

相变微胶囊材料导热增强研究进展

王程遥, 张 魏, 张 涛, 朱群志

(上海电力大学 能源与机械工程学院, 上海 200090)

摘要: 相变微胶囊是将相变材料封装在壳材中, 有效解决了相变材料的泄漏等问题, 是一种性能良好的相变储能材料, 在热能储存领域具有广泛的应用。但壳材的存在削弱了内部相变材料与外部环境间的热传导, 降低了相变微胶囊的热导率, 制约了其实际应用范围。因此, 对相变微胶囊进行改性是增强导热的有效途径。该文介绍了相变微胶囊的组成与结构, 并从声子-声子与电子-声子相互作用的角度概述微观尺度下的导热机理; 从芯材和壳材两方面对相变微胶囊导热增强改性进行了阐述, 通过定量数据和导热机理对改性相变微胶囊的导热增强效果进行了分析; 概括了改性相变微胶囊在纺织调温、浆料和建筑领域中的应用; 最后, 对相变微胶囊导热性能增强的研究前景和挑战以及实际应用方向进行了展望。

关键词: 相变微胶囊; 相变储能材料; 改性; 热传导; 导热机理; 复合材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1195-16

Research progress on thermal conductivity enhancement of microencapsulated phase change materials

WANG Chengyao, ZHANG Wei, ZHANG Tao, ZHU Qunzhi

(School of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai Electric Power University, Shanghai 200090, China)

Abstract: Microencapsulated phase change materials (MEPCMs) are a kind of phase change energy storage materials with good performance, which are widely used in the field of heat energy storage, and can effectively solve the problem of phase change material leakage. However, the existence of shell materials weakens the heat conduction between the inner phase change material and the external environment, reduces the thermal conductivity of phase change microcapsules, and restricts its practical application range. Hence, modification of MEPCMs as a widely adopted way can effectively enhance the thermal conductivity of MEPCMs. Firstly, components and structure of MEPCMs were introduced, and microscopic thermal conduction mechanisms from phonon-phonon and electron-phonon interaction perspective were elaborated. Secondly, recent advances in thermal conductivity enhancement by modifying the shell and core materials were analyzed by quantitative experimental results and microcosmic mechanism. Then, the application of modified phase change microcapsules in textile temperature control, slurry and construction was summarized. Finally, the main outlooks and challenges of modified MEPCMs and applications were outlined.

Key words: phase change microcapsules; phase change energy storage materials; modification; heat conduction; heat conduction mechanism; composites

随着现代社会经济的快速发展, 人类社会巨大的能源需求所带来的能源短缺和环境污染问题日益严重。提高能源利用率, 实现能源的可持续发展非常必要。在日常生活中, 大部分能源通过热能的形

式被使用^[1]。因此, 储能与热管理是实现能源的可持续发展的有效策略。热能的储存方式分为潜热、显热和化学储热^[2]。潜热储热法主要利用相变储热材料 (PCMs) 储存热量, 能在近乎恒定温度下实现能

量储存, 获得更高的能源利用率, 逐渐成为主流方法^[3-4]。

相变储热材料可以通过相变行为吸收或释放大 量热能, 弥补能源可用性差距, 提高能源效率^[5]。但传统的相变储热材料在相变过程中存在泄漏、腐蚀、相分离、体积变化等问题^[6]。相变微胶囊 (MEPCMs) 是通过有机或无机外壳的包封将相变材料与外界环境充分隔离, 不仅能有效防止相变材料处于熔融状态时的泄漏, 还能控制相变过程中的体积变化^[7]。与采用翅片和热管等传统的增强传热技术相比, MEPCMs 作为良好的储热换热介质, 主要优势是在不产生泄漏的前提下, 能提供更大的比表面积, 从而有效增加传热^[3,8-9]。因此, MEPCMs 逐渐应用在智能调温纤维及纺织^[10-11]、浆料^[12]、建筑节能^[13]、军事国防^[14]、热能储存系统^[15]、电子热管理^[16]和冷链运输^[17]等领域。热导率是热能储存和利用领域的重要评价指标, 反映了热量储存和释放的热传递性能。MEPCMs 存在壳材及结构的限制, 其热导率有所下降, 影响其使用效果, 限制了实际应用范围。为了提升 MEPCMs 的热导率, 对 MEPCMs 进行改性是有效途径。实现改性的方法主要是在芯材或壳材中分别添加高导热材料, 通过高导热改性材料与芯材或壳材形成更加紧密的导热网络, 从而提高 MEPCMs 的热导率^[18]。

本文概述了相变储热材料的导热机理; 从芯材和壳材分别添加高导热改性材料出发, 分析了不同改性 MEPCMs 的导热增强效果及其机理, 并对改性 MEPCMs 在调温纺织、浆料和建筑节能领域的应用进行了概括, 最后对改性 MEPCMs 在导热性能方面所面临的挑战及未来的发展方向进行了展望。

1 相变储热材料的导热机理

相变储热材料的传热过程如图 1 所示, 主要包括^[19]: (1) 材料的表面原子接收热能后获得了振动能量; (2) 表面原子以相同速度将热能转移到相邻原子上; (3) 热能以共同的振动波模式或声子形式扩散到整个晶体中; (4) 当热量到达材料另一表面时, 通过传导或辐射部分转移到周围环境中。



图 1 晶体热传导中的传热过程示意图^[19]

Fig. 1 Schematic diagram of heat transfer in crystal heat conduction^[19]

MINNICH^[20]研究发现, 金属相变储热材料的热传导主要由电子控制, 其导热依靠自由电子与声子

间的相互作用。当金属内原子核外自由电子的移动距离远大于原子间相互作用的距离时, 电子获得较大的能量, 成为主要的热载流子。对于非金属相变储热材料来说, 晶格振动是产生热传导的主要方式, 声子是晶格振动的主要载流子。即使非金属相变材料晶格中存在的少量束缚电子也并不是以支撑热传导的进行^[21]。下面详细介绍声子-声子、电子-声子的相互作用。

1.1 声子-声子的相互作用

晶体中的电子和原子运动时, 晶体的导热性能会发生变化, 而原子在其平衡位置附近的振动即为晶格振动。在晶格振动过程中, 所有原子均以相同的频率振动, 使振动模式表现为波的形式, 为晶格波。由于晶格具有周期性, 考虑 1 个周期内的晶格变化特性即可体现完整晶体的特性。因此, 引入第一布里渊区这一概念^[22], 可代表固体中电子和声子的能级。

声子作为晶格振动中的主要热载流子, 是随机传播的, 具有弹簧振动传热模式。即使在低温下, 晶体中的粒子也会在平衡位置附近振动。相变储热材料的晶格可视为 1 个耦合的质量和弹簧系统, 如图 2a 所示。在热传输过程中, 声子有扩散和散射 2 种传播方式, 两者存在对立关系。因此, 非金属相变储能材料内部不同的声子散射是声子扩散受到阻碍以致热传导效率不高的根本原因, 而声子散射降低热导率的主要原因是产生了界面热阻^[19]。其主要分为 3 种类型: 声子 (P) - 声子散射、声子缺陷散射和声子界面散射, 如图 2b 所示。若声子在无阻碍的情况下随机传输, 则可能会获得理想的热导率。

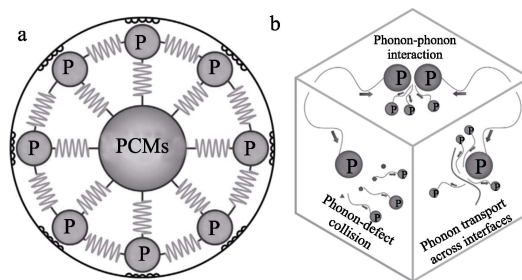
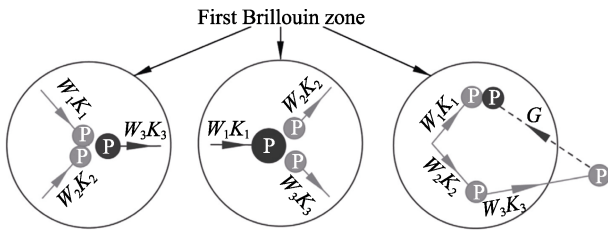


图 2 由晶体原子和抽象声子组成的弹簧振动传热系统示意图 (a) 及声子散射模式 (b) ^[19]

Fig. 2 Schematic diagram of a spring-vibrated heat transfer system consisting of crystal atoms and abstract phonons (a) and phonon scattering modes (b) ^[19]

非金属相变储热材料的导热性能主要取决于有效声子的传输。当热传输导致不同形式波传播时, 大量声子均参与其中, 但其数量并不固定。尤其是晶格波之间最为重要的三声子相互作用, 其变化决定了热导率的表征。三声子散射具有两种不同模式:

即两个声子相互作用形成第三个声子; 将能量模式一分为二^[23]。一般来说, 声子间散射作用主要是由于晶格振动中的声子间碰撞产生的。声子-声子碰撞可分为两种: 正常过程 (N 过程) 和倒逆过程 (U 过程), 均可视为在第一布里渊区内进行。在 N 过程中, 能量和动量均守恒。不同的是, 在 U 过程中能量守恒, 动量并不守恒^[24]。因此, N 过程符合能量守恒和动量守恒定律, 而 U 过程只符合能量守恒定律, 如图 3 所示。其中, 前两个代表 N 过程, 后者代表 U 过程。



K 为波矢量; W 为角频率; G 为倒格晶格矢量

图 3 声子-声子碰撞模式^[19]: N 过程和 U 过程

Fig. 3 Phonon-phonon collision mode^[19]: N and U process

实际上, 热能是通过声子在晶体间的频繁碰撞来传输, 碰撞之间的平均距离称为声子的平均自由程。在相变储热材料中, 控制声子传输的主要因素为声子速度、比热容和平均自由程。因此, 增加声子的平均自由程, 即增加了微胶囊的热导率^[25]。此外, 声子的平均自由程还与温度的变化息息相关。当温度足够低时, 晶格振动会被冻结在基态, 声子难以被激发, 导致其发生碰撞的概率减小, 从而延长了平均自由程。随着温度的升高, 被激发声子的数目增加, 声子之间发生碰撞的概率增加, 平均自由程增加, 因而热导率也相应增加。

1.2 电子-声子的相互作用

金属相变储热材料的导热性能主要取决于电子与声子的相互作用^[26]。晶格振动会导致电子的周期性势能发生变化, 而声子是晶格振动的主要载流子, 因此晶格振动与电子间的相互作用可称作“电子-声子相互作用”。

在金属相变储热材料中, 晶格或声子介导对热导率的影响较小, 电子对热导率的影响较大^[27]。而非金属相变储热材料热传导主要由声子控制, 但电子载流子浓度低, 导致有关电子对声子散射的影响也较小。早期基于线性声子色散等理论和实验可知, 当声子-声子散射强度受到抑制时, 电子-声子相互作用对金属相变材料中热运输的影响会更显著。后期研究人员扩展了电子-声子相互作用的第一性原理计算, 并通过实验证明, 固体中的热导率可通过高浓度电子对声子的散射来得到明显改变^[28]。因此,

在金属材料中, 电子-声子相互作用在确定声子散射速率方面起着重要作用, 从而影响整体热运输。

根据上述对声子-声子相互作用的表述, 晶格热导率 [k_l , W/(m·K)] 可以计算为所有声子模式的热传导之和^[29]:

$$k_l = \frac{1}{3} \sum_{qv} C_{qv} v_{qv}^2 \tau_{qv}, \quad \text{式中, } C_{qv} \text{ 为具有}$$

波矢量 (q) 和带指数 (v) 的声子热容, J/g; v_{qv} 为声子群速度, m/s; τ_{qv} 为声子寿命, s。其中, 声子群速度为振动波包的传播速度。因此, 晶格导热过程近似于声子扩散过程, 这个过程可以看作从声子密度高的区域向低的区域扩散, 形成热传导。声子寿命是由于声子间相互作用、电子-声子相互作用、声子-缺陷相互作用组合而成。因此, 在电子浓度较高的金属材料中, 电子对声子的散射较强, 电子热导率远高于晶格热导率。

电子-声子相互作用可体现为 2 个声子通过 1 个电子连接作用, 并在一定条件下成为电子间相互吸引的势能。简单说, 电子通过吸收或发射声子获得能量与动量, 并在遵循能量和动量守恒定律下与之交换^[30]。电子 (k)-声子 (q) 相互作用有以下 2 种情况, 如图 4 所示: (1) 在正常过程 (N 过程) 中, $k+q$ 处于第一布里渊区, 此时总波矢守恒; (2) 在倒逆过程 (U 过程) 中, $k+q$ 超出第一布里渊区, 此时散射前后电子发生了大角度偏转。其中, U 过程通常在高温时存在, 对金属的高温特性有较大的影响。图中, $\alpha_q C_{k+q}^+ C_k$ 代表湮灭 1 个 k 电子和 1 个声子, 产生 1 个 $(k+q)$ 电子; $\alpha_q C_{k-q}^+ C_k$ 代表湮灭 1 个 k 电子, 产生 1 个 q 声子和 1 个 $(k-q)$ 电子; α 为声子算符; C^+ 和 C_k 为能带电子的产生和消失算符。

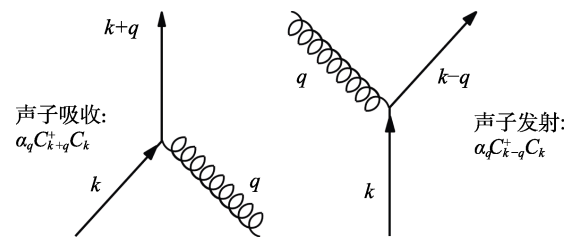


图 4 电子-声子相互作用

Fig. 4 Electron-phonon interaction

2 相变储热微胶囊的改性

传统 MEPCMs 自身壳层的存在直接影响相变材料的导热性能, 因此, 目前大量的研究集中在通过对 MEPCMs 进行改性来改善其导热性能^[31]。对 MEPCMs 的改性主要分为芯材改性和壳材改性。芯材改性, 通常是在芯材中添加改性材料使其成为复合芯材^[32]。壳材改性主要分为 2 种: (1) 使用导热性能更好的复合材料或在壁材中添加纳米粒子以形

成杂化壳层,研究最多的是有机/无机杂化壳^[33]; (2) 在原有外壳的基础上包覆一层或多层性能更好的壳材^[34]。不管是在芯材还是在壳材中添加改性材料,均不可避免地产生界面热阻^[35]。目前,主要是通过

添加零维、一维、二维甚至三维高导热材料,建立不同的热传导路径来降低界面热阻,从而提高 MEPCMs 的热导率。高导热改性材料主要包括碳基材料和纳米粒子,其主要优缺点如表 1 所示。

表 1 高导热改性材料的优缺点
Table 1 Advantages and disadvantages of high thermal conductivity modified materials

类别	材料	导热系数/ [W/(m·K)]	优点	缺点	参考文献
碳基材料	碳纳米管 (CNTs)	3000~6000	高光吸收系数、高导电性、高分子密度、大比表面积、较大分子间作用力	容易团聚、制备工艺复杂、相容性较差	[36]
	石墨烯	5000	大比表面积、化学结构稳定、容易工业化生产	电化学活性弱、易团聚、制备困难、相容性较差	[37]
	氧化石墨烯 (GO)	3000	高导热性、耐高温性、优异的太阳能吸收能力、生产成本低、易于加工	相容较差、分散稳定性较差	[38]
纳米颗粒	金属和金 Cu	401	较大的比表面积和体积比、易于控制、成本较低、具有尺寸效应、表面效应和量子效应等特性	相容性较差、热稳定性和化学稳定性较差	[39]
	Ag	414	较大的比表面积和体积比、较强的界面相互作用均匀性	稳定性较差、经济性较差	[40]
	TiO ₂	8.4	优异的光催化作用和介电性能	容易团聚、相容性较差、分散均匀性较差、成本较高	[41-42]
	Fe ₃ O ₄	6	良好的生物相容性、优越的耐光腐蚀能力和光学性能、较好的结构和化学稳定性		[43-44]
	Al ₂ O ₃	45	热稳定性较好、熔融温度高、抗氧化稳定性好		[42,45]
	金属非氧化物 SiC/疏水性 SiC (H-SiC)	390	较好的光热性能、化学稳定性和耐磨性、低热膨胀系数	容易团聚、相容性较差、分散均匀性较差、成本较高	[46]
	BN	1700	优异的抗氧化性和机械强度、良好的化学惰性、耐高温性		[47]
	Si ₃ N ₄	155	高强度、优异的耐热性和耐磨性		[48]
	ZrC	22	高熔点、高强度、耐腐蚀、良好的储热性能和光热转换能力		[49]

2.1 高导热芯材改性

采用复合型芯材改性是常用的改性方法之一。复合型芯材主要有双组分储能芯材和二元/多元共晶材料。双组分储能芯材是指同一相变材料 (含有不同相对分子质量) 混合在一起,以拓宽其环境温度响应范围。而二元/多元共晶材料是指通过混合 2 种或 2 种以上有机聚合物来制备共晶有机聚合物,其可控制熔融温度和相变焓的大小,具有明显的熔融温度和体积存储密度^[50]。

另一种主要的芯材改性方法是在芯材中添加碳基材料、导电聚合物、金属或非金属纳米粒子等改性材料。其中,碳基材料的添加可更好地提高 MEPCMs 的导热性能^[51]。目前,碳基材料主要包括 CNTs、碳纤维、石墨烯及 GO。其中,使用碳纤维提高 MEPCMs 材料的导热性时,大多将其与 MEPCMs 结合填充到基体中,或支撑有机相变材

料形成复合相变材料,很少有直接将碳纤维添加到芯材或壳材中来制备具有核壳结构的 MEPCMs^[52-54]。将对 CNTs、石墨烯及 GO 对芯材改性进行详细介绍。

2.1.1 CNTs 改性

按碳原子的层数, CNTs 可分为 2 类: 单壁碳纳米管 (SWCNTs) 和多壁碳纳米管 (MWCNTs)。单壁碳纳米管的纵向导热系数为 3500 W/(m·K), 多壁碳纳米管的纵向导热系数为 3000 W/(m·K)。目前, CNTs 提高热导率有 2 种机理: 一种是 CNTs 自组织连续管束形成的随机网络增加了通过管束沿线的有效声子热传输^[55]; 另一种是通过 CNTs 的分子链诱导强晶态网络结构牢牢吸附在相变材料表面^[56]。MENG 等^[57]为了提高 SWCNTs 与 MEPCMs 的相容性, 采用十八烷基异氰酸酯对 SWCNTs 进行接枝, 将得到的材料 (OICNTs) 作为增强剂均匀分散在由

质量分数为 97% 正十八烷 (C18) 和质量分数为 98% 正二十八烷 (C28) 混合的二元核中, 制备原理如图 5a 所示。结果表明, OICNTs 在壳内均匀分布, 部分延伸到壳材中, 使芯材和壳材间形成了有效的导热路径, 大大加快了传热, 从而改善导热性能, 制备的二元核心 MEPCMs (BCMPCMs) 导热率增加了 71.4%。如图 5b 所示, 其中, BCMPCM-00、BCMPCM-01、BCMPCM-02 和 BCMPCM-03 分别代表相变微胶囊制备过程中 OICNTs 添加量为 0、0.2、0.4、0.6 g。CNTs 的引入为 MEPCMs 提供了可调节的工作温度和较强的储热能力。LI 等^[58]以 MWCNTs 接枝硬脂醇 (SA) (CNTs-SA) 为芯材、脲醛树脂

(UF) 为壳材, 合成了 MEPCMs。CNTs-SA 含量 (以芯材质量为基准) 为 4% 的 MEPCMs 的热导率从未改性 MEPCMs 的 0.08 W/(m·K) 提高至 0.14 W/(m·K), 提高了 75%, 如图 5c 所示。这是由于 CNTs-SA 在 MEPCMs 中具有良好的分散性, 可快速转移热量, 从而提高了热导率。

综上所述, 在芯材中, CNTs 的适量添加可使 MEPCMs 具有显著增强的热传导速率, 在储热和温度调节领域具有广阔的应用前景。然而, CNTs 制备工艺复杂且容易团聚, 使其在实际应用中受到较多限制。因此, 未来研究应集中在如何拓宽 CNTs 在 MEPCMs 热传导方面的实际应用范围。

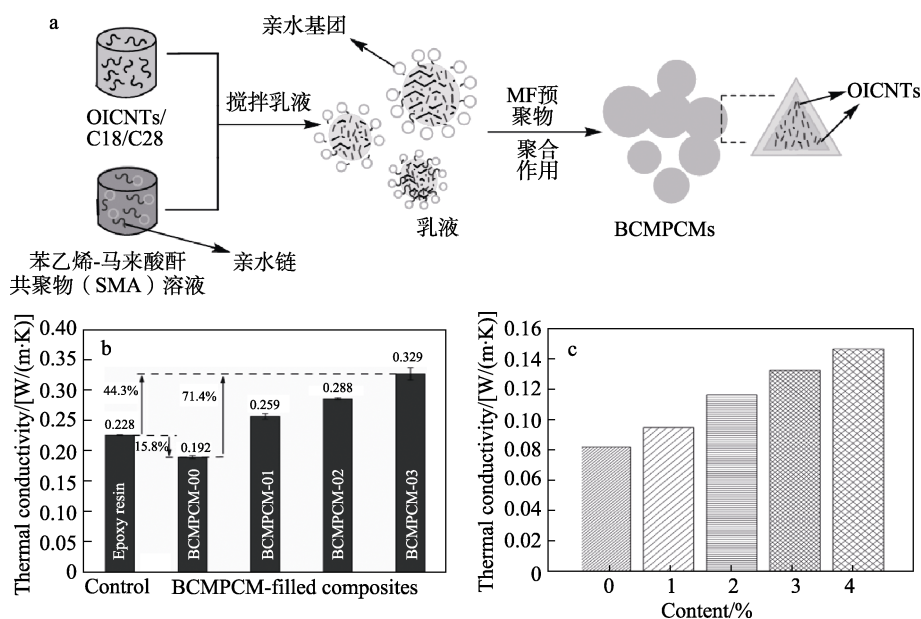


图 5 含 OICNTs 的 MEPCMs 制备过程示意图 (a) 及不同类型 MEPCMs 填充环氧树脂复合材料的热导率 (b)^[57]; 含 CNTs-SA MEPCMs 的热导率 (c)^[58]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation process of MEPCMs containing OICNTs (a) and thermal conductivity of epoxy resin composites filled with different types of MEPCMs (b)^[57]; Thermal conductivity of MEPCMs containing CNTs-SA (c)^[58]

2.1.2 石墨烯及 GO 改性

WEI 等^[59]提出了单层或多层石墨烯面内热导率的模拟模型 (图 6a), 研究发现, 单层石墨烯的热导率高于多层石墨烯, 石墨烯层数的增加会降低多层石墨烯的热导率 (图 6b), 原因在于石墨烯的平面结构降低了其与基体间的界面热阻, 促进基体间的热量交换, 从而提高热导率。此外, 多层石墨烯中相邻层间的约束会阻碍声子的热量运输^[60]。

吴炳洋等^[61]将石墨烯与正十八烷混合制备了复合芯材, 以三聚氰胺脲醛树脂 (MUF) 为壁材制备了 MEPCMs, 其热导率随着石墨烯添加量的增加而增加。当石墨烯添加量达到 0.2 g 时, MEPCMs 的热导率比未改性的提高了 51%, 为 0.092 W/(m·K)。石墨烯优异的传热速率可有效改善相变材料的过冷现象, 从而

提高热导率。ZHAO 等^[62]以石墨烯为 Pickering 乳液稳定剂, 制备了石墨烯与石蜡复合芯材, 然后以三聚氰胺脲醛树脂 (MF) 为壳材制备了 MEPCMs, 固定核壳质量比为 3:1, 由石墨烯 (Gr) 质量浓度为 0、1、2、3 g/L 制备的相变微胶囊分别为 microPCMs-0Gr、microPCMs-1Gr、microPCMs-2Gr、microPCMs-3Gr, 其具有明显的核壳结构, 微观形貌见图 7a。研究发现, 当石墨烯质量浓度为 2 g/L 时, MEPCMs 的热导率最高, 为 0.621 W/(m·K), 如图 7b 所示, 这是由于该质量浓度下的石墨烯在 MEPCMs 中分布最均匀, 使热量能通过其改善的有效热传导路径进行传输。同时, 不同的核壳质量比也会直接影响 MEPCMs 的热导率, 如图 7c 所示, 其中, microPCMs-3/1、microPCMs-4/1、microPCMs-6/1、microPCMs-10/1

分别为在该质量浓度下,由核壳质量比为 3:1、4:1、6:1、10:1 制备的相变微胶囊, microPCMs-4/1 的热导率最高,为 0.707 W/(m·K)。其原因是核壳质量比为 4:1 的 MEPCMs 中 MF 聚合物外壳较为完整,可以构成有效的传热路径,而当 MF 预聚物壳

层较弱时,构成不完整的传热路径,大大降低了热导率。目前,利用石墨烯 Pickering 乳液制备 MEPCMs 的制备原理及导热机理还需进一步探究,石墨烯改性 MEPCMs 具有较好的热导率和潜热性能,在热能存储管理方面具有重要的应用前景。

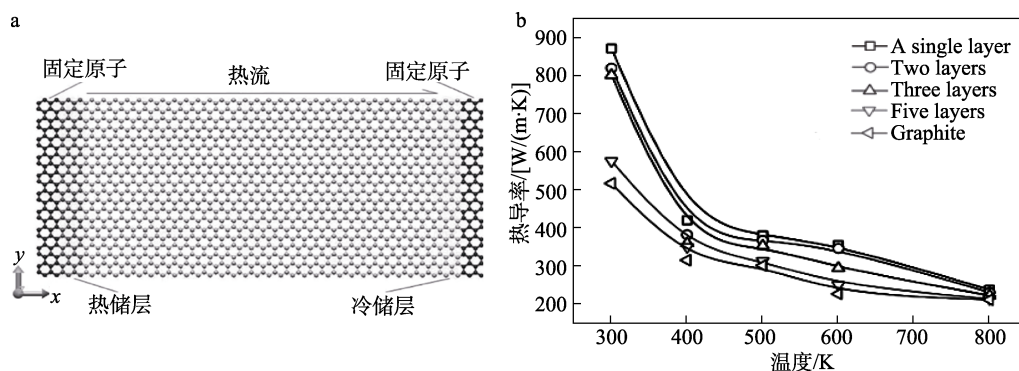


图 6 单层或多层石墨烯面内热导率的模拟模型 (a)、不同层数石墨烯的热导率随温度的变化 (b) [59]

Fig. 6 Simulation model of in-plane thermal conductivity of single or multilayer graphene (a) and change of thermal conductivity of graphene with different layers with temperature (b) [59]

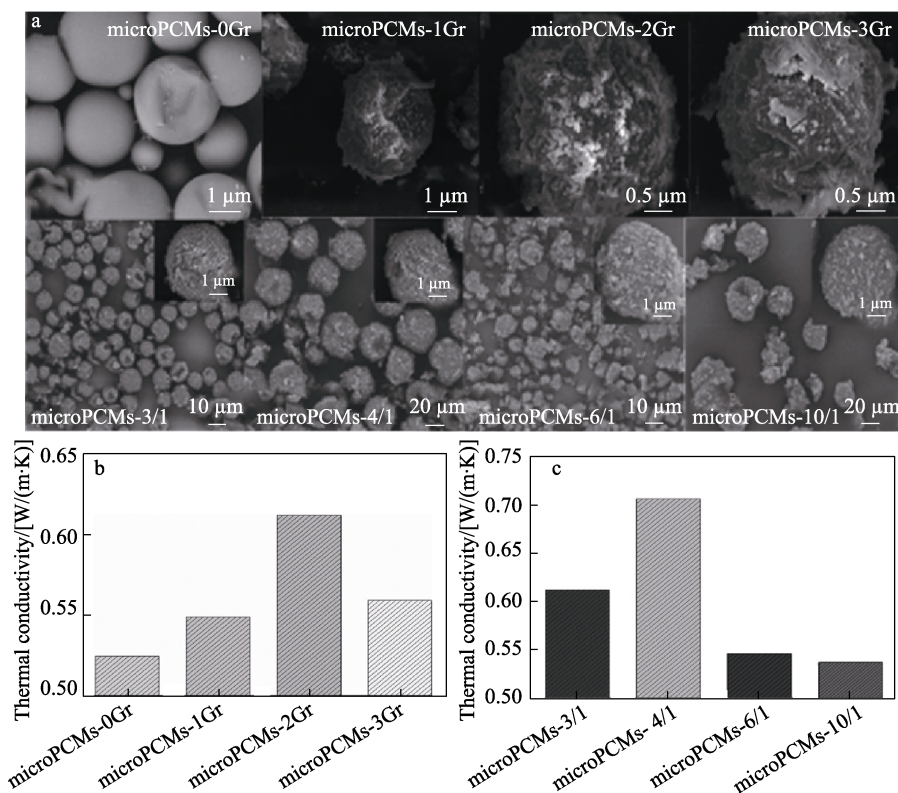


图 7 MEPCMs 的 SEM 图 (a)、不同石墨烯质量浓度 MEPCMs 的热导率 (b) 和不同核壳比 MEPCMs 的热导率 (c) [62]

Fig. 7 SEM images of MEPCMs (a), thermal conductivity of MEPCMs with different graphene mass concentration (b) and thermal conductivity of MEPCMs with different core-to-shell ratios (c) [62]

GO 具有的大量含氧基团使其更容易与小分子或聚合物结合,可作为高导热改性材料[63]。CHEN 等[64]以十八胺 (ODA) 接枝 GO (GO-ODA) 与正十八烷的混合物为芯材、MF 为壳材,制备了形状规则的 MEPCMs,其制备原理如图 8a 所示。研究发现,GO-ODA 含量 (以正十八烷质量为基准,下同) 为

0.5%制备的 MEPCMs (MEPCM-05) 的热导率从未添加 GO-ODA (MEPCM-00) 的 0.19 W/(m·K) 增至 0.26 W/(m·K),提高了 36.84% (图 8b), GO-ODA 的加入可有效加速声子热传递间的速率,从而极大地提高了热响应能力。但利用高导热无机材料改性 MEPCMs 的芯材或壳材时,如何保证两者间良好的相

容性以及无机改性材料如何稳定地分散在芯材内, 均具有一定的挑战。LIU 等^[65]采用 GO、CNTs 和杂化填充材料 (GO-CNTs) 对十二醇芯材进行改性, 研究不同改性材料对 MEPCMs 热导率的影响。不同质量比的 GO 和 CNTs 对 MEPCMs 热导率产生的影响如图 8c 所示。其中, 当 GO 和 CNTs 的质量比为 3:1 时, MEPCMs 热导率最大。3 种改性 MEPCMs 的热导率的提高程度不同 (图 8d)。未添加改性材料的微胶囊热

导率为 $0.1296 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 在 GO 添加质量分数为 0.6% 的条件下, MEPCMs 的热导率提高至 $0.2790 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。对比发现, 使用杂化填充材料改性的 MEPCMs 具有更好的热导率, 为 $0.3821 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比未添加改性材料的 MEPCMs 提高了 195%。上述表明, GO-CNTs 杂化改性材料在热性能上均优于相应的 CNTs 或石墨烯, 未来将 GO-CNTs 杂化改性材料应用于 MEPCMs 中的强化传热机理仍需深入研究。

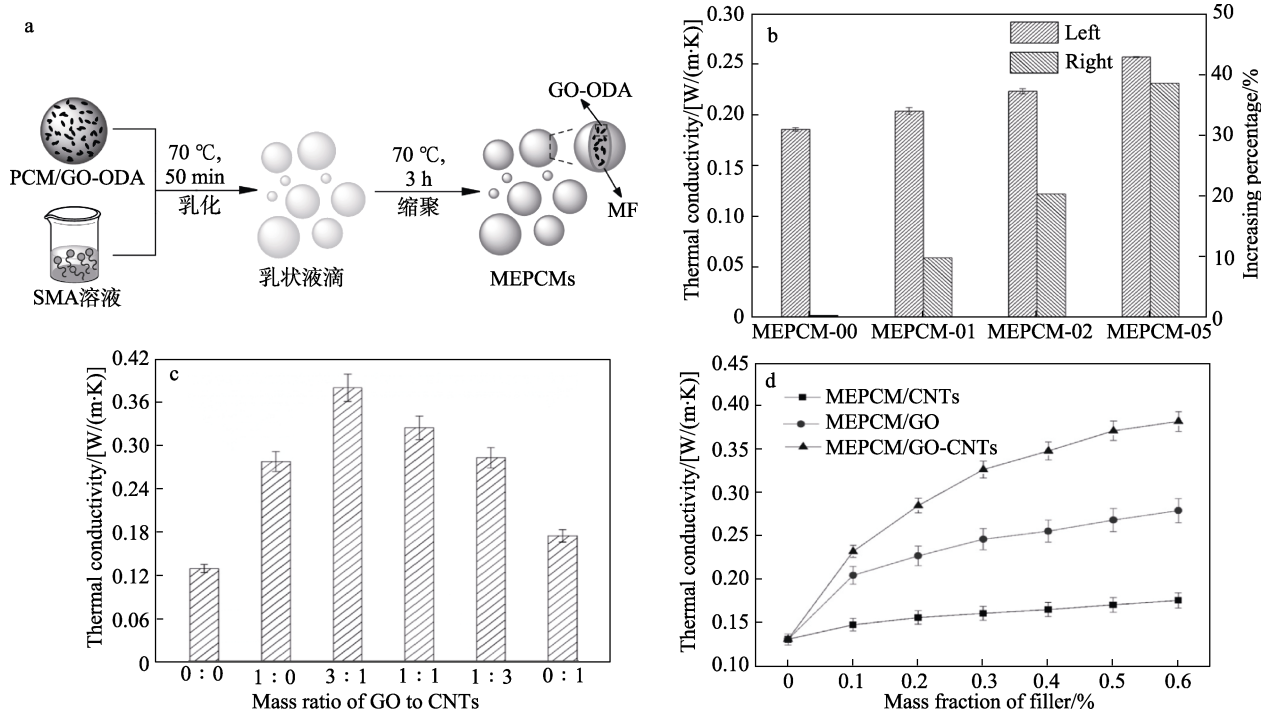


图 8 MEPCMs 的制备过程示意图 (a) 及其热导率 (b)^[64]; 由不同 GO 和 CNTs 质量比制备的 MEPCMs 的热导率 (c) 及填料质量分数对不同 MEPCMs 热导率的影响 (d)^[65]

Fig. 8 Schematic diagram of preparation process (a) and thermal conductivity (b) of MEPCMs^[64]; Thermal conductivity of MEPCMs prepared with different mass ratios of GO to CNTs (c) and effect of filler mass fraction on thermal conductivity of different MEPCMs (d)^[65]

综上所述, 对 MEPCMs 芯材进行改性, 最常用的高导热无机材料是碳基材料^[66]。在芯材中添加碳基材料或者调节不同相变材料的质量比来调节相变温度, 从而显著提高了 MEPCMs 的导热率, 可有效满足更宽温度范围内的热调节需求。但碳基材料与大多数有机芯材的相容性较差, 在相变过程中, 芯材的黏度降低导致高导热无机材料在重力作用下沉降, 分散均匀性差, 且芯材在相变过程中容易产生过冷现象, 降低相变热焓。因此, 为了抑制芯材的过冷现象并达到增强导热性能的最佳效果, 需解决碳基材料在 MEPCMs 内分散时的稳定性和均匀性问题。这是未来探讨高导热改性材料对 MEPCMs 芯材产生的影响时需要深入研究的课题。

2.2 高导热壳材改性

MEPCMs 的壳材改性是指壳材形成杂化单层或

多层壳, MEPCMs 制备过程中在壁材中添加改性材料并形成均匀分布。目前, 壳材改性材料可分为有机和无机两方面。常见的有机改性材料主要有壳聚糖^[67]、苯乙烯 (St)^[68]、聚多巴胺 (PDA)^[69]、明胶^[70]和纤维素纳米晶体^[71]等; 无机改性材料主要是石墨烯及 GO^[37]、纳米粒子等。由于有机改性材料的导热性不如无机改性材料, 且在 MEPCMs 的壳层嵌入或覆盖导热系数较低的有机改性材料会影响传热效果, 为了更好增强 MEPCMs 的导热性能, 大多研究选择了导热系数较高的无机改性材料。

MEPCMs 高导热壳材的无机改性材料主要有两大类, 分别是石墨烯及 GO 和纳米粒子。其中, 纳米粒子又可分为金属和金属氧化物、金属非氧化物材料。

2.2.1 石墨烯及 GO 改性

石墨烯作为高导热壳材改性材料之一, 受到越

来越多的关注。SU 等^[72]以石蜡为芯材、石墨烯为改性剂、甲醇改性三聚脲甲醛 (MMF) 为壳材, 制备了 MEPCMs, 其制备过程示意图见图 9a。这种石墨烯/有机杂化结构主要是通过静电力作用促进长链分子接枝形成的, 石墨烯的存在降低了有机聚合物进行热输送时的界面热阻。研究发现, MEPCMs 的热导率随着石墨烯含量 (以壳材质量为基准) 的增加而增加, 当石墨烯含量从 0 增至 6% 时, 热导率从 0.0005 W/(m·K) 显著增至 6.9060 W/(m·K)。此外, 当石墨烯含量从 6% 增至 10% 时, MEPCMs 热导率没有大幅增加, 这是因为, 石墨烯/有机杂化微观结构趋于饱和。ZHU 等^[73]将烷氧基硅烷的界面水解缩聚反应与石墨烯在微乳液体系中的自组装相结合, 制备了具有 SiO₂/石墨烯复合壳层的纳米 MEPCMs (NePCMs) (图 9b)。当石墨烯含量 (以正十八烷质量为基准) 从 0 增至 2.5% 时, NePCMs 热导率从

0.6416 W/(m·K) 迅速升至 1.4941 W/(m·K) (图 9c), 但随着石墨烯含量的进一步增加, 热导率出现明显降低。这是因为, 石墨烯含量较高时, 大量 MEPCMs 间的界面热阻较高, 影响传热速率。LIU 等^[74]将石墨烯和 TiO₂ 壳相结合, 采用光催化技术制备了正二十烷@TiO₂/石墨烯 MEPCMs。石墨烯通过氢键连接到 MEPCMs 表面上, 有效改善了 MEPCMs 的热导率, 当石墨烯含量 (以正二十烷质量为基准) 增至 5% 时, 改性 MEPCMs 的热导率提高到 0.98 W/(m·K)。与正二十烷@TiO₂ MEPCMs 的热导率 0.64 W/(m·K) 相比, 增加了 53%。综上, 在壳层中嵌入或覆盖石墨烯, 可以有效改善 MEPCMs 的导热性能, 但也会在一定程度上对改性 MEPCMs 的微观形貌产生影响。因此, 有必要研究有机聚合物与石墨烯壳的相互作用, 从微观层面进一步揭示石墨烯对 MEPCMs 热导率的影响机制。

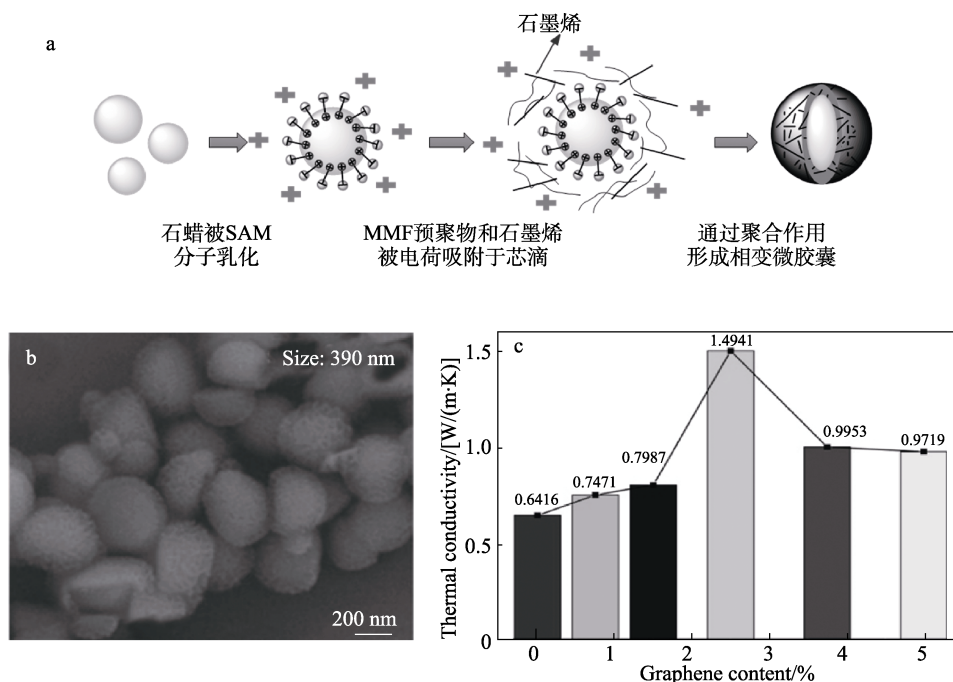


图 9 MEPCMs 的制备过程示意图 (a)^[72]; NePCMs 的 SEM 图 (b) 及不同石墨烯含量 NePCMs 的热导率 (c)^[73]

Fig. 9 Schematic diagram of preparation process of MEPCMs (a)^[72]; SEM image (b) and thermal conductivity (c) of NePCMs with different graphene content (c)^[73]

GO 在结构上与石墨烯类似, 表面含有的环氧、羰基、羟基等多个含氧官能团能为 GO 与 MEPCMs 之间提供更好的兼容性, 因此, GO 可作为表面活性剂或 Pickering 稳定剂, 并减少界面之间的能量以增强热传导^[75]。WANG 等^[76]采用原位聚合法, 制备了以癸酸为芯材、GO 改性 UF 为壳材的 MEPCMs (MEPCMs-xGO), 其中, x 代表 GO 含量 (以 GO 分散液中蒸馏水质量为基准)。当温度一定时, 随着 GO 含量的增加, MEPCMs 的热导率明显增加, MEPCMs-0.9%GO 在 20、30 和 40 °C 时的热导率分别

比 MEPCMs 提高了 75.1%、64.2% 和 73.6%, 最高可达 0.125 W/(m·K)。这是由于 GO 可以均匀稳定地嵌入在 UF 中, 并在 UF 的表面和内部形成传热通道, 从而提高 MEPCMs 的导热性能。CHEN 等^[77]使用 GO 改性 MF 壳, MEPCM 热导率随着 GO 质量分数的增加而增加。当 GO 质量分数从 0 增至 2% 时, 热导率从 0.1157 W/(m·K) 增至 0.1897 W/(m·K), 增加了 63.96%, 而当 GO 质量分数从 2% 增至 4% 时, GO-MEPCMs 的热导率仅增加了 2.34%。这是由于当 GO 的质量分数较少时, GO 表面的含氧官能团在

MF 预聚物中具有良好的分散性, 并且 GO 片构建的网络结构趋于完整, 提升传热速率。而当 GO 质量分数增至 4% 时, 网络结构变得饱和, 热导率增加减缓。GO 不仅与有机聚合物外壳的相容性很好, 同时也可用于无机壳材的改性。JI 等^[78]通过 GO 纳米片改性 TiO_2 壳材, 制备了 GO/TiO_2 @石蜡 MEPCMs。研究发现, 当 GO 质量分数从 1% 增加到 3%, 改性 MEPCMs 的热导率由 $0.195 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到 $0.297 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比纯石蜡增加了 104.83%, 比未改性的 MEPCMs 增加 52.30%, 这是因为, GO 和 TiO_2 壳均具有较强的导热性, 使 MEPCMs 的热导率得到显著增加。

上述研究表明, GO 通过含氧官能团与壳材在 MEPCMs 表面进行自组装来制备 MEPCMs。这些改性方法为 GO 在储能 MEPCMs 材料改性领域的应用提供了新思路, 对 GO 解决相变芯材的热导率低等问题具有重要意义。

2.2.2 纳米粒子 (NPs) 改性

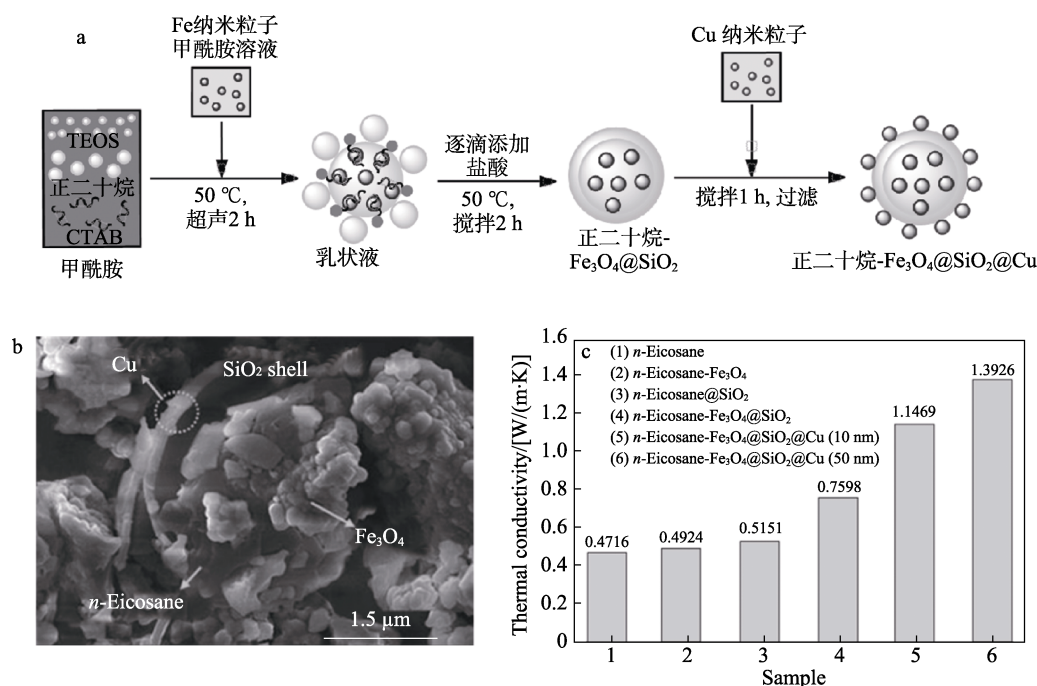
在微尺度层面, 纳米粒子均匀分散在相变材料中, 能形成有效的导热链, 增强传热, 并在一定程度上增加声子的平均自由程。因此, 利用纳米粒子对壳材进行改性有助于提高 MEPCMs 导热性能^[39]。

2.2.2.1 金属和金属氧化物改性

在壳材中添加金属和金属氧化物纳米粒子, 可有效改善 MEPCMs 导热性能, 其机理主要是增强电子-声子相互作用。当金属纳米粒子与聚合物基体结

合时, 其中一层聚合物层被相同厚度的金属替代。因此, 对于一维金属聚合物复合材料来说, 金属中间层需要同时考虑电子和声子作用, 当电子声子耦合较强时, 材料的热导率可有效提高到金属热导率值附近^[79]。目前, 金属和金属氧化物纳米粒子主要包括纳米 Cu、纳米 Ag、纳米 Al_2O_3 、纳米 TiO_2 、纳米 Fe_3O_4 等。

Cu 的导热系数 $[401 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 远高于石蜡 $[0.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$, 已广泛应用在 MEPCMs 的壳材改性中, 实现高效传热。DO 等^[80]将纳米 Cu 沉积在 MEPCMs 的 SiO_2 外壁上, 其制备过程见图 10a, 微观形貌见图 10b。添加 2 种不同尺寸的纳米 Cu 后, MEPCMs 热导率大幅度上升, 如图 10c 所示。正二十烷- Fe_3O_4 @ SiO_2 @Cu (50 nm) 的热导率为 $1.3926 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 高于正二十烷- Fe_3O_4 @ SiO_2 @Cu (10 nm) $[1.1469 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$, 表明尺寸更大的纳米 Cu 的添加更有利于提高 MEPCMs 的导热性。MEPCMs 的导热性能和储热能力在一定程度上受纳米 Cu 尺寸及其在壳材上的均匀性影响。除了纳米 Cu, 将纳米 Ag 添加到 MEPCMs 壳材中, 也可有效提高导热性能。SARIER 等^[81]通过纳米 Ag (Ag) 改性聚脲壳材, 制备正十六烷 (A) 相变微胶囊。研究发现, 相变微胶囊 A-Ag-4 (以 Ag 的物质的量为基准, $n(\text{Ag})=104 \text{ mmol}$) 的热导率为 $0.1231 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比未改性 MEPCMs $[0.0557 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 提高了 121%。结果表明, 纳米 Ag 的添加能有效提升 MEPCMs 的储热能力和导热性能。



TEOS 为正硅酸乙酯; CTAB 为十六烷基三甲基溴化铵

图 10 正二十烷- Fe_3O_4 @ SiO_2 @Cu MEPCMs 的合成示意图 (a)、SEM 图 (b) 及热导率 (c)^[80]

Fig. 10 Schematic diagram (a), SEM image (b) and thermal conductivity (c) of *n*-eicosane- Fe_3O_4 @ SiO_2 @Cu MEPCMs^[80]

在金属氧化物纳米粒子改性方面, LIU 等^[44]将纳米 Fe_3O_4 引入到 MEPCMs 的 CaCO_3 壳层中, 形成复合材料外壳, $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ @正二十二烷 MEPCMs 制备过程示意图如图 11a 所示。在不同的表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 添加量下, MEPCMs 的热导率均得到了提高, 均 $>0.795 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 如图 11b 所示, 图中, SDS-0.1、SDS-0.3、SDS-0.5、SDS-0.7、SDS-0.9 分别代表相变微胶囊制备过程中 SDS 的添加量为 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 g。由此可见, 在 MEPCMs 的合成过程中, 无机纳米粒子可以为乳液体系提供强大的固体稳定效果, 使制备的 MEPCMs 获得更好的导热路径。WEI 等^[82]使用不同质量分数的纳米 Al_2O_3 改性 MF 壳层, 制备了 MEPCMs。结果表明, 纳米 Al_2O_3 均匀地分布在壳材中, 使 MEPCMs 的内外层形成了连通的导热网络, 有效增强了 MEPCMs 的导热性能。当核壳质量比为 70 : 30 时, MEPCMs 的热导率与纳米 Al_2O_3 的质量分数

基本上呈线性关系。当纳米 Al_2O_3 质量分数为 8% 时, MEPCMs 的热导率达到最大, 为 $0.5977 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。ZHOU 等^[83]为了避免传统乳液聚合的乳液稳定性差和环境污染等缺陷, 采用无表面活性剂乳液聚合法将纳米 TiO_2 添加到聚丙烯酸酯壳层中。随着纳米 TiO_2 质量分数的增加, MEPCMs 的热导率显著增加。当纳米 TiO_2 质量分数 $<0.2\%$ 时, 热导率从 $0.0549 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 快速增至 $0.0811 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 而当纳米 TiO_2 质量分数 $>0.2\%$ 时, 热导率小幅增加, 如图 11c 所示。对比发现, 当纳米 TiO_2 质量分数从 0 增至 0.1% 时, MEPCMs 的热导率增加了 63.36%, 当纳米 TiO_2 质量分数从 0.1% 增至 0.2% 时, MEPCMs 的热导率增加了 47.72%。原因在于, 纳米 TiO_2 的引入构建了导热网络, 降低了界面热阻, 从而提高了 MEPCMs 的传热速率; 而当纳米 TiO_2 质量分数偏多时, 形成的导热网络趋于饱和, 导致热导率的增加速率降低。

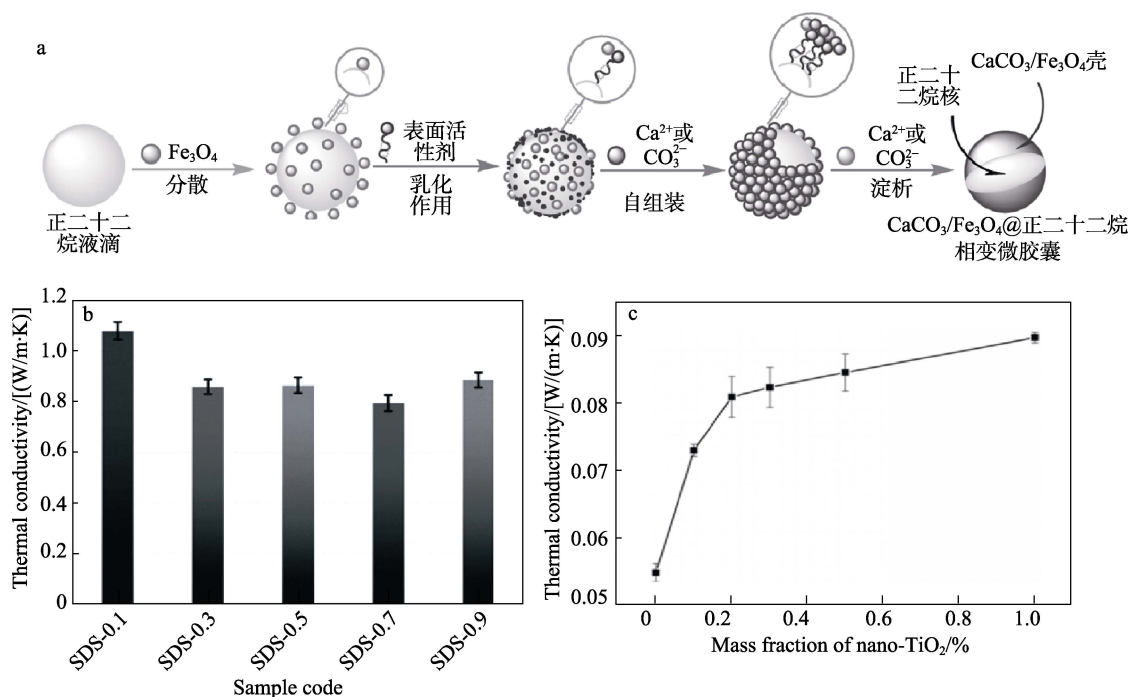


图 11 $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ @正二十二烷 MEPCMs 的制备过程示意图 (a) 及不同 SDS 添加量的 MEPCMs 热导率 (b)^[44]; 不同纳米 TiO_2 质量分数 MEPCMs 的热导率 (c)^[83]

Fig. 11 Schematic diagram of $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ @n-docosane MEPCMs (a) and thermal conductivity (b) of MEPCMs with different SDS addition amount^[44]; Thermal conductivity of MEPCMs with different nano- TiO_2 mass fractions (c)^[83]

综上, 金属氧化物纳米粒子改性的 MEPCMs 具有良好的相变行为、高导热性和良好的稳定性等, 在热储能和智能热调节织物等方面具有广阔的应用前景。

2.2.2.2 金属非氧化物改性

非氧化物纳米材料则主要包括纳米 SiC/H-SiC、纳米 Si_3N_4 、纳米 BN、纳米 ZrC 等。其中,

WANG 等^[84]将纳米 SiC 嵌入到聚三聚氰胺甲醛 (PMF) 壳中, 用于包覆正十八烷, 制备了 MEPCMs。与未改性 MEPCMs 相比, 纳米 SiC 添加量 (以纳米 SiC 分散液中蒸馏水质量为基准, 下同) 为 3% MEPCMs 的热导率仅提高了 13.81%, 添加含量为 5% 和 7% 纳米 SiC 的 MEPCMs 的热导率分别提高了 41.36% 和 60.34%。这是因为, 纳米 SiC 数量的

增加有助于形成更完整的导热网络, 增加了声子平均自由程, 从而提高了热导率。然而, 由于纳米 SiC 与聚合物壳材的相容性较差, 当纳米 SiC 的质量分数逐渐增加时, 嵌入在杂化壳中的纳米 SiC 会部分从 MEPCMs 表面脱离。为了解决这一问题, ZHANG 等^[85]通过硅烷偶联剂对 SiC 纳米粒子进行疏水改性, 得到了 H-SiC, 并利用其改性的 MF 为壳材、石蜡为芯材, 制备了 MEPCMs。未改性 MEPCMs 的热导率仅为 $0.1116 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 而当 H-SiC 质量分数为 3% 时, H-SiC 改性 MEPCMs 的热导率为 $0.1718 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 增加了 53.94%。原因在于, H-SiC 纳米粒子均匀分散在 MF 中, 形成电子-声子间的导热网络, 增强了晶格振动, 从而提高了 MEPCMs 的热导率。

此外, 纳米 BN、纳米 Si_3N_4 、纳米 ZrC 等无机纳米粒子也具有高热性能, 可作为 MEPCMs 导热增强的改性材料。XIA 等^[86]对 BN 纳米粒子进行碱处理制备了改性氮化硼 (h-BN), 通过其表面亲水性官能团的自组装, BN 纳米粒子均匀地分散在 MF 壳材中。与未改性 MEPCMs 的热导率 $0.084 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 相比, 添加 0.5 g BN 纳米粒子的 MEPCMs 的热导率达到 $0.110 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 增加了 30.95%, 如图 12a 所示。BN 纳米粒子质量分数的增加增强了 MEPCMs 的导热性, 提高了热响应速率。这是因为, 均匀分散的 BN 纳米粒子在 MF 中形成了更好的导热网络。

因此, 制备的 MEPCMs 在储热、热调节、余热回收和处理等方面具有应用潜力。SUN 等^[87]利用 BN 纳米粒子与 TiO_2 共同改性聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 制成杂化壳, 封装石蜡制备了 MEPCMs。与纯石蜡相比, 添加 0.6 g BN 纳米粒子的 MEPCMs 的热导率增加了 73.2%, 添加 1.2 g BN 纳米粒子的 MEPCMs 的热导率增加了 117.0%。此外, 由于纳米 Si_3N_4 在使用时容易相互附着, SUN 等^[48]将纳米 Si_3N_4 通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 方法与两亲性聚合物链共价官能化, 形成改性纳米 Si_3N_4 , 将其用作 Pickering 稳定剂, 同时改性 PMMA 壳层制备了石蜡 MEPCMs。结果表明, 改性 MEPCMs 的热导率与纳米 Si_3N_4 含量近似成线性相关。改性 MEPCMs 的热导率达到了 $0.37 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 比未改性 MEPCMs 的 $0.22 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 提高了 68.18%。为了解决聚合时乳液稳定性差等问题, ZHANG 等^[49]将处理过的 ZrC 纳米粒子加入到 MEPCMs 壳层中, 以石蜡为芯材, 制备了 ZrC 改性 MEPCMs, 其微观形貌见图 12b。结果发现, MEPCMs 的热导率随着改性 ZrC 纳米粒子质量分数的增加而提高 (图 12c)。当 ZrC 纳米粒子的质量分数从 1% 增至 4% 时, MEPCMs 的热导率逐渐增至 $0.4962 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 比未改性 MEPCMs [$0.1526 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$] 提高了 225.16%, 这是由于在 MEPCMs 的外壳中形成了更完整的导热网络。

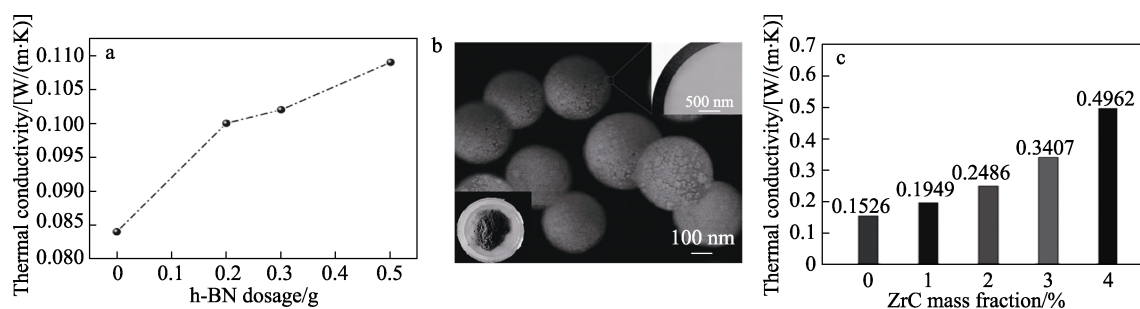


图 12 不同纳米 h-BN 用量 MEPCMs 的热导率 (a)^[86]; 含纳米 ZrC MEPCMs 的 SEM 图 (b)^[49] 及不同纳米 ZrC 质量分数 MEPCMs 的热导率 (c)^[49]

Fig. 12 Thermal conductivity of MEPCMs with different dosage of nano h-BN (a)^[86]; SEM image of MEPCMs containing nano ZrC (b) and thermal conductivity of MEPCMs with different nano ZrC mass fractions (c)^[49]

因此, 还可以探索研究更便宜、更容易获得的改性材料与石蜡 MEPCMs 结合, 增强其导热性能, 从而促进石蜡 MEPCMs 及其复合材料在热能存储和太阳能热利用系统中的应用。

基于上述结果, 金属纳米粒子、CNTs、石墨烯等碳基材料具有高热性、大比表面积和低密度等特性, 是良好的高热无机改性材料。不论是在 MEPCMs 壳层嵌入高热改性材料后形成复合壳, 还是在 MEPCMs 壳层表面覆盖高热改性材料形

成多层壳, 均能有效提高 MEPCMs 的热导率和传热性能。这主要是由于高热改性材料为 MEPCMs 的壳层提供了更完整的导热网络, 提高了传热速率。对 MEPCMs 壳材进行改性, 既提高了导热性, 保留了潜热的储存和释放性能, 又拓宽了其应用范围。因此, 通过在 MEPCMs 外壳中使用导热增强剂来提高其导热性, 是解决现代实际应用限制的有效途径。但对壳材进行改性时, 存在与对芯材改性时类似的问题, 即在聚合过程中, 含有高热无机改性材料

的乳液稳定性差,这仍是未来需要深入研究的课题。

3 改性 MEPCMs 的应用

3.1 在调温纺织中的应用

近年来,MEPCMs 材料在纺织工业中应用的主要工艺是将 MEPCMs 材料嵌入到纤维中或涂覆在织物表面以增加其储热能力,开发出具有自调温性能的纤维或织物。在特定的温度区间内,与参照织物/纤维相比,MEPCMs 织物的储热能力提高了 2.5~4.5 倍^[88]。用这种纤维或织物做出的功能性服装可以调节服装与周围环境的温度,减少皮肤温度的差异,使服装更加舒适。例如:MEPCMs 用于抵御极端寒冷天气的户外服装(如雪衣、裤子、靴子和手套),以提供额外的抵御极端寒冷天气的保护^[89]。

为了研究在特定寒冷天气和身体活动条件下保温织物的动态热调节功能,SARIER 等^[90]将含有不同类型的相变材料,如正十六烷、正十八烷和正二十烷等组合成芯材不同的 MEPCMs,模拟了添加 MEPCMs 的双层织物系统在特定环境条件下对人体热舒适的保温隔热能力和对环境温度变化的缓冲作用。可以看出,此织物系统同时具有放热和吸热功能,即当环境由暖变冷时,外层织物层可充当环境热量的收集器,内层可在接近皮肤温度的范围内释放适当的热量发挥保温作用。此外,MEPCMs 涂层还能提高织物的热导率,以改善其散热性能。AYSE 等^[91]以石墨烯修饰的三聚氰胺甲醛壳层为导热增强剂,将合成的正十六烷 MEPCMs 包覆在聚酯织物上。结果表明,添加质量分数为 0.1% 的石墨烯后,MEPCMs 包覆聚酯织物的热导率达到 0.1014 W/(m·K),与未涂覆织物的 0.0774 W/(m·K)相比,提高了 31%。MEPCMs 包覆聚酯织物的热导率升高,其散热速率也相应升高,可有效改善织物的热调节能力。VIRGINIJA 等^[92]以未改性 MEPCMs 和 MWCNTs 改性 MEPCMs 涂覆在织物表面进行对比研究。MWCNTs 改性 MEPCMs 织物的热导率达到 0.048 W/(m·K),比未改性 MEPCMs 织物 [0.043 W/(m·K)] 提高了约 12%。此外,含有 MWCNTs 改性 MEPCMs 的织物样品升温、降温均更快,但两织物样品的热行为几乎没有区别。这证实,含用高导热改性材料的 MEPCMs 能有效提高纺织品的传热速率,从而确保纺织品对环境温度的快速热响应。

3.2 在浆料中的应用

MEPCMs 浆料^[93]主要是由 MEPCMs 在适量表面活性剂的作用下分散到载流体中形成的,其既可作为传热流体 (HTFs),也可作为储热介质 (TSM)。由于 MEPCMs 的潜热和显热与液体的显热相结合,MEPCMs 浆料具有较高的储热能力、较高的传热速

率和较强的换热能力。因此,MEPCMs 浆料具有多种潜在的应用,如冷却储存、太阳能集热器和微通道热交换器等。

XU 等^[94]将 CNTs 改性石蜡 MEPCMs 分散在水中,形成一种浆料,其热导率、比热容及光热转换效率均优于未改性 MEPCMs 浆液。当温度从 30 °C 升至 80 °C 时,未改性 MEPCMs 浆料的热导率从 0.622 W/(m·K)增至 0.677 W/(m·K),CNTs 改性 MEPCMs 浆料的热导率从 0.632 W/(m·K)增至 0.688 W/(m·K)。CNTs 的加入使改性 MEPCMs 浆料在吸收相同的热量时比未改性 MEPCMs 料浆需要更短的时间,有效提高了改性 MEPCMs 浆料的导热性能和蓄热能力。MA 等^[95]将 TiO₂/GO 为外壳的石蜡 MEPCMs 分散到水中形成浆料,进一步提高了浆料的热导率。从 30 °C 升温至 80 °C 时,添加质量分数为 3% TiO₂ 的 MEPCMs 浆料的热导率从 0.633 W/(m·K)增至 0.691 W/(m·K)。在相同的温度范围内,添加质量分数为 3% TiO₂/GO 的 MEPCMs 浆料的热导率从 0.642 W/(m·K)增至 0.701 W/(m·K)。在相同的温度下,改性 MEPCMs 浆料的热导率比未改性 MEPCMs 浆料的热导率提高了约 1.4%,表明 GO 改性 MEPCMs 浆料具有优异的导热性能和较高的蓄热能力,是直接吸收式太阳能集热器最有潜力的传热流体之一。LIU 等^[96]用石墨纳米粒子改性三聚氰胺甲醛树脂为外壳,以石蜡为核的 MEPCMs 分散到离子液体中,形成一种新型的潜在功能热流体 (LFTF)。在相同条件下,石墨纳米粒子改性 MEPCMs 分散浆料的热导率为 0.201 W/(m·K),大于未改性 MEPCMs 的分散浆料的热导率 0.195 W/(m·K)。表明 LFTF 具有较强的导热性和较高的光热性能,在太阳能热利用系统中作为中温传热流体具有很大的应用潜力。综上,MEPCMs 浆料具有较好的导热性能和蓄热能力,作为传热流体或储热介质,在实际应用方面对能源消耗和相关的碳排放具有积极的影响。

3.3 在建筑中的应用

在建筑中使用相变材料可以满足人们对热舒适性的要求,从而节约建筑能源。(1)在建筑材料中使用相变材料存在一些问题:首先,相变材料可能与建筑结构之间的相互吸附作用改变了建筑材料的性能;(2)相变材料的泄漏会降低建筑结构的使用寿命;(3)相变材料在固体状态下传热系数较差^[97]。为了克服上述问题,将 MEPCMs 材料通过填充等物理方法应用于传统建筑材料中。该方法不仅可以减少室内温度和室外温度间的换热波动,还能减少住宅和商业建筑部门的电力需求。

如今,MEPCMs 已经以许多创新的方式嵌入到石膏墙板、水泥板、泡沫和混凝土等材料中制备了

具有储能储热功能的节能建筑材料。LIU 等^[98]以脂肪醇/脂肪酸为复合芯材、壳聚糖(CS)为壳材,通过多重乳化交联法制备了MEPCMs,将其加入到石膏墙板中。当石膏墙体中含有质量分数为2.5%的MEPCMs时,比未含有改性MEPCMs的屋内温度高出2.5℃,这充分说明含有改性MEPCMs的石膏墙板的保温性能更好,在建筑保温方面具有较好的应用前景。与芯材改性MEPCMs相比,壳材改性MEPCMs在建筑领域的应用更多。CHEN 等^[99]将石膏板与羧甲基纤维素(CMC)改性CS壳材的石蜡MEPCMs相结合,制备了具有优异热调节性能的石膏模型。当升温35 min后,含有改性MEPCMs的石膏模型内部最高温度仅为63℃,而未含有改性MEPCMs的石膏模型内部最高温度达到了76℃。在降温阶段,含有改性MEPCMs的石膏模型的冷却速率也是最缓慢的。上述结果表明,添加改性MEPCMs后,石膏模型具有更好的控温效果。此项研究不仅进一步拓展了改性MEPCMs复合材料在建筑节能方面的应用潜力,也为开发更高热性能的节能石膏板提供了一定的理论基础。

此外,将碳基材料改性MEPCMs添加到传统建筑材料中,可提高建筑材料的日间蓄热量和夜间放热量,从而有效降低建筑能耗。XU 等^[100]将石墨改性SiO₂壳层的二十烷/十八烷(E/O)MEPCMs与石膏板直接混合,进一步提高了石膏板的导热性能。在升温过程中,含有改性MEPCMs的石膏板温度与室内中心温度的最大温差仅7℃,可有效减少空间吸热。在冷却过程中,改性MEPCMs的存在有效减缓了石膏墙体和室内空间的降温速率,具有良好的隔热效果。NIU 等^[101]还研究了含有CNTs改性MEPCMs的复合泡沫。在对其进行加热处理时,CNTs改性MEPCMs复合泡沫在升温过程中所达到的峰值温度为26.60℃,比未改性MEPCMs复合泡沫的峰值温度28.09℃降低了约5.6%。此外,CNTs改性MEPCMs复合泡沫升温时较为缓慢,具有更好的控温能力。在降温过程中,CNTs改性MEPCMs复合泡沫的降温曲线较为平缓。在放热相同一段时间后,CNTs改性MEPCMs复合泡沫的温度降至18.88℃,而未改性MEPCMs复合泡沫的温度降至了16.97℃。将CNTs改性MEPCMs添加到泡沫中,提高了复合泡沫的温度调节能力,显著降低了室内温度的波动。综上,添加改性MEPCMs后的传统建筑材料具有优异的热调节能力和保温性能,在建筑节能建筑领域中具有很大的应用潜力。

4 结束语与展望

相变材料微胶囊化技术将相变材料与外界环境

隔绝开,有效抑制了相变过程中的材料泄漏,能够稳定地输出温度和能量,广泛应用在热能储存系统、智能调温纤维及纺织、建筑节能等领域。在热能存储和利用方面,提高储能系统的能源利用率,有利于促进能源结构优化调整。然而,微胶囊结构阻碍了相变材料与外界环境间的热传导,导致热导率偏低,不利于MEPCMs的高效利用。因此,引入高导热材料对MEPCMs进行功能化改性,以提高改性MEPCMs的热导率。本文从微尺度热传导机理出发,充分阐述了石墨烯及氧化石墨烯、碳纳米管、金属和金属氧化物纳米粒子、金属非氧化物纳米粒子等高导热改性材料对热导率的提升;介绍了改性MEPCMs在调温纺织、浆料和建筑领域中的应用,并有望进一步扩展其应用范围。目前,导热增强改性MEPCMs的应用还处于起步阶段,需要开发更多的应用场景,充分发挥改性MEPCMs的实际价值。

未来研究导热增强型MEPCMs材料在制备过程和产业化发展中的技术挑战可从以下3点深入研究:

(1)改性MEPCMs材料的热导率在很大程度上取决于改性材料的热学性能,如何发现并利用更多更好的高导热改性材料,是未来需要进一步研究的方向。同时,可以探索MEPCMs的改性新策略,实现高储热密度、低泄漏率和高导热性能三者的有效平衡,充分发挥高导热改性材料的优势;

(2)为了更好地满足MEPCMs材料在智能调温纤维及纺织、建筑节能等领域的应用需求,需要进一步保证改性MEPCMs材料的绿色环保性、生物安全性。如对可降解生物质聚合物包覆有机环保材料的环保型生物质MEPCMs进行改性优化,有望扩大其在绿色环保方面的应用范围;

(3)为了将导热增强型MEPCMs材料推向更广阔的市场,应探索其规模化、低成本制备工艺及流程,减少能源消耗,降低环境影响,以实现更多领域的多方面应用。

参考文献:

- [1] ZHANG Q (张琦), LIU C Y (刘重阳), SONG J (宋俊), *et al.* Synthesis and application progress of microcapsule phase change energy storage materials[J]. Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术), 2023, 12(4): 1110-1130.
- [2] SINGH P, SHARMA R K, ANSU A K, *et al.* Study on thermal properties of organic phase change materials for energy storage[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 28(4): 2353-2357.
- [3] IBRAHIM I N, AL-SULAIMAN A F, RAHMAN S, *et al.* Heat transfer enhancement of phase change materials for thermal energy storage applications: A critical review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 74: 26-50.
- [4] LI J (李军), CHEN R J (陈人杰), XIE D L (谢德龙), *et al.* Preparation and properties of reduced graphene oxide aerogel/eicosane phase change materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(5): 947-953.

- [5] ALVA G, LIN Y X, LIU L K, *et al.* Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage[J]. *Energy & Buildings*, 2017, 144: 276-294.
- [6] ZHANG Y, JIA Z Y, MOQEET HAI A, *et al.* Shape-stabilization micromechanisms of form-stable phase change materials-A review [J]. *Composites Part A*, 2022, 160: 107047.
- [7] HUANG D W, WANG H M. Phase change materials of microcapsules containing paraffin[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1674(482/483/484): 1596-1599.
- [8] LEI K, WANG S, WANG Z Y, *et al.* A metal-based microencapsulated phase change material (MEPCM) with high thermal reliability and its performance regulation[J]. *Composites Part A*, 2023, 168: 107480.
- [9] ZHAO K, GUO Z X, WANG J F, *et al.* Construction of phase change *n*-octadecane microencapsulated in carbon nanotubes-modified polymer for thermal management applications of finned heat sinks[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144723.
- [10] HE F G. Study on manufacturing technology of phase change materials and smart thermo-regulated textiles[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 2735(821/822): 130-138.
- [11] WENG J L (翁佳丽), ZHANG W (张维), YU H (于华). Long-term release biomass essential oil microcapsules for textiles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2561-2568, 2592.
- [12] QIU Z Z, MA X L, LI P, *et al.* Micro-encapsulated phase change material (MPCM) slurries: Characterization and building applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 77: 246-262.
- [13] KHADIRAN T, HUSSEIN M Z, ZAINAL Z, *et al.* Advanced energy storage materials for building applications and their thermal performance characterization: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 916-928.
- [14] JIANG F Y, WANG X D, WU D Z. Magnetic microencapsulated phase change materials with an organo-silica shell: Design, synthesis and application for electromagnetic shielding and thermal regulating polyimide films[J]. *Energy*, 2016, 98: 225-239.
- [15] PENG G J, DOU G J, HU Y H, *et al.* Phase change material (PCM) microcapsules for thermal energy storage[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 2020: 1-21.
- [16] ZHANG Y, WU P, MENG Y, *et al.* Flexible phase change films with enhanced thermal conductivity and low electrical conductivity for thermal management[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142650.
- [17] ZHAO Y, ZHANG X L, XU X F, *et al.* Research progress of phase change cold storage materials used in cold chain transportation and their different cold storage packaging structures[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 319: 114360.
- [18] CHENG P, CHEN X, GAO H Y, *et al.* Different dimensional nanoadditives for thermal conductivity enhancement of phase change materials: Fundamentals and applications[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105948.
- [19] WU S F, YAN T, KUAI Z H, *et al.* Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 25(C): 251-295.
- [20] MINNICH A J. Advances in the measurement and computation of thermal phonon transport properties[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27(5): 053202.
- [21] CHEN X, CHENG P, TANG Z D, *et al.* Carbon-based composite phase change materials for thermal energy storage, transfer, and conversion[J]. *Advanced Science*, 2021, 8: 2001274.
- [22] LI C Y, ZHAO C Y, GU X K. An optimized smearing scheming for first Brillouin zone sampling and its application on thermal conductivity prediction of graphite[J]. *Chinese Physics B*, 2023, 32(6): 064401.
- [23] KAZAN M, MASRI P. The contribution of surfaces and interfaces to the crystal thermal conductivity[J]. *Surface Science Reports*, 2014, 69(1): 1-37.
- [24] GUO Y Y, WANG M R. Phonon hydrodynamics and its applications in nanoscale heat transport[J]. *Physics Reports*, 2015, 595: 1-44.
- [25] REGNER K T, FREEDMAN J P, MALEN J A. Advances in studying phonon mean free path dependent contributions to thermal conductivity[J]. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2015, 19(3): 183-205.
- [26] ORDONEZ-MIRANDA J, ALVARADO-GIL J J, YANG R G. The effect of the electron-phonon coupling on the effective thermal conductivity of metal-nonmetal multilayers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(9): 094310.
- [27] HUANG C L (黄丛亮), FENG Y H (冯妍卉), ZHANG X X (张欣欣), *et al.* Thermal conductivity of metal nanoparticles[J]. *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 2013, 62(2): 498-502.
- [28] FELICIANO G. Electron-phonon interactions from first principles[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2017, 89(1): 015003.
- [29] QUAN Y J, YUE S Y, LIAO B L. Impact of electron-phonon interaction on thermal transport: A review[J]. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2021, 25(2): 1902441.
- [30] FELICIANO G, MARVIN L C, LOUIE S G. Electron-phonon interaction using wannier functions[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(16): 165108.
- [31] GAO D (高迪), WANG S G (王树刚), CAI X X (才晓旭), *et al.* Preparation of phase change microcapsules and its application in microchannels[J]. *Chemical Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(9): 5180-5194.
- [32] LASHGARI S, MAHDAVIAN A R, ARABI H, *et al.* Preparation of acrylic PCM microcapsules with dual responsivity to temperature and magnetic field changes[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 101: 18-28.
- [33] ZHANG D N, KOU K C, PAN G, *et al.* Preparation and characterization of pTFE-g-gMA modified PTFE/SiO₂ organic-inorganic hybrids[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(5): 9873.
- [34] ZHAO A Q, AN J L, YANG J L, *et al.* Microencapsulated phase change materials with composite titania-polyurea (TiO₂-PUA) shell[J]. *Applied Energy*, 2018, 215: 468-478.
- [35] YUAN R L (袁瑞琳), CHEN L (陈龙), WU C Z (吴长征). Heat conduction behavior of two-dimensional nanomaterials and its interface control[J]. *Journal of Chemistry (化学学报)*, 2022, 80(6): 839-847.
- [36] CHENG J J, NIU S S, KANG M Y, *et al.* The thermal behavior and flame retardant performance of phase change material microcapsules with modified carbon nanotubes[J]. *Energy*, 2022, 240: 122821.
- [37] SU W G, HU M Y, WANG L, *et al.* Microencapsulated phase change materials with graphene-based materials: Fabrication, characterisation and prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 168: 112806.
- [38] ZHEN Q, JIAN M. Enhanced thermal properties with graphene oxide in the urea-formaldehyde microcapsules containing paraffin PCMs[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2017, 34(1): 1-9.
- [39] LIU W, ZHANG X L, JI J, *et al.* A review on thermal properties improvement of phase change materials and its combination with solar thermal energy storage[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(7): 2100169.
- [40] ZAYED E M, ZHAO J, ELSHEIKH H A, *et al.* Performance augmentation of flat plate solar water collector using phase change materials and nanocomposite phase change materials: A review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 128: 135-157.
- [41] JEBASINGH E B, ARASU V A. A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24(C): 52-74.
- [42] BARTHWAL M, DHAR A, POWAR S. Effect of nanomaterial inclusion in phase change materials for improving the thermal

- performance of heat storage: A review[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4: 7462-7480.
- [43] TAKEDA M, ONISHI T, NAKAKUBO S, *et al.* Physical properties of iron-oxide scales on Si-containing steels at high temperature[J]. Materials Transactions, 2009, 50(9): 2242-2246.
- [44] LIU H, TIAN X X, OUYANG M, *et al.* Microencapsulating *n*-docosane phase change material into CaCO₃/Fe₃O₄ composites for high-efficient utilization of solar photothermal energy[J]. Renewable Energy, 2021, 179: 47-64.
- [45] ZHU S L, NGUYEN M T, YONEZAWA T. Micro- and nano-encapsulated metal and alloy-based phase-change materials for thermal energy storage[J]. Nanoscale Advances, 2021, 3: 4626.
- [46] ZHU Y J, SHEN X S, BAO D, *et al.* Nano SiC enhancement in the BN micro structure for high thermal conductivity epoxy composite[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(10): 387.
- [47] ZHANG Y, WANG M, LI J L, *et al.* Improving thermal energy storage and transfer performance in solar energy storage: Nanocomposite synthesized by dispersing nano boron nitride in solar salt[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 232: 111378.
- [48] SUN N, XIAO Z G. Paraffin wax-based phase change microencapsulation embedded with silicon nitride nanoparticles for thermal energy storage[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(18): 8550-8561.
- [49] ZHANG Z, FANG J, MU J. ZrC nanoparticle-modified microencapsulated phase change materials with enhanced thermal conductivity and photo-thermal conversion performance[J]. International Journal of Energy Research, 2020(21): 7283-7298.
- [50] SINGH P, SHARMA R K, ANSU A K, *et al.* A comprehensive review on development of eutectic organic phase change materials and their composites for low and medium range thermal energy storage applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 223: 110955.
- [51] SUN Y L, WANG R, LIU X, *et al.* Improvements in the thermal conductivity and mechanical properties of phase-change microcapsules with oxygen-plasma-modified multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(44): 45269.
- [52] FREDI G, DORIGATO A, UNTERBERGER S, *et al.* Discontinuous carbon fiber/polyamide composites with microencapsulated paraffin for thermal energy storage[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(16): 47408.
- [53] SHENG N, ZHU R J, DONG K X, *et al.* Vertically aligned carbon fibers as supporting scaffolds for phase change composites with anisotropic thermal conductivity and good shape stability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 4934-4940.
- [54] FREDI G, DORIGATO A, FAMBRI L, *et al.* Effect of phase change microcapsules on the thermo-mechanical, fracture and heat storage properties of unidirectional carbon/epoxy laminates[J]. Polymer Testing, 2020, 91: 106747.
- [55] VOLKOV A N, ZHIGLEI L V. Scaling laws and mesoscopic modeling of thermal conductivity in carbon nanotube materials[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(21): 215902.
- [56] SALYAN S, SURESH S. Multi-walled carbon nanotube laden with D-mannitol as phase change material: Characterization and experimental investigation[J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(12): 3183-3191.
- [57] MENG X, QIN S Y, FAN H B, *et al.* Long alkyl chain-grafted carbon nanotube-decorated binary-core phase-change microcapsules for heat energy storage: Synthesis and thermal properties[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 212(C): 110589.
- [58] LI M, CHEN M R, WU Z S. Enhancement in thermal property and mechanical property of phase change microcapsule with modified carbon nanotube[J]. Applied Energy, 2014, 27: 166-171.
- [59] WEI Z Y, NI Z H, BI K D, *et al.* In-plane lattice thermal conductivities of multilayer graphene films[J]. Carbon, 2011, 49(8): 2653-2658.
- [60] GUO Y L, YANG W B, HE F F, *et al.* Electrostatic interaction-based self-assembly of paraffin@graphene microcapsules with remarkable thermal conductivity for thermal energy storage[J]. Fullerenes Nanotubes & Carbon Nanostructures, 2018, 27(2): 120-127.
- [61] WU B Y (吴炳洋), ZHENG G (郑幅), SUN Y (孙玉), *et al.* Preparation and thermal properties of graphene/*n*-octadecane microcapsules[J]. Journal of Polymer Science (高分子学报), 2016, 2: 242-249.
- [62] ZHAO Q H, HE F F, ZHANG Q P, *et al.* Microencapsulated phase change materials based on graphene pickering emulsion for light-to-thermal energy conversion and management[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 203(C): 110204.
- [63] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. Nature Materials, 2011, 10: 569-581.
- [64] CHEN D Z, QIN S Y, TSUI G C P, *et al.* Fabrication, morphology and thermal properties of octadecylamine-grafted graphene oxide-modified phase-change microcapsules for thermal energy storage[J]. Composites Part B, 2018, 157: 239-247.
- [65] LIU Z F, CHEN Z H, TU F. Enhanced thermal conductivity of microencapsulated phase change materials based on graphene oxide and carbon nanotube hybrid filler[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 192: 72-80.
- [66] XU L, ZHAO Q H, LI Y S, *et al.* Nanodiamond-modified microencapsulated phase-change materials with superhydrophobicity and high light-to-thermal conversion efficiency[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(50): 21736-21744.
- [67] QIN S Y, LI H B, HU C Z. Thermal properties and morphology of chitosan/gelatin composite shell microcapsule *via* multi-emulsion[J]. Materials Letters, 2021, 291: 129475.
- [68] WU W L, ZUO H T. Preparation and characterization of *n*-octadecane/poly(styrene-methyl methacrylate) phase-change microcapsule[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2017, 130(2): 861-867.
- [69] XIAO S K, HU X W, JINANG X X, *et al.* Enhanced thermal performance of phase change materials supported by hierarchical porous carbon modified with polydopamine/nano-Ag for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 49: 104129.
- [70] SUN X, SU J C, ZHANG R, *et al.* Preparation and characterization of double-layered microcapsules containing nano-SiO₂[J]. International Journal of Polymer Science, 2021, 2021: 1-10.
- [71] HAN S J, LYU S Y, CHEN Z L, *et al.* Fabrication of melamine-urea-formaldehyde/paraffin microcapsules modified with cellulose nanocrystals *via in situ* polymerization[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(9): 7383-7396.
- [72] SU J F, WANG X Y, HAN S, *et al.* Preparation and physicochemical properties of microcapsules containing phase-change material with graphene/organic hybrid structure shells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(45): 23937-23951.
- [73] ZHU Y L, QIN Y S, LIANG S E, *et al.* Graphene/SiO₂/*n*-octadecane nanoencapsulated phase change material with flower like morphology, high thermal conductivity, and suppressed supercooling[J]. Applied Energy, 2019, 250(1): 98-108.
- [74] LIU H, WANG X D, WU D Z. Fabrication of graphene/TiO₂/paraffin composite phase change materials for enhancement of solar energy efficiency in photocatalysis and latent heat storage[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(6): 4906-4915.
- [75] CHEN W J, ZHANG B B, WANG S, *et al.* Effect of GO on the structure and properties of PEG/biochar phase change composites[J]. Polymers, 2023, 15(4): 963.
- [76] WANG X G, CHEN Z F, XU W, *et al.* Capric acid phase change microcapsules modified with graphene oxide for energy storage[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(24): 14834-14844.
- [77] CHEN Z H, WANG J C, YU F, *et al.* Preparation and properties of

- graphene oxide-modified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material *n*-dodecanol for thermal energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry, A Materials for Energy and Sustainability*, 2015, 3(21): 11624-11630.
- [78] JI W, CHENG X M, CHEN S H, *et al.* Self-assembly fabrication of GO/TiO₂@paraffin microcapsules for enhancement of thermal energy storage[J]. *Powder Technology*, 2021, 385: 546-556.
- [79] LV Z X, WANG Y, RUAN X L. The critical particle size for enhancing thermal conductivity in metal nanoparticle-polymer composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(7): 074302.
- [80] DO J Y, SON N Y, SHIN J M, *et al.* *n*-Eicosane-Fe₃O₄@SiO₂@Cu microcapsule phase change material and its improved thermal conductivity and heat transfer performance[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109357.
- [81] SARIER N, ONDER E, UKUSER G. Silver incorporated microencapsulation of *n*-hexadecane and *n*-octadecane appropriate for dynamic thermal management in textiles[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 613: 17-27.
- [82] WEI W, DUAN Z J, XIA Y P, *et al.* Preparation and thermal performances of microencapsulated phase change materials with a nano-Al₂O₃-doped shell[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138(1): 233-241.
- [83] ZHOU J H, ZHAO J J, CUI Y J, *et al.* Synthesis of bifunctional nanoencapsulated phase change materials with nano-TiO₂ modified polyacrylate shell for thermal energy storage and ultraviolet absorption[J]. *Polymer International*, 2020, 69(2): 1-33.
- [84] WANG X F, LI C H, ZHAO T. Fabrication and characterization of poly(melamine-formaldehyde)/aterials with enhanced thermal conductivity and light-heat performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 183: 82-91.
- [85] ZHANG B L, LI S S, FEI X N, *et al.* Enhanced mechanical properties and thermal conductivity of paraffin microcapsules shelled by hydrophobic-silicon carbide modified melamine-formaldehyde resin[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 603: 125219.
- [86] XIA Y P, CUI W W, JI R, *et al.* Design and synthesis of novel microencapsulated phase change materials with enhancement of thermal conductivity and thermal stability: Self-assembled boron nitride into shell materials[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586(C): 124225.
- [87] SUN N, XIAO Z G. Synthesis and performances of phase change materials microcapsules with a polymer/BN/TiO₂ hybrid shell for thermal energy storage[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 10186-10195.
- [88] ONDER E, SARIER N, CIMEN E. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 467(1): 63-72.
- [89] ZHANG D Y (张东尧), BAI K H (白开皓), LI C C (李传常). Preparation and application of composite phase change fabrics[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2022, 36(8): 170-175.
- [90] SARIER N, ONDER E. The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 452(2): 149-160.
- [91] AYSE S H, SENGUL T, ZEYNEP I C, *et al.* Development of thermos-regulating fabrics with enhanced heat dissipation via graphene-modified *n*-octadecane microcapsules[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 62(1): 210-219.
- [92] VIRGINIJA S P, AUSRA A, AUDRONE S, *et al.* Enhancement of the thermal performance of the paraffin-based microcapsules intended for textile applications[J]. *Polymers*, 2021, 13(7): 1120.
- [93] CAO H, YAO F. Opinions on fabrication of phase change microcapsule slurry and its application in electronic cooling[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2022, 10: 1-5.
- [94] XU B, CHEN C H, ZHOU J, *et al.* Preparation of novel microencapsulated phase change material with Cu-Cu₂O/CNTs as the shell and their dispersed slurry for direct absorption solar collectors[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200(C): 109980.
- [95] MA X C, LIU Y J, LIU H, *et al.* Fabrication of novel slurry containing graphene oxide-modified microencapsulated phase change material for direct absorption solar collector[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 188: 73-80.
- [96] LIU J, CHEN L L, FANG X M, *et al.* Preparation of graphite nanoparticles-modified phase change microcapsules and their dispersed slurry for direct absorption solar collectors[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 159: 159-166.
- [97] ZHAO C Y, ZHANG G H. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(8): 3813-3832.
- [98] LIU L Z, XIANG M Y, LYU D, *et al.* Encapsulation of polar phase change materials via multiemulsification and crosslinking method and its application in building[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(32): 47837.
- [99] CHEN X, KONG X Y, WANG S Y, *et al.* Microencapsulated phase change materials: Facile preparation and application in building energy conservation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 48: 104025.
- [100] XU D D, HUANG Y, LIU W W, *et al.* Preparation of composite microencapsulated phase change material based on phosphogypsum for passive building applications[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 378: 131068.
- [101] NIU S S, CHENG J J, ZHAO Y Q, *et al.* Preparation and characterization of multifunctional phase change material microcapsules with modified carbon nanotubes for improving the thermal comfort level of buildings[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 347: 128628.