧密结合,另一部分通过氢键、静电引力与KFeC表面的含氧基团、Fe物种发生相互作用<sup>[26-27]</sup>;此外,鼠李糖脂的加入降低了石蜡与生物炭表面的界面张力,并通过其润湿性降低了接触角,使毛细管吸附力增加,这使得石蜡可以更好的保留于生物炭中<sup>[28]</sup>。特别指出的是,KFeC可能在一定程度上强化了鼠李糖脂的作用。有研究表明:鼠李糖脂易与金属离子或金属氧化物表面形成稳定的络合物<sup>[25,27]</sup>;在该样品中,KFeC表面的铁纳米粒子充当了鼠李糖脂分子的锚点。这种特异性化学吸附作用显著强于单纯的物理吸附,促使生物炭表面形成了一层稳定的表面活性剂界面膜。当石蜡受热熔化并发生体积膨胀时,该特殊界面通过毛细管力有效地将液态石蜡锁合在生物炭孔隙内部,从而赋予复合材料优异的热循环稳定性。这一结论同样可以通过图9所示的DSC测试结果得到印证。

由图9可知,循环后的复合PCM保留了原有的吸放热特征。显而易见,

鼠李糖脂的掺入对抑制复合材料循环过程中的泄漏起到了决定性作用。对比循环前后的DSC结果发现:KFeC/PW样品在经历50次熔融凝固循环后,其吸热、放热峰面积显著收缩,焓的总损失率高达12.25%。这种显著的焓衰减表明,仅依靠载体物理孔隙的毛细吸附作用,难以完全抵抗热循环引发的体积膨胀与重力效应,最终会导致液态石蜡发生宏观泄漏。相比之下,引入鼠李糖脂的KFeC/PWR表现出优异的热稳定性,循环50次后其相变焓仅略有降低,潜热损失率仅为1.95%,该泄漏情况相较于同类研究具备一定的优势<sup>[8]</sup>。这一现象归因于鼠李糖脂对固液界面的有效调控:一方面是与石蜡分子紧密缠绕,另一方面则锚定在生物炭表面的极性位点上,将石蜡牢固锁定在孔隙内部,从而确保KFeC/PWR在循环过程中具有更高的热可靠性。值得注意的是,循环后KFeC/PWR的相变峰明显宽化。这并非意味着石蜡发生了失效,而是证实了其在热循环过程中,发生了深度浸渍。由于鼠李糖脂显著改善了界面润湿性,液态石蜡在毛细管力驱动下,逐渐进入更深层、孔径更小的孔隙中。正如2.4节所述,受限空间内的PCM熔点随孔径的减小而降低,相变峰的宽化源于不同尺寸孔隙内,PCM熔点的叠加效应。因此,鼠李糖脂的掺入,有效地提升了复合PCM的热循环稳定性,避免了其在实际应用中发生泄漏等严重的工业问题。

### 3 结论

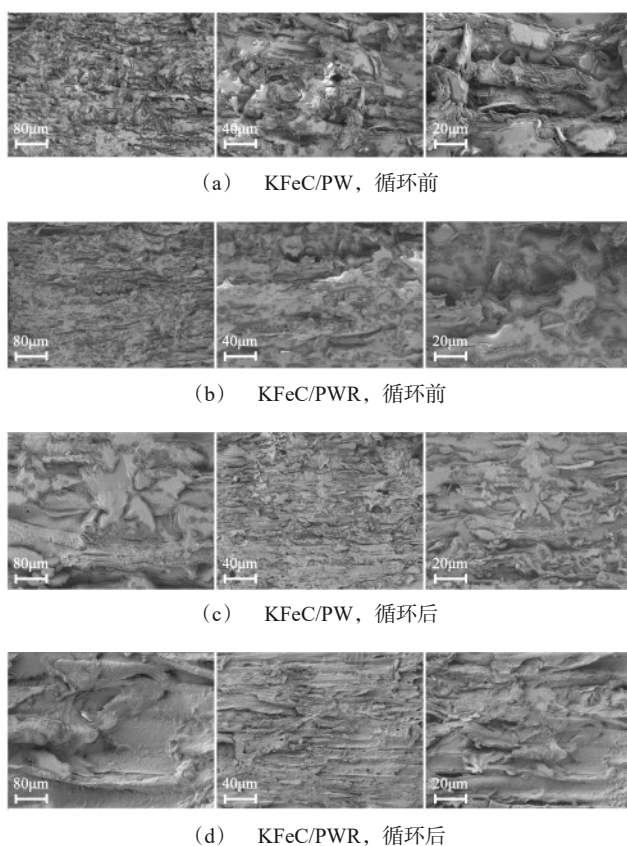
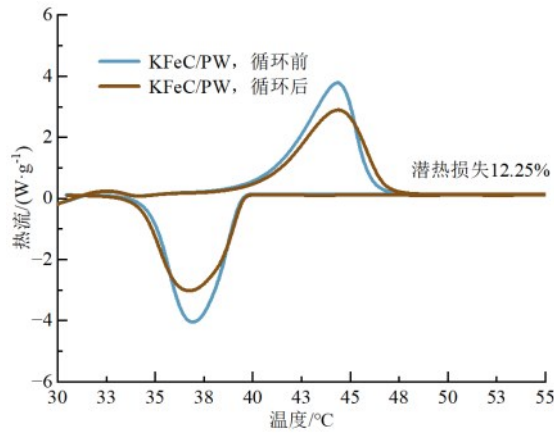


图8 KFeC/PW与KFeC/PWR在50次热循环前后的SEM图像

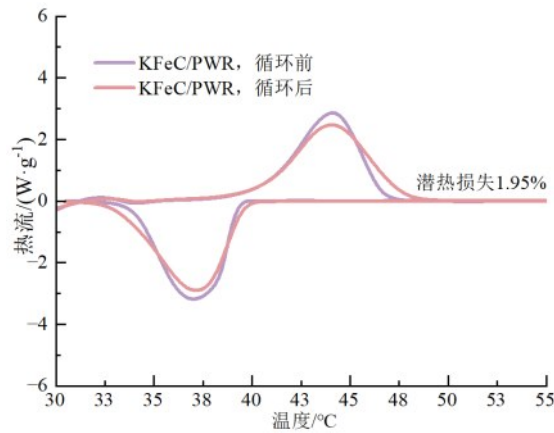
Fig. 8 SEM images of KFeC/PW and KFeC/PWR before and after 50 thermal cycles

本文针对有机固液相变材料导热系数低及易泄漏的问题,提出了一种骨架结构改性与界面化学调控的双重优化策略。以废弃木材为碳源,经KOH化学活化与 $\text{FeCl}_3$ 负载分步处理制备了磁性生物炭载体KFeC,并引入生物表面活性剂鼠李糖脂作为界面改性剂,通过真空浸渍法成功制备了KFeC/石蜡/鼠李糖脂定型复合相变材料KFeC/PWR。得到如下主要结论。

(1) KOH活化与Fe诱导的碳骨架局部有序化的协同作用显著优化了生物炭的微观结构。KFeC的比表面积提升至原始生物炭的2.03倍,为相变材料提供了充足的物理封装空间。同时,原位生成的铁物种( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米粒子在炭基体内,构建了高效导热网络,使KFeC/PWR复合材料的导热系数达到 $0.602 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,为纯石蜡的2.5倍,显著改善了材料的热响应速率。



(a) KFeC/PW



(b) KFeC/PWR

图9 复合PCM在50次热循环前后的DSC曲线

Fig. 9 DSC curves of composite PCM before and after 50 thermal cycles

(2) 鼠李糖脂的引入,有效改善了无机与有机界面的相容性,并增强了毛细管吸附力。FTIR与XRD结果表明:石蜡与改性生物炭之间主要为物理结合,未破坏石蜡的晶体结构,但限制了其结晶尺寸。鼠李糖脂通过降低界面张力增强了润湿性,并以KFeC表面的铁纳米粒子为锚点,形成稳定的界面膜,辅助石蜡分子进入更深层的微孔结

构中。

(3) 复合材料表现出优异的热循环稳定性与定型封装效果。在经历50次熔融凝固循环后,未改性的KFeC/PW复合材料潜热损失率为12.25%,而添加鼠李糖脂的KFeC/PWR潜热损失率仅为1.95%,且无宏观泄漏现象。TGA结果证实:KFeC/PWR在低于150℃时具有极高的热稳定性,且石蜡的有效

负载量高达69.8%，从而验证了生物表面活性剂辅助封装策略，在开发长寿命、高可靠性生物质基储热材料方面的有效性。

## 参考文献

- [1] 孙蕾. 基于新型电储能材料的高效储能系统设计研究[J]. 电气时代, 2025, (09): 167-9.
- SUN Lei. Research on efficient energy storage system design based on novel electrical energy storage materials [J]. Electric Age, 2025, (09): 167-169.
- [2] 邓涵宇, 陈艳波, 张宁, et al. 面向梯级水电改造的抽水耦合压缩空气储能系统技术经济性分析[J]. 电工技术学报, 2026: 1-17.
- DENG Hanyu, CHEN Yanbo, ZHANG Ning, et al. Techno-economic analysis of pumped-coupled compressed air energy storage system for cascade hydropower retrofitting [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2026: 1-17.
- [3] 李银飞, 张美杰, 顾华志, et al. 激光选区烧结制备铝硅合金相变储热复合陶瓷及其强化机制[J]. 耐火材料, 2026: 1-10.
- LI Yinfei, ZHANG Meijie, GU Huazhi, et al. Preparation of Al-Si alloy phase-change heat-storage composite ceramics by selective laser sintering and their strengthening and toughening mechanisms [J]. Refractories, 2026: 1-10.
- [4] 尹美超, 熊亚选, 张艾桐露, et al. 冶金工业矿渣废弃物在储热领域的应用[J]. 煤气与热力, 2025, 45(07): 6-13+8.
- YIN Meichao, XIONG Yaxuan, ZHANG Aitonglu, FAN Yanbo. Application of metallurgical slag waste in the field of thermal energy storage [J]. Gas & Heat, 2025, 45(07): 6-13+8.
- [5] 张杰, 唐瑾容, 牛晨, et al. 潜热储热技术研究现状与发展趋势[J]. 能源研究与管理, 2024, 16(01): 16-26.
- ZHANG Jie, TANG Jinrong, NIU Chen, et al. Research status and development trends of latent heat thermal energy storage technology [J]. Energy Research and Management, 2024, 16(01): 16-26.
- [6] 叶豪, 陶于兵, 董镇蛟, et al. 管壳式水合盐化学储热反应器内传热结构拓扑优化[J]. 西安交通大学学报, 2024, 58(11): 78-86.
- YE Hao, TAO Yubing, DONG Zhenjiao, et al. Topology optimization of heat transfer structure in a shell-and-tube hydrated salt thermochemical heat storage reactor [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2024, 58(11): 78-86.
- [7] 吴学红, 栾林林, 陈亚南, et al. 可降解柔性相变薄膜的制备及其热性能[J]. 化工学报, 2023, 74(04): 1818-26.
- WU Xuehong, LUAN Linlin, CHEN Yanan, et al. Preparation and thermal properties of biodegradable flexible phase-change films [J]. CIESC Journal, 2023, 74 (04): 1818-1826.
- [8] YIN Q Q, ZHU G, WANG R K, et al. Enhancement of the thermal properties of the phase change composite of acid-base modified biochar/paraffin wax [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2024, 269: 10.
- [9] 贾凌云, 刘文丽, 樊荣, et al. 制备纳米纤维素基复合相变材料的研究进展[J]. 中国造纸, 2022, 41(10): 104-9.
- JIA Lingyun, LIU Wenli, FAN Rong, LIU Pengtao. Research progress in the preparation of nanocellulose-based composite phase-change materials [J]. China Pulp &

- Paper, 2022, 41(10): 104-109.
- [10] 库尔班江·乌丝曼, 史琳, 戴晓业. 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /膨胀石墨/赤藓糖醇三元复合相变材料的综合性能评价 [J]. 工程热物理学报, 2025, 46(06): 1729-37.
- KUERBANJIANG Wusiman, SHI Lin, DAI Xiaoye. Comprehensive performance evaluation of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /expanded graphite/erythritol ternary composite phase-change materials [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2025, 46(06): 1729-1737.
- [11] 吴丽梅, 王晔, 罗茗遥, et al. 二维蒙脱石纳米片对石蜡的包覆封装及其储热调温性能 [J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 2941-50.
- WU Limei, WANG Ye, LUO Mingyao, et al. Encapsulation of paraffin with two-dimensional montmorillonite nanosheets and its thermal energy storage and temperature regulation performance [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(11): 2941-2950.
- [12] 侯雪艳, 周陇超, 李佳慧, et al. 基于石蜡@ $\text{SiO}_2$ /聚苯胺相变微胶囊的储热/导电聚氨酯膜材料 [J]. 延安大学学报(自然科学版), 2025, 44(04): 46-53.
- HOU Xueyan, ZHOU Longchao, LI Jiahui, et al. Thermal energy storage/conductive polyurethane film based on paraffin@ $\text{SiO}_2$ /polyaniline phase-change microcapsules [J]. Journal of Yan'an University (Natural Science Edition), 2025, 44(04): 46-53.
- [13] 张继宁, 张鲜鲜, 孙会峰, et al. 秸秆热解炭化及还田应用过程碳足迹核算研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2025, 31(09): 1499-512.
- ZHANG Jining, ZHANG Xianxian, SUN Huifeng, et al. Research progress in carbon footprint accounting during straw pyrolysis, carbonization and field application [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2025, 31(09): 1499-1512.
- [14] MANDAL S, ISHAK S, ADNIN R J, et al. An approach to utilize date seeds biochar as waste material for thermal energy storage applications [J]. J Energy Storage, 2023, 68: 10.
- [15] ZHOU J H, FEI H, HE Q, et al. Structural characteristics and thermal performances of lauric-myristic- palmitic acid introduced into modified water hyacinth porous biochar for thermal energy storage [J]. Sci Total Environ, 2023, 882: 12.
- [16] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure Appl Chem, 2015, 87(9-10): 1051-69.
- [17] LUO Y, XIONG S Y, HUANG J T, et al. Preparation, characterization and performance of paraffin/sepiolite composites as novel shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2021, 231: 12.
- [18] CHUNG O, JEONG S G, KIM S. Preparation of energy efficient paraffinic PCMs/expanded vermiculite and perlite composites for energy saving in buildings [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2015, 137: 107-12.
- [19] QIAN T T, LI J H, MA H W, et al. The preparation of a green shape-stabilized composite phase change material of polyethylene glycol/ $\text{SiO}_2$  with enhanced ther-

- mal performance based on oil shale ash via temperature-assisted sol-gel method [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2015, 132: 29-39.
- [20] BORDOLOI U, DAS D, KASHYAP D, et al. Synthesis and comparative analysis of biochar based form-stable phase change materials for thermal management of buildings [J]. *J Energy Storage*, 2022, 55: 14.
- [21] LI J W, MA X J, ZHANG W, et al. Multi-dimensional nanofiller-enhanced paraffin-based ternary composite phase change materials: Performance characterization and experimental validation [J]. *J Alloy Compd*, 2026, 1056: 15.
- [22] ADNIN R J, LEE H S. Advancing Thermal Energy Storage: Synthesis and Thermal Performance of Silica-Encapsulated Paraffin PCMs [J]. *Molecules*, 2025, 30 (8): 20.
- [23] LV L Q, WANG J K, JI M T, et al. Effect of structural characteristics and surface functional groups of biochar on thermal properties of different organic phase change materials: Dominant encapsulation mechanisms [J]. *Renew Energy*, 2022, 195: 1238-52.
- [24] WADEE A, WALKER P, MCCULLEN N, et al. The effect of thermal cycling on the thermal and chemical stability of paraffin phase change materials (PCMs) composites [J]. *Mater Struct*, 2025, 58(1): 14.
- [25] HU C P, FAROOQ U, LI B S, et al. Insight into the effects of rhamnolipid biosurfactant on biochar colloid-mediated transport of dinotefuran in saturated soil porous media [J]. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2026, 728: 11.
- [26] ZHANG M, KANG Y K, RAN J, et al. Combined Effects of Biochar and Rhamnolipid on Phenanthrene Biodegradation in Agricultural Soil: Bioavailability and Microbial Community Dynamics [J]. *Agriculture-Basel*, 2025, 15(11): 22.
- [27] WEI Z, WANG J J, MENG Y L, et al. Potential use of biochar and rhamnolipid biosurfactant for remediation of crude oil-contaminated coastal wetland soil: Ecotoxicity assessment [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 9.
- [28] COSTA S, DE SOUZA S R, NITSCHKE M, et al. Wettability of Aqueous Rhamnolipids Solutions Produced by *Pseudomonas aeruginosa* LBI [J]. *J Surfactants Deterg*, 2009, 12(2): 125-30.