

纳米增强微胶囊复合相变材料的研究进展

王成君 汪林强 王瑞娜 段志英 孟淑娟 申涛 苏琼

Research progress of nano-enhanced microcapsule composite phase change materials

WANG Chengjun, WANG Linqiang, WANG Ruina, DUAN Zhiying, MENG Shujuan, SHEN Tao, SU Qiong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240314.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温相变石蜡-脲醛树脂微胶囊的制备及表征

Preparation and characterization of high temperature phase change paraffin microcapsules with urea-formaldehyde resin shell materials

复合材料学报. 2017, 34(2): 284–290 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.005>

多壁碳纳米管/硬脂酸-十八醇@脲醛树脂微胶囊的制备及表征

Preparation and characterization of MWCNTs/stearic acid-octadecyl alcohol@urea formaldehyde resin phase change microencapsules

复合材料学报. 2019, 36(3): 730–738 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.006>

不同乳化剂作用下三聚氰胺-甲醛@正十八烷微胶囊相变复合材料微观形貌和热性能

Effect of different emulsifier on the micro-structure and thermal properties of melamine-formaldehyde@n-octadecane micro-encapsulated phase change composites

复合材料学报. 2017, 34(3): 661–667 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.025>

聚乙二醇改性相变微胶囊-木粉/高密度聚乙烯复合材料的制备与热性能

Preparation and thermal properties of WF/HDPE composites filled with microcapsules modified by polyethylene glycol

复合材料学报. 2017, 34(6): 1185–1190 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.005>

微胶囊型自愈合聚合物基复合材料研究进展

Research progress in microencapsulated self-healing polymer matrix composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2303–2320 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180111.002>

空气浴条件下三水醋酸钠相变材料的储热性能实验

Experimental study on the thermal energy storage characteristic of sodium acetate trihydrate as phase change material under the air bath condition

复合材料学报. 2018, 35(8): 2208–2215 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170926.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

纳米增强微胶囊复合相变材料的研究进展



分享本文

王成君^{*1,2,3,4}, 汪林强⁵, 王瑞娜^{1,2,3,4}, 段志英^{1,2,3,4}, 孟淑娟^{1,2,3,4},
申涛^{1,2,3,4}, 苏琼^{*1,2,3,4}

(1. 西北民族大学 化工学院, 兰州 730030; 2. 环境友好复合材料国家民委重点实验室, 兰州 730030; 3. 甘肃省生物质功能复合材料工程研究中心, 兰州 730030; 4. 甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用省级重点实验室, 兰州 730030;
5. 四川大学 空天科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 相变材料 (PCM) 可以弥合热能供需在时间和空间上的差距, 被广泛应用于热能存储和热管理系统中。然而, 单一的 PCM 具有易泄漏、体积变化、相分离和腐蚀等缺陷, 因此, 通过微胶囊技术将 PCM 封装制备微胶囊复合相变材料 (MEPCM), 并通过不同纳米填料增强其性能, 既可以有效克服以上缺陷, 又能提高其热性能和运行稳定性。本文首先介绍了 MEPCM 的芯材和壳体的选择原则、MEPCM 的组成及制备策略, 着重阐述了不同维度纳米填料对 MEPCM 热性能的影响, 总结了 MEPCM 在建筑、纺织品及热管理等领域中的应用, 最后, 展望了纳米填料在合理设计和构建高性能 MEPCM 方面的未来研究方向和挑战。

关键词: 相变材料; 微胶囊; 热能存储; 纳米填料; 热性能

中图分类号: TK02; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)08-3968-19

Research progress of nano-enhanced microcapsule composite phase change materials

WANG Chengjun^{*1,2,3,4}, WANG Linqiang⁵, WANG Ruina^{1,2,3,4}, DUAN Zhiying^{1,2,3,4}, MENG Shujuan^{1,2,3,4},
SHEN Tao^{1,2,3,4}, SU Qiong^{*1,2,3,4}

(1. School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, China; 2. Key Laboratory of Environment Friendly Composite Materials of the State Ethnic Affairs Commission, Lanzhou 730030, China; 3. Gansu Provincial Biomass Functional Composite Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730030, China; 4. Key Laboratory of Utility of Environmental Friendly Composite Materials and Biomass in Universities of Gansu Province, Lanzhou 730030, China; 5. School of Aeronautics and Astronautics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Phase change materials (PCM) can bridge the gap between heat supply and demand in time and space, and are widely used in heat storage and thermal management systems. However, a single PCM has defects such as easy leakage, volume change, phase separation and corrosion. Therefore, microencapsulated PCM to prepare microencapsulated composite phase change materials (MEPCM) by microencapsulated technology and enhanced by different nano-fillers can not only effectively overcome the above defects, but also improve its thermal performance and operational stability. This paper first introduces the selection principle of the core material and shell of MEPCM, the composition and preparation strategy of MEPCM, focuses on the influence of nano-fillers of different dimensions on the thermal properties of MEPCM, and summarizes the application of MEPCM in the fields of

收稿日期: 2023-11-30; 修回日期: 2024-03-13; 录用日期: 2024-03-14; 网络首发时间: 2024-03-14 19:00:03

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240314.002>

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (31920230022; 31920230023); 西北民族大学引进人才科研项目 (xbmuyjrc2023011); 甘肃省高等学校创新基金项目 (2021B-065); 国家自然科学基金 (21968032; 22165025); 甘肃省科技计划项目 (20YF8FA045); 西北民族大学化学学科创新团队 (1110130139; 1110130141)

Central Universities' Basic Scientific Research Expenses Program (31920230022; 31920230023); Northwest University for Nationalities' Talent Recruitment Scientific Research Project (xbmuyjrc2023011); Gansu Province Higher Education Innovation Fund Project (2021B-065); National Natural Science Foundation of China (21968032; 22165025); Gansu Provincial Science and Technology Program (20YF8FA045); Northwest Minzu University Innovation Team in Chemistry Discipline (1110130139; 1110130141)

通信作者: 王成君, 博士, 副教授, 研究方向为复合相变储能材料 E-mail: 573728404@qq.com;

苏琼, 硕士, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能复合材料 E-mail: hgsq@xbmu.edu.cn

引用格式: 王成君, 汪林强, 王瑞娜, 等. 纳米增强微胶囊复合相变材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 3968-3986.

WANG Chengjun, WANG Linqiang, WANG Ruina, et al. Research progress of nano-enhanced microcapsule composite phase change materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 3968-3986(in Chinese).

construction, textiles and thermal management. The future research directions and challenges of nano-fillers in rational design and construction of high-performance MEPCM are also discussed.

Keywords: phase change materials; microcapsules; thermal energy storage; nano-filler; thermal properties

能源危机和环境污染日益严重, 可再生能源正成为替代能源之一。然而, 由于地域和季节的差异, 可再生能源的供需在时间和空间上存在明显的不匹配^[1-2]。因此, 开发先进的储能技术被认为是利用各种可再生能源的有前途且有效的方法, 如压缩空气储能、飞轮储能、电池储能和热能储能等。为了提高热能的利用效率, 热能储存技术(TES), 包括显热储存(SHS)、潜热储存(LHS)和可逆热化学反应, 在过去几十年得到了广泛的发展。其中, 基于相变材料的LHS因其储能密度大、操作简单及能够解决能源供需在时间和空间上的矛盾而备受瞩目^[3]。根据相变材料(PCM)状态变化的不同, 潜热储存可分为固-固、固-气、液-气、固-液等类型, 其中, 固-固PCM易于制备, 过程中无过冷和相分离, 体积变化小。然而, 固-固PCM的低储热密度阻碍了其广泛应用。固-气、液-气PCM容易泄漏、不适合封装、稳定性差^[4-5]。固-液PCM具有储热密度高、储热容量大、相平衡好、气体压力低、体积变化小等优点, 是目前研究最广泛的材料^[6-7]。但相变材料仍存在易漏液、力学性能差、循环稳定性差、导热系数低等缺点, 是制约其深入广泛应用的主要技术障碍。利用壳体材料和芯材形成核壳结构的微胶囊复合相变材料(MEPCM)可以减少相变材料的泄漏, MEPCM较大的表面积能提高其传热性能, 此外, 通过控制相变过程的体积变化, 可以通过减少相变材料与外界环境的反应。近年来, 随着纳米材料的迅速发展, 尤其是低维纳米填料, 如石墨烯^[8]、氮化硼(BN)^[9]、黑磷^[10]和碳纳米管(CNTs)^[11]等得益于其较大的比表面积、优异的相容性和稳定的化学性质, 被引入到MEPCM中以赋予PCM更高的导热性、优异的稳定性和传热效率。本文综述了MEPCM的制备策略、总结了增强纳米填料对MEPCM热性能的影响及MEPCM的应用领域, 旨在提供纳米增强MEPCM的最新研究进展。

1 微胶囊芯材的选取

芯材和壳体材料之间的相容性是成功封装相变材料的重要要求。一般通过芯材的前处理来改善相容性^[12]。PCM是MEPCM中的核芯材料, 芯材选用要求一般为相变过程中化学性能稳定、相

变潜热较大、过冷度小、相变体积变化小、循环性能好、对环境无毒无害、价格低廉、易获得^[13]。作为芯材的主要有醇类(十二醇、十四醇、环己醇、叔丁醇等多元醇), 酯类(硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯), 烃类(聚乙烯蜡、液体石蜡、正十六烷、正十八烷), 脂肪酸类(月桂酸、癸酸、辛酸、十二烷酸), 无机物(结晶水合盐、熔融盐、金属合金)。由于聚乙二醇(PEG)溶于水, 不能形成乳液, 因此不易被封装。无机盐由于相分离、腐蚀性、过冷等问题, 相关封装技术的研究也较少^[14]。有机PCM的相变温度与室温接近、相变焓高、无毒、价格低廉等特点使其成为目前最常用的芯材材料, 其中石蜡类的正十八烷、正二十烷、正十六烷的研究最多。

2 微胶囊壳体的选取

MEPCM的性能不仅取决于芯材PCM, 还取决于所使用的外壳材料, MEPCM的外壳可以有效防止相变过程中PCM的泄漏。因此选择合适的外壳材料以满足各种应用的要求是非常重要的。选择壳体材料时一般要求为壳体材料应具有良好的化学稳定性和结构稳定性, 与PCM芯材不发生化学反应, 具有良好的机械强度、柔韧性、耐腐蚀性、热稳定性、高导热性、易于操作和无毒等特点, 在过去的几十年中, 学者一直致力于通过合理设计壳体材料来提高MEPCM的综合性能。通常, 这些壳材料根据其化学性质可分为有机、无机和有机-无机杂化外壳^[15]。表1总结了常用的壳体材料及其优缺点。表2总结了一些代表性壳体材料封装PCM芯材所制备的MEPCM的相变焓和封装率。

3 MEPCM的制备策略

用各种壳材料对相变材料进行微封装, 不仅可以有效解决相变过程中的泄漏问题, 而且可以改善相变材料的热性能, 在许多应用领域中显示出良好的发展前景。大多数MEPCM是球形的, 粒径在1~1 000 μm之间, 其中, 芯材PCM的质量占MEPCM总质量的20%至95%不等^[27]。MEPCM的制备方法主要有3种: 物理法、化学法和物理化学法。常用的物理方法有喷雾干燥法、溶剂蒸

表 1 不同类型壳体材料的优缺点^[15]
Table 1 Advantages and disadvantages of different types of shell materials^[15]

Common shell material	Advantage	Disadvantage
Organic shell		
Melamine-formaldehyde (MF) resin	Good structure stability	Poor chemical and thermal stabilities
Urea-formaldehyde (UF) resin	Superb durability after many thermal cycles	Low thermal conductivity
Poly(urea-urethane) (PUU)	Excellent UV stability	Toxicity
Polyurea (PU)	Non-toxicity, easily handle	Flammability
Acrylic resins	Exceptional mechanical strength	Poor thermal stability
Inorganic shell		
Silica (SiO ₂)	Better utilization than organic shell	Low long-term stability
Titania (TiO ₂)	Exceptional thermal stability	Brittle
Calcium carbonate (CaCO ₃)	High thermal conductivity	Easy to fracture leading to the leakage
Zinc oxide (ZnO)	High corrosion resistance, multifunctionality	High cost
Alumina (Al ₂ O ₃)	Good thermal conductivity, low cost	Easy to fracture leading to the leakage
Organic and inorganic hybrid shell		
Silver nanoparticles in organic shell	Outstanding thermal conductivity	Inorganic additives are easy to detach from the surface
Iron nanoparticles in organic shell	Mechanical strength	
Silicon nitride in organic shell	Chemical stability	

表 2 典型壳体材料封装相变材料 (PCM) 芯材制备的微胶囊复合相变材料 (MEPCM) 性能对比
Table 2 Performance comparison of microcapsule composite phase change material (MEPCM) prepared by encapsulating phase change materials (PCM) core with typical shell materials

Shell type	Shell material	Core material	Encapsulation method	Enthalpy/(J·g ⁻¹)	Encapsulation rate/%	Refs.
Organic shells	MF	Lauryl alcohol	In-situ polymerization	79.5	91.2	[16]
	MUF	Paraffins	In-situ polymerization	134.3	77.1	[17]
	PU	Methyl laurate	Interfacial polymerization	136.2	—	[18]
	PMMA	Stearic acid	Emulsion polymerization	102	52.2	[19]
Inorganic shells	SiO ₂	Polyethylene glycol	In-situ polymerization	130	80	[20]
	TiO ₂	N-eicosane	Interfacial polymerization	188.27		[21]
	CaCO ₃	Paraffins	Emulsion polymerization	171.9	56.6	[22]
	ZnO/SiO ₂	N-docosane	Interfacial polymerization	139		[23]
Organic-inorganic hybrid	MF-SiO ₂	N-octadecane	Emulsion polymerization	167.1	—	[24]
	PMMA-BN/TiO ₂	Paraffins	Emulsion polymerization	124.4	72.1	[25]
	PUA-TiO ₂	N-octadecane	Interfacial polymerization	181.1	77.3	[26]

Notes: MUF—Melamine urea formaldehyde; PMMA—Polymethylmethacrylate; PUA—Polyurethane acrylate; BN—Boron nitride.

发法，化学方法有原位聚合、界面聚合、悬浮聚合和乳液聚合，物理化学方法有复凝聚和溶胶-凝胶法^[28]。

3.1 物理法

物理法是指通过简单的物理合成而不发生化学反应，利用脱水等物理过程制成其壳体，制备具有核壳结构的 MEPCM。喷雾干燥和溶剂蒸发是目前常用的两种物理封装方法。

3.1.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法是制备 MEPCM 最常用的物理方法，该方法广泛应用于食品和制药行业。喷雾干燥法过程如图 1 所示：首先将芯材分散于壳材溶液中以形成乳化液，接着通过雾化装置，利用高压载气把乳化液雾化成微细液滴，在干燥的热气流中，壳材表面溶剂快速蒸发，从而使壳材快速

固化并包覆芯材形成 MEPCM，最后在旋风除尘器、滤袋除尘器、静电除尘器中对干燥后的 MEPCM 固体颗粒进行回收^[13, 29]。该工艺由此形成的 MEPCM 为多核或复合型，包封率为 71%~87%，芯材含量为 29%~80%^[30-31]。Li 等^[32]采用丙酮/二甲基乙酰胺 (DMA) 作为混合溶剂，用二醋酸纤维素 (CDA) 作为外壳，用喷雾干燥法封装正十八烷，CDA 的浓度为 6wt%，丙酮/DMA 的最佳质量比为 1 : 1，混合溶剂比例为 5 : 5 时，微胶囊的粒度分布变窄，球状更规则。Methaapanon 等^[33]将棕榈酸甲酯和正十八烷作为芯材封装在硅胶壳中，研究发现表面活性剂与芯材比例的增加导致液滴数量减少，乳化液滴变小，由于覆盖性变差，表面积变小，导致封装效率降低。另外，喷雾干燥前的乳化时间和芯壳比也是关键参数。当芯壳质量

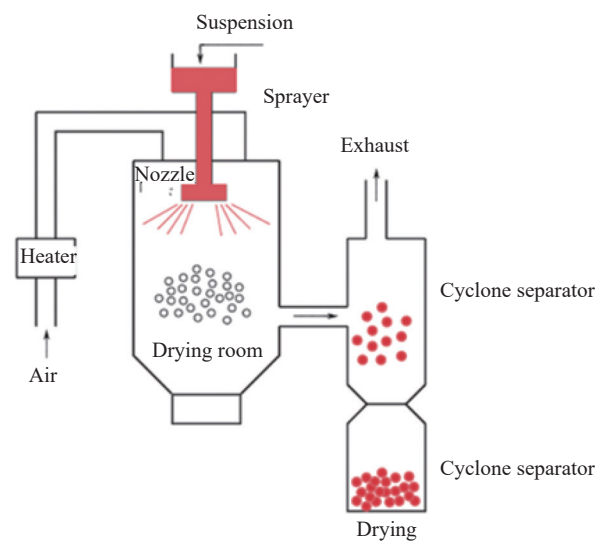


图1 喷雾干燥制备 MEPCM 的示意图^[13, 29]

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of MEPCM by spray drying^[13, 29]

比为 0.25 至 0.5 时，形态为球形，但外壳较薄。随着乳化时间的增加，壳的厚度增加，可以防止芯材泄漏。通过对工艺参数进行优化，可以提高 PCM 封装效率。

喷雾干燥法制备的 MEPCM 具有干燥过程快、包封效率高等优点，适用于亲脂性芯材的微胶囊化，但该方法所需制造设备占地大、投资成本高、封装效率低^[34]。

3.1.2 溶剂蒸发法

溶剂蒸发是将聚合物壳体材料溶解在挥发性溶剂中，然后将 PCM 添加到上述溶液中形成乳液，最后通过蒸发溶剂在液滴表面形成壳体 (图 2)^[35]。该方法得到的胶囊尺寸范围为 0.5~10 μm，包封率为 56%~64%，芯材含量为 43%~53%。Ekanem 等^[36]以聚乳酸 (PLA) 为流体，采用溶剂蒸发法制备了具有核壳结构的 W/O/W 单分散微胶囊，所制备的微胶囊直径大于 200 μm，外壳厚度为 10 μm，包封率为 96%。Xing 等^[37]以聚氯乙烯为壳材，采用溶剂蒸发法制备了一种新型脂肪酸共晶型 MEPCM。DSC 分析表明，壳核比对 MEPCM 的潜热存储性能有重要影响，壳核比为 1:2 时，MEPCM 熔融温度为 17.1℃，熔融焓为 92.1 J/g；凝固点为 18.8℃，凝固焓为 91.3 J/g，包封率为 57.7%。溶剂蒸发法广泛应用于制药领域，此方法有很多局限性，必须选择挥发性介质作为溶剂，由于溶剂挥发时间长，因此限制了大规模的工业化生产。与喷雾干燥法相比，它可以用于无机材

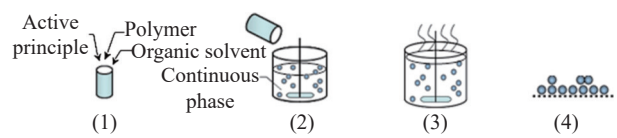


图2 溶剂蒸发制备 MEPCM 的步骤^[35]

Fig. 2 Basic steps of preparation MEPCM by solvent evaporation^[35]

料合成 MEPCM，然而这种合成方法仍然存在封装效率较低的问题^[38]。

3.2 化学法

化学法是利用单体、低聚物或预聚体的聚合或缩合过程，在油-水界面形成壳体层。因此，化学法又称聚合反应法，根据微胶囊的外壳材料和聚合方法，又可分为界面聚合、原位聚合、悬浮聚合和乳液聚合。

3.2.1 界面聚合

界面聚合是以芯材和疏水性单体为油相，乳化剂和去离子水为水相，乳化形成水包油乳液，最后在油/水界面上快速聚合形成 MEPCM^[39]。该方法的特点是两种反应单体存在于乳液的分散相和连续相中，不相混溶。由于溶解在水相中的单体在有机溶剂中具有一定的溶解度，它们倾向于通过界面进入有机相，因此聚合通常发生在相界面的有机相侧^[40]。该方法更适合疏水性和亲水性单体与聚合物壳的结合，两种不同的单体在溶液 中发生界面聚合反应，并在表面形成薄膜，随着聚合反应的进行，形成的薄膜阻止新壳的产生。该方法制备的微胶囊尺寸范围为 2~30 μm，包封率为 82%~90.7%，芯材含量为 46%~74%。Xu 等^[41]采用界面缩聚法制备了一种新型微胶囊相变材料 (石蜡@SiO₂/FeOOH)，该微胶囊为规则的球形，直径为 2~5 μm。石蜡@SiO₂/FeOOH 微胶囊的熔点和潜热分别为 26.10℃ 和 104.44 J/g，胶囊化率为 49.68%。无机壳体不仅有效地提高了相变微胶囊的热稳定性，而且还有一定的光热转换性能。此外，石蜡@SiO₂/FeOOH 微胶囊在自然光下对有机染料具有较高的光催化活性，该材料可应用于住宅建筑温度调节和有机污染物降解领域。Cai 等^[42]通过界面聚合合成了以甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 和二乙三胺 (DETA) 为壳体、十二醇十二酸酯为芯材的环保型 MEPCM (图 3)，该 MEPCM 的粒径范围为 10.0~40.0 μm，潜热范围为 103.4~140.3 J/g，导热系数为 0.17~0.21 W/(m·K)，MEPCM 可作为蓄热材料应用于太阳能温度调节领域。与其他方法相比，该方法对反应单体纯度要求不高，

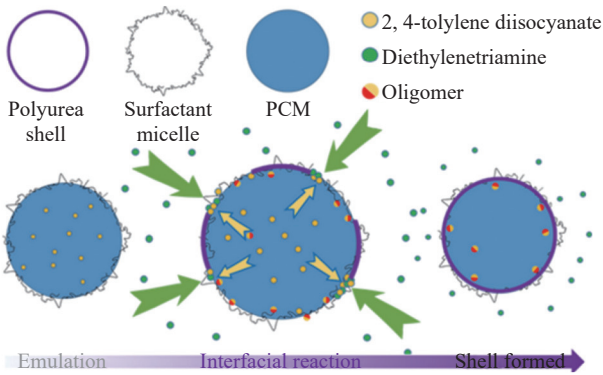


图3 通过界面聚合形成 MEPCM 的机制示意图^[42]

Fig. 3 Schematic diagram for the formation mechanism of MEPCM via the interfacial polymerization^[42]

制备工艺简单,可在室温下进行,反应过程易于控制,但要求壳材料具有较高的反应活性。因此,该方法通常用于制备聚脲(PUA)和聚氨酯等有机壳材。

3.2.2 原位聚合

原位聚合技术简单,是 MEPCM 工业化生产的首选方法。原位聚合法是将芯材在乳化剂的作用下乳化形成水包油乳液液滴,然后将得到的 O/W 乳液液滴与单体或预聚物在一定条件下催化

聚合形成聚合物壳体,最后洗涤、干燥后形成 MEPCM (图 4)。由该方法所制备的胶囊尺寸为 0.1~0.5 μm ,包封率为 80%~82.2%,芯材含量为 8%~60%。Trivedi 等^[43]以己二酸二甲酯为相变材料,聚脲胺甲醛为壳体,采用原位聚合技术,以不同的壳核比制备 MEPCM 悬浮液,所制备的 MEPCM 表面形貌为球形,由于 MEPCM 壳体的柔性结构,结晶度较低的 MEPCM 具有较强的抗裂性,表面结构研究证实了核壳之间的化学稳定性。此外,MEPCM 的熔融焓和凝固焓分别为 53 kJ/kg 和 70 kJ/kg,热稳定性可达 160℃。此外,MEPCM 的黏度非常低,这使它们能够表现出牛顿流动特性,这将在蓄热领域具有广泛应用。此外,Wang 等^[44]采用超声分散原位聚合方法,以癸酸(CA)为芯材,纳米碳化硅(SiC)改性三聚脲胺甲醛(MUF)为壳材料,制备了 MEPCM, SiC 的添加可以有效填充 MEPCM 表面的微小孔洞,有助于改善 PCM 的泄漏。此外, SiC 优异的光吸收能力使 MEPCM 具有良好的光热转换性能,可应用于太阳能领域。该方法具有反应容易控制、操作简单、成本低廉、适合工业化等优点,被研究者广泛应用。

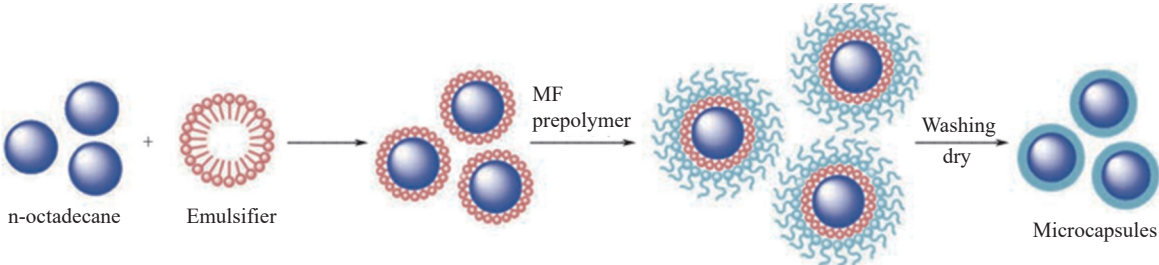


图4 用于 PCM 封装的原位聚合过程^[13]

Fig. 4 Process of in-situ polymerization for PCM encapsulation^[13]

3.2.3 悬浮聚合

悬浮聚合是将相变材料、反应单体和引发剂混合作为油相,然后悬浮在水相中,在表面活性剂的作用下形成乳液液滴,最后聚合、洗涤、干燥后形成 MEPCM^[13, 45],如图 5 所示。所获得 MEPCM 的尺寸受表面活性剂和单体的浓度、搅拌速率及液滴和悬浮介质黏度的影响^[46],悬浮聚合方法仅用于有机 PCM,可得到尺寸范围为 0.72~237 μm 的 MEPCM,包封率为 78%~100%,芯材含量为 20%~75.3%。Tanwar 等^[47]用悬浮聚合方法制备了以辛酸(CA)作为芯材、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为外壳的 MEPCM。通过 T-History 试验

研究了 MEPCM 的蓄放热时间,通过热循环试验验证了 MEPCM 的热可靠性。Oktay 等^[48]比较了悬浮聚合和紫外光固化两种制备生物基微胶囊的方法,聚(甲基丙烯酸十八酯-甲基丙烯酸羟乙酯)壳体材料是由甲基丙烯酸十八酯(HEMA)和甲基丙烯酸羟乙酯(SMA)共聚而成,芯材是天然椰子油(CO)。利用这两种技术可以有效地提高 MEPCM 的稳定性,增强其形状稳定性,防止其泄漏。然而,使用悬浮聚合封装技术获得的 MEPCM 的潜热是使用紫外光固化的 2 倍。与上述聚合方法相比,悬浮聚合通常具有较高的包封率和较强的热调节能力,但生产成本也相对较高。

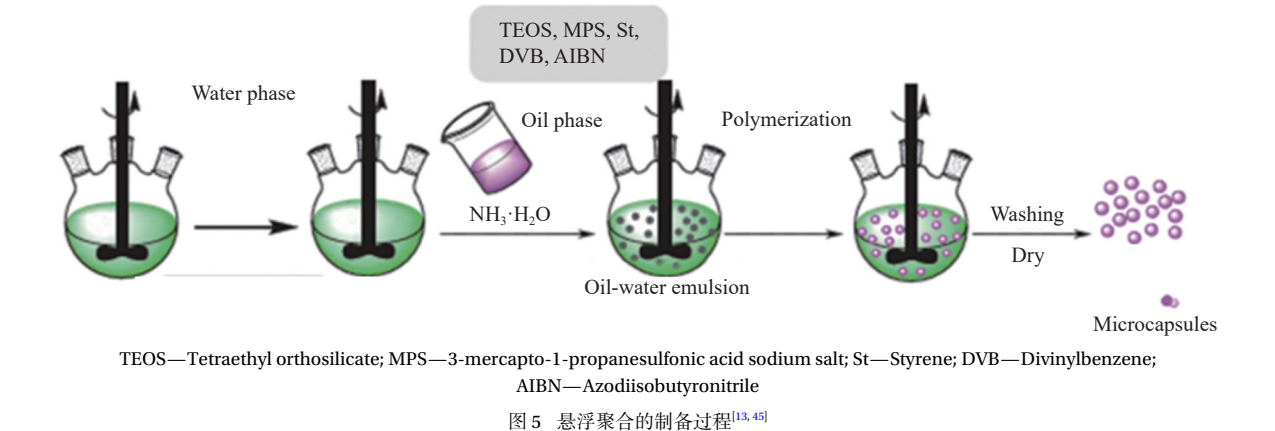


Fig. 5 Fabrication process of suspension polymerization^[13, 45]

3.2.4 乳液聚合

乳液聚合是将相变材料与反应单体混合，加入乳化剂形成 O/W 乳液，最后在引发剂的作用下引发聚合形成微胶囊^[49-50]。该方法可用于有机和无机 PCM，可得到尺寸范围为 0.14~2 μm、包封率为 83%、芯材含量为 28%~81% 的微胶囊。由于所获得的 MEPCM 具有优异的力学性能和热稳定性，Pickering 乳液聚合近年来已被广泛应用于制备 MEPCM。而且 Pickering 乳液聚合更加环保且易于获得聚合物/无机杂化壳^[51]。Wang 等^[52]以有机改性的 SiO₂ 和 TiC 纳米粒子为乳化剂，采用 Pickering 乳液聚合法制备了聚合物-SiO₂/TiC 杂化壳的 MEPCM，所得 MEPCM 具有明确的核壳结构，良好的储热性能、热稳定性及导热性，如图 6 所示。Wang 等^[53]采用 Pickering 乳液聚合的方法合成了以甲基月桂酸酯为相变材料、聚氨酯为外壳材料的 MEPCM，所合成的 MEPCM 具有核壳结构、光学透明、表面光滑。MEPCM 的熔融焓和凝固焓分别高达 147.71 J/g 和 143.36 J/g，包封率为 83.34%。

该方法因经济、高效、方便、环保、循环稳定性高，已成为先进 MEPCM 的制备方法之一。以上 4 种化学法合成微胶囊的方法优缺点如表 3 所示。

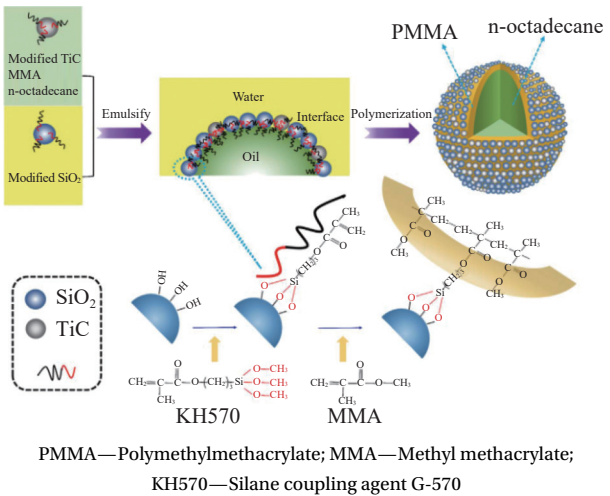


图6 聚合物-SiO₂/TiC 杂化壳微胶囊的制备工艺示意图^[52]

Fig. 6 Schematic fabrication process of micro-capsules with a polymer-SiO₂/TiC hybrid shell^[52]

表 3 4 种化学法的优点和缺点

Table 3 Advantages and disadvantages of the four chemical methods

Technique	Advantage	Disadvantage
In-situ polymerization	High encapsulation efficiency; Stable shape; Uniform coating	Complex operation; Harmful for the environment
Interfacial polymerization	High reaction speed; Simple operation; Low permeability	The monomer is required to have a high reactivity; Harmful for the environment
Suspension polymerization	Environmentally; Friendly; Facile reaction; High packaging rate	High energy; Consumption; Expensive; Not used for inorganic PCMs
Emulsion polymerization	Stable; High packaging rate; High preparation efficiency; Environmentally friendly	Complicated; Expensive

3.3 物理-化学方法

物理化学法结合了物理方法和化学方法的过

程。复凝聚法和溶胶-凝胶法是制备 MEPCM 最常用的两种方法。

3.3.1 复凝聚法

复凝聚是指利用两种相反电荷的高分子材料作为壳体，将芯材分散在壳体水溶液中，通过调节介质的 pH 值，使两种带相反电荷的高分子材料之间的电荷中和而降低溶解度，导致相分离进而聚合。复凝聚法制备的 MEPCM 具有形貌好、尺寸均匀和稳定性好等优点。复凝聚过程的主要步骤如下^[54]：(1) 将相变材料分散在聚合物水溶液中形成乳液；(2) 添加第二种带相反电荷的聚合物水溶液，调节 pH 和温度，通过静电作用使壳体材料沉积在芯材液滴表面；(3) 通过交联、脱附或热处理获得稳定的 MEPCM。复凝聚法制备的 MEPCM 由于形成过程复杂，对芯材有很好的保护作用，且具有良好的耐热性和防潮性，可用于抵

抗高温高湿环境(图 7)^[55]。Hawllader 等^[56]首次采用复凝聚法将石蜡包裹在阿拉伯树胶和明胶中，交联剂是甲醛，制备了 MEPCM，结果发现，随着核壳比和甲醛用量的降低，亲水性增加，包封率随着核壳比的降低而提高，这意味着使用的壳体材料越多，封闭性越好。Santos 等^[57]使用阿拉伯树胶和明胶作为壳体材料对木糖醇进行微胶囊化，证实了在复凝聚过程中，多糖的羧基与蛋白质的氨基相互作用，形成含有酰胺键的复合体。傅里叶变换红外光谱分析结果证实了这一结论。一般而言，凝聚法适用于水不溶性液体和固体粉末的包衣，具有效率高、产能大的特点。该方法的缺点主要是成本高、容易凝聚、MEPCM 的形状难以控制。

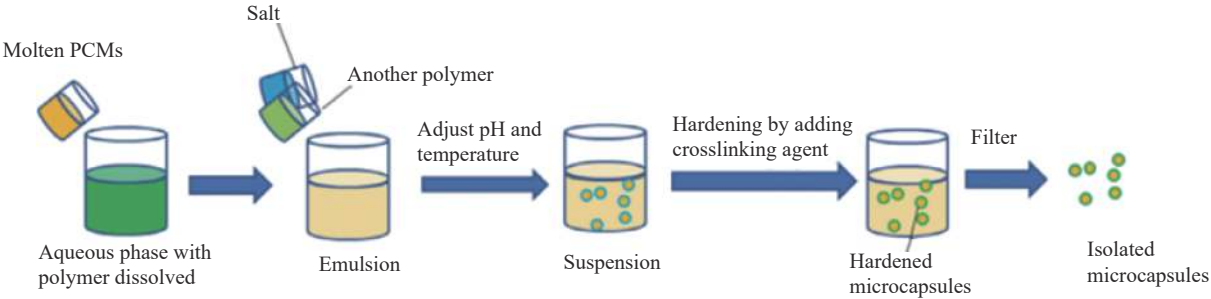


图 7 复凝聚的过程示意图^[54]

Fig. 7 Process of coacervation^[54]

3.3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将反应单体水解形成溶胶溶液，然后与相变材料混合形成乳液。在一定的反应条件下，通过缩聚反应在相变材料液滴周围生成凝胶壳^[58]。He 等^[59]以硅酸钠为 SiO₂ 前驱体，通过溶胶-凝胶法合成了正十八烷微胶囊，研究了 pH 值对硅壳孔隙率的影响，结果发现，当核壳比为 3 : 2，pH 值在 2.95~3.05 范围内时，可获得良好的热性能、理想的形貌和较高的包封率，如图 8 所示。Luan 等^[60]用溶胶-凝胶法研究了酸和碱反应体系对 MEPCM 的影响，结果表明，与酸性体系相比，碱性体系中的颗粒尺寸和潜热都有显著的降低。Zhang 等^[61]采用溶胶-凝胶法制备了以石蜡作为芯材、SiO₂ 为外壳的 MEPCM，该 MEPCM 具有较高的热性能和封装效率，石膏基质中添加 MEPCM 在建筑热调节方面具有良好的应用前景。溶胶-凝胶法不仅在温和的温度下制备所需的材料，同时也能满足封装工艺的一些要求，但该方法不

适宜过热材料的微胶囊化，此外，溶胶-凝胶法制备成本高、时间长，干燥过程不稳定，限制了其在多个领域的广泛应用。表 4 总结了物理法、化学法及物理-化学法的优点和缺点。

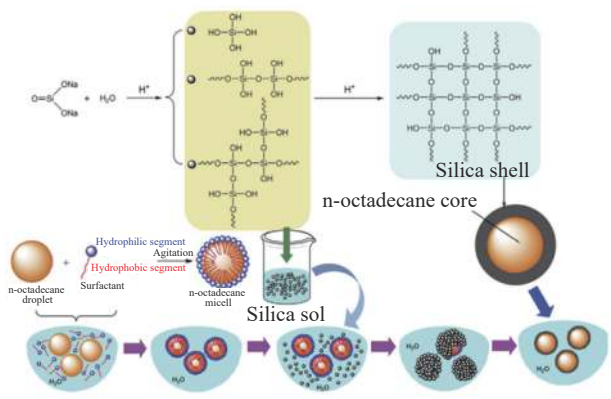


图 8 溶胶-凝胶法的制备方案^[59]

Fig. 8 Preparation scheme of sol-gel method^[59]

4 不同维度纳米填料对相变材料的影响

传统 MEPCM 由于自身壳体层的存在，直接

表 4 物理法、化学法及物理-化学法的优点和缺点

Table 4 Advantages and disadvantages of physical method, chemical method and physical-chemical method		
Technique	Advantage	Disadvantage
Physical method	The preparation process is simple, easy to operate, and the cost is low; No chemical reagents are needed, and it is environmentally friendly.	The size and shape of microcapsules are difficult to control, which affects the performance stability of the material; It is difficult to achieve functional modification of the microcapsule wall, which limits the application scope of the material.
Chemical method	The size, shape and wall material of microcapsules can be precisely controlled to improve the stability and performance of the material; The functional modification of the microcapsule wall can be achieved through chemical reactions, expanding the application fields of the material.	The preparation process is complex, requires the use of chemical reagents, and requires high operating techniques; Some chemical reagents may cause pollution to the environment and need to be handled with caution.
Physical-chemical method	Combining the advantages of physical methods and chemical methods, the shortcomings of each can be overcome to a certain extent; The size control of microcapsules and the functional modification of wall materials can be taken into account during the preparation process.	The preparation process is relatively complex, requiring comprehensive consideration of physical and chemical factors, and high operational technical requirements; Appropriate process conditions need to be carefully selected to ensure the performance stability of microcapsule composite phase change materials.

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 MEPCM 进行改性来改善其导热性能。不管是在芯材或壳材中添加改性材料，都会不可避免地产生界面热阻^[62-63]。目前，主要是通过添加零维 (0D)、一维 (1D)、二维 (2D) 等高导热纳米填料建立不同的热传导路径来降低界面热阻，从而提高改性 MEPCM 的热导率^[64]。

4.1 零维纳米填料

0D 纳米材料是 3 个维度都处于纳米尺度的颗粒，如团簇、纳米颗粒、量子点等。众所周知，金属是优良的热导体。0D 纳米填料 (例如银纳米粒子 (AgNPs)、铜纳米粒子 (CuNPs)、Fe₃O₄、石墨纳米粒子等) 具有高导热性，已被广泛用于增强 PCM 的导热性能^[65]。

Al-Shannaq 等^[66] 开发了一种用金属壳涂覆微胶囊的新技术，利用多巴胺进行表面活化并进行化学镀的方法，将纳米银涂覆在微胶囊表面，纳米银壳将 PCM 的导热系数 *K* 提高了 1 168%。这主要取决于 PCM 微球表面纳米银构成连续的导热路径，使 MEPCM 导热性能会大幅提高。Zhu 等^[67] 成功地用聚多巴胺 (PDA) 和银层修饰了 MEPCM，随着 AgNO₃ 浓度的增加，更多的 0D Ag 纳米颗粒沉积在 MEPCM 表面，直到形成连续的银层。银涂层的 MEPCM 表观导热系数显著提高至 1.346 W/(m·K)，表明银涂层 MEPCM 有望在 TES 系统中得到应用，特别是对于需要快速传热的电子器件。Liu 等^[68] 通过原位聚合方法制备了以石蜡为芯材、石墨纳米粒子改性的三聚氰胺甲醛

(MF) 为壳体的 MEPCM (图 9)，石墨纳米粒子的添加阻止了 MF 预聚物在 MEPCM 的表面上剧烈絮凝。另外，石蜡@MF/石墨复合微胶囊包封率高达 51.1%，具有优异的形状稳定性，MEPCM 的导热为 0.312 W/(m·K)。Ke 等^[69] 以硬脂酸为芯材，掺杂纳米铁的 CaCO₃ 为杂化壳体，采用原位聚合法制备了双功能 MEPCM。在凝固和熔化过程中，相变温度分别为 47~68℃ 和 72~74℃，最大相变焓约为 161 J/g。通过纳米铁的掺入，红外发射率降低了 54.7%，增强的红外隐身性能将拓宽 MEPCM 在热能领域之外的应用。此外，Parvate 等^[70] 通过悬浮聚合技术成功制备了一种新型功能化 CuNPs 修饰的聚二乙烯基苯十六烷 MEPCM，其表现出优异的热可靠性和较高的导热率(0.5045 W/(m·K))，所制备的 CuNPs/MEPCM 特别适用于食品的储存和包装，以延长热缓冲时间。

0D 纳米填料的加入可以增加相邻纳米粒子之间，或者增加纳米粒子和基质分子之间的碰撞概率。一般来说，固体相变材料在晶态下通过晶格间振动传递热量，而在熔融态下，相变材料的传热主要是由于基体分子之间通过布朗运动碰撞产生的能量传递。然而，0D 纳米粒子的低纵横比特性通常会导致大的异质界面，这不利于形成热传导通路，而且纳米颗粒容易团聚、分散性差，也不利于先进 MEPCM 的合成。因此，有效改善纳米颗粒的分散，使其能在微胶囊表面形成热传导通路将是未来的研究方向。

4.2 一维纳米填料

1D 纳米填料是三维空间有两维处于纳米尺度，

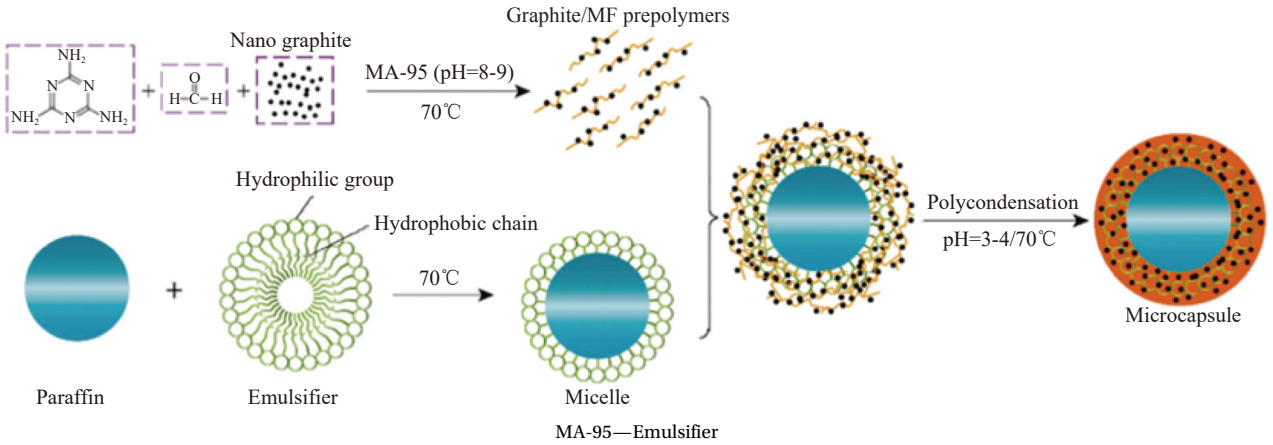
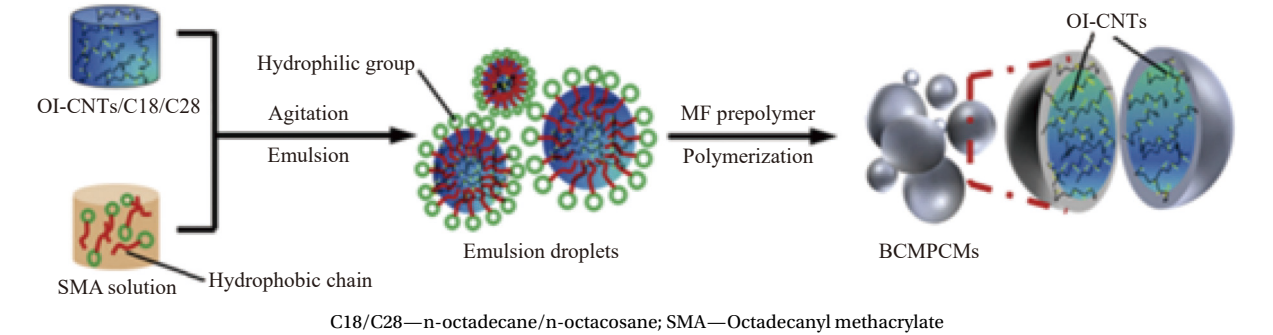


图 9 石蜡@三聚氰胺甲醛 (MF)/石墨 MEPCM 的制备原理图^[68]
Fig. 9 Schematic preparation of the paraffin@MF/graphite MEPCMs^[68]

如纳米线、纳米管、纳米棒等。与 0D 纳米填料的点接触相比，1D 纳米填料在同等填料负载量下更容易形成高效的导热路径。因此，各种 1D 纳米填料也被用于相变材料中以提高其导热性。

通常，碳纳米管 (CNT) 因其低密度、高长径比、出色的力学性能和优异的导热性而受到广大研究学者的关注^[71]。Arshad 等^[72]探讨了多壁碳纳米管 (MWCNT) 对相变材料的影响，结果表明，与 CNT 混合的相变材料的导热系数比纯相变材料提高了 61.2%，这证明 CNT 的添加更有利于满足微电子热管理的要求。为了进一步提高 MEPCM 的热导率，Sun 等^[73]设计并制造了一种新型的用聚苯胺/碳纳米管 (PANi/CNTs) 功能化的层状 MEPCM，所获得的 n-二十二烷@SiO₂/PANi/CNTs MEPCM 表现出非凡的温度自调节能力和高热导率 (0.846 W/(m·K))。然而，由于强 π - π 相互作用，CNT 很少均匀分布在 PCM 介质中，由于 CNT 与 PCM 之间的相容性较差，实现 CNT 在微胶囊中

的均匀分布仍然具有挑战性，这不可避免地降低了 CNT 对 MEPCM 的改性效果。为了增强 CNT 和 PCM 之间的界面相容性，Meng 等^[74]将 CNT 与十八烷基异氰酸酯 (OI) 接枝，试图提高它们在基体 PCM (正十八烷/正二十八烷 (C18/C28)) 中的相容性和分散性，然后将它们封装在三聚氰胺-甲醛外壳中，如图 10 所示。当 OI-CNT 负载量为 3wt% 时，相变焓高达 187.9 J/g。许多蠕虫状 CNT 均匀地分散在含有二元芯材的复合微胶囊 (BCMPCMs) 中，OI-CNT 增强的 MEPCM 的热导率提高了 71.4%。此外，银纳米线 (AgNWs) 是另一种一维纳米结构材料，凭借其高长径比和低界面热阻，可以显着提高相变材料的导热率。Zeng 等^[75]制备了一种含有 AgNW 的复合相变材料，实现了高导热率 (1.46 W/(m·K)) 和相变焓 (76.5 J/g)。然而，AgNW 容易氧化和腐蚀，这可能导致传热效率降低。因此如何改善其氧化和腐蚀，提高 MEPCM 的传热效率，这是未来重点解决的科学



C18/C28—n-octadecane/n-octacosane; SMA—Octadecanyle methyl methacrylate

图 10 含碳纳米管与异氰酸十八烷基接枝 (OI-CNTs) 的双芯相变微胶囊材料 (BCMPCMs) 的制备过程^[74]
Fig. 10 Fabrication process of binary-core phase-change microcapsules materials (BCMPCMs) with grafting of carbon nanotubes with octadecyl isocyanate (OI-CNTs)^[74]

问题。埃洛石纳米管 (HNT) 作为一种天然环保的无机纳米管, 与 PCM 基体结合表现出良好的导热性, 且具有广泛的应用。Kang 等^[76] 通过原位聚合方法成功制备了 HNT 掺杂 MEPCM, 掺入具有独特内腔结构的 HNT 可以通过作为桥梁连接内部和外部, 有效改善 MEPCM 的热物理性能, 同时也增强了其阻燃效果。

4.3 二维纳米填料

2D 材料是指在三维空间中只有一维处于纳米尺度的材料, 如纳米薄膜、纳米片、纳米板等。许多 2D 纳米材料 (例如石墨烯、BN、MXene 等) 具有大的比表面积和超高的本征热导率, 可以有效增强 MEPCM 的热性能, 从而促进其在许多领域的更广泛应用^[77-80]。

石墨烯是由单层六边形排列的 sp^2 键合碳原子组成的二维碳材料。近年来, 得益于其超高的本征热导率 (约为 $5\,300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 和优异的力学性能, 石墨烯和石墨烯衍生物在热管理领域引起了诸多学者的广泛研究^[81]。例如, Zhang 等^[82] 将改性氧化石墨烯 (MGO) 层通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 共价键锚定在二氧化硅壳封装的 MEPCM 表面的微胶囊 (EP) 壳上, 所制备的 EP@MGO 微胶囊具有良好的潜热存储能力, 热焓为 139.8 J/g , 封装效率高达 83.6%。此外, 由于 SiO_2 -MGO 双层壳提供的物理保护作用, MEPCM 的热稳定性、防渗漏性、耐久性和热可靠性显著增强, 导热率高达 $1.603\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 从而提高了其热管理效率。Aiswarya 等^[83] 通过原位聚合技术开发了新型磁性氧化石墨烯改性微胶囊相变材料 (Mn GO/MEPCM)。用 1.5wt%Mn GO 改性的 MEPCM 的热导率增加了 1 倍, 随着 Mn GO 浓度的增加, 热导率也随之增加。Mn GO/MEPCM 的所有样品均表现出出色的形状稳定性, 并且防泄漏性能比未改性的 MEPCM 高出 60%。此外, Liu 等^[84] 还研究了 GO 的氧化程度对 MEPCM 热性能的影响, 并合成了不同氧化程度的 GO 修饰的十二醇/MF 复合微胶囊相变材料。当 GO 含量约为 0.6wt% 时, MEPCM 的热导率提高了 115%, 大大提高了储能效率。然而, 在 MEPCM 中无机颗粒与芯材或壳体之间良好的相容性仍然存在挑战。因此, Chen 等^[85] 通过原位聚合开发了一种新型十八胺接枝氧化石墨烯 (GO-ODA) 改性的 MEPCM, 烷基化 GO 与芯材高度相容, GO-ODA 的添加不仅使 MEPCM 在相变过程

中表现出良好的热循环稳定性和优异的导热性, 而且促进了正十八烷的结晶, 使过冷度显著降低。

除了石墨烯以外, 六方氮化硼 (h-BN)、黑磷片 (BPs) 和 MXene 等二维材料也被广泛应用于 MEPCM 中。Lan 等^[86] 以正十八烷为相变组分, SiO_2/BN 为壳材料, 通过微乳液聚合方法制备了一系列封装的 MEPCM。封装率为 50% 时 MEPCM 的热导率达到 $0.912\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Xia 等^[87] 采用原位聚合的方法成功合成了一种新型的以氮化硼 (BN) 增强三聚氰胺甲醛为壳体的 MEPCM, 所制备的 MEPCM 具有良好的核壳结构和规则的球形形貌, 且 MEPCM 具有良好的相变行为和热循环稳定性, BN 的加入提高了 MEPCM 的热导率。Wang 等^[88] 采用真空浸渍法制备了月桂酸/改性 BN 纳米片-硫酸钠复合相变材料。为了保证 h-BN 悬浮液的均匀性和稳定性, 提高相变材料的导热性能, 采用异丙醇和超声波剥离对 h-BN 进行改性。实验结果表明, 相变材料的导热系数可达 $0.744\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比纯月桂酸的导热系数提高了 196.4%。BN 纳米材料的刚度和高机械强度使其成为封装 PCM 的有前景的壳体材料, BN 纳米颗粒在壳中的集成还与芯材 PCM 形成了强大的网络, 从而加速了传热效率并避免了粗糙表面边界的声子散射效应。Huang 等^[89] 研究并制备了一种以黑磷片 (BPs) 改性 PMMA 为壳的 MEPCM。结果发现, mBPs-MEPCM 复合材料的潜热高达 180 kJ/kg , 并且 BPs 掺入后太阳光吸收大大增强。MXene 是过去十年中发现的一类先进的新型二维 (2D) 材料。MXene 因其各种优异的特性而被广泛应用于热能存储应用中。Jin 等^[90] 制备了微胶囊封装相变材料 (MPCM) 悬浮液, 并通过 MXene 增强其导热性, 用于热能存储。所制备的 MPCM/MXene 具有良好的分散稳定性和低黏度、高导热率和潜热, 可作为高效的热能存储功能热流体。Zhao 等^[91] 制备了以正十八烷为 PCM, 苯乙烯二乙烯基苯共聚物为壳的 MEPCM, 其表面掺杂 MXene 纳米片来增强光热转换性能, MEPCM 的热导率为 $(0.294\pm 0.003)\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 热可靠性高。更重要的是, 掺杂 MXene 纳米片的微胶囊的光热转换效率达到 $(85\pm 7)\%$, 与未掺杂的样品相比大幅提高了 240%。MXene 掺杂 MEPCM 具有优异的储热和光热转换能力, 为高效太阳能利用提供了巨大潜力, 可应用于热能存储系统和直接吸收式太阳能集热器。

4.4 低维杂化纳米填料

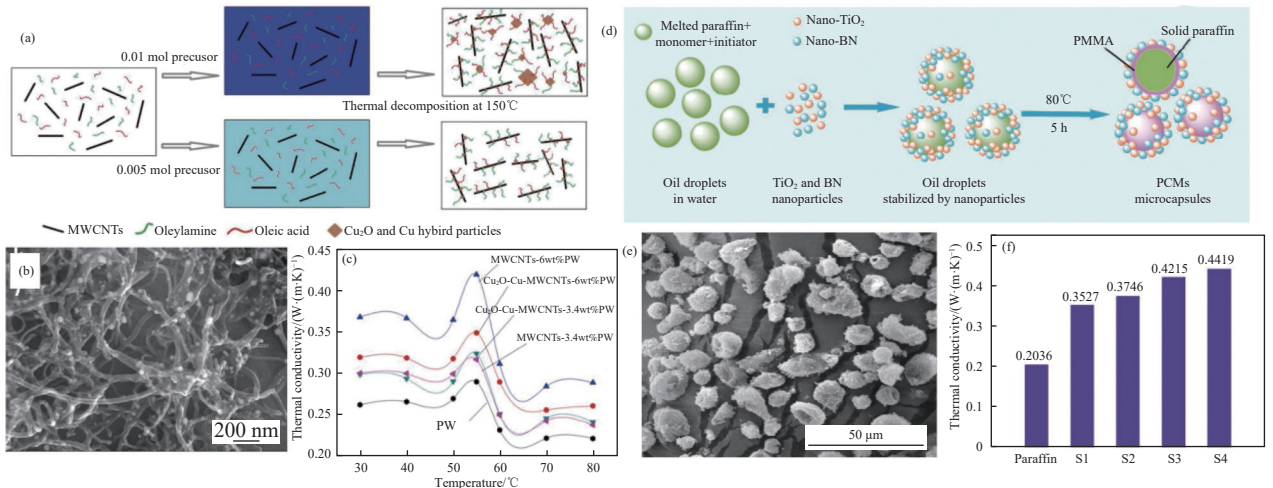
由于物理堆积和严重聚集，通过添加单一一种低维纳米填料来显著提高 MEPCM 的导热率仍然具有挑战性。低维杂化纳米填料已被证明在复合相变材料中表现出比单一导热填料更优异的导热能力。一方面是由于纳米杂化填料在相变材料中的协同分散及导热网络的优化^[92]，另一方面，低维杂化纳米填料也可以充分发挥每种填料的优点，赋予复合相变材料先进的功能(例如电绝缘性)^[93]。因此，填充不同低维杂化纳米填料的 MEPCM 引起了人们的极大兴趣。这些低维杂化纳米填料根据其纳米结构和纳米填料的接触类型主要可分为“点-线”、“点-面”和“线-面”结构杂化纳米填料^[94]。

“点-线”杂化纳米填料是由 0D 纳米材料和 1D 纳米材料结合而成的，有利于形成有效的导热路径，降低界面热阻。Rabady 等^[95]研究了以 CNT 和石墨纳米颗粒 (GNP) 作为纳米填料，提高相变材料 Na₂S₂O₃ 的导热率。在 Na₂S₂O₃ 中添加质量分数分别为 1wt%、3wt%、5wt% 和 7wt% 的 CNT 和 GNP 纳米填料。结果表明，增加纳米填料的质量分数不仅可以提高复合材料的导热率，也能有效提高其充电/放电速率。

Xu 等^[96]通过引入 Cu₂O-Cu-MWCNTs 混合纳

米填料制备了一种新型石蜡基光热转换相变材料(图 11(a))，由图 11(b)可知，Cu₂O 和 Cu 分散于 MWCNTs 上，由于 Cu₂O 的光吸收能力强及 MWCNTs 与石蜡之间较低的界面热阻，所获得的 Cu₂O-Cu-MWCNTs/石蜡复合材料表现出优异的光热转换性能、高导热率(图 11(c))和优异的潜热性能。Sun 等^[97]将石蜡封装在刚性 PMMA/BN/TiO₂ 壳体中，形成尺寸大小为 10~20 μm 的球形 MEPCM，BN/TiO₂ 杂化纳米颗粒紧密嵌入在石蜡的表面(图 11(d)、图 11(e))。与纯石蜡相比，MEPCM 的热导率也显著提高了 117.0%，达到 0.4215 W/(m·K)(图 11(f))。

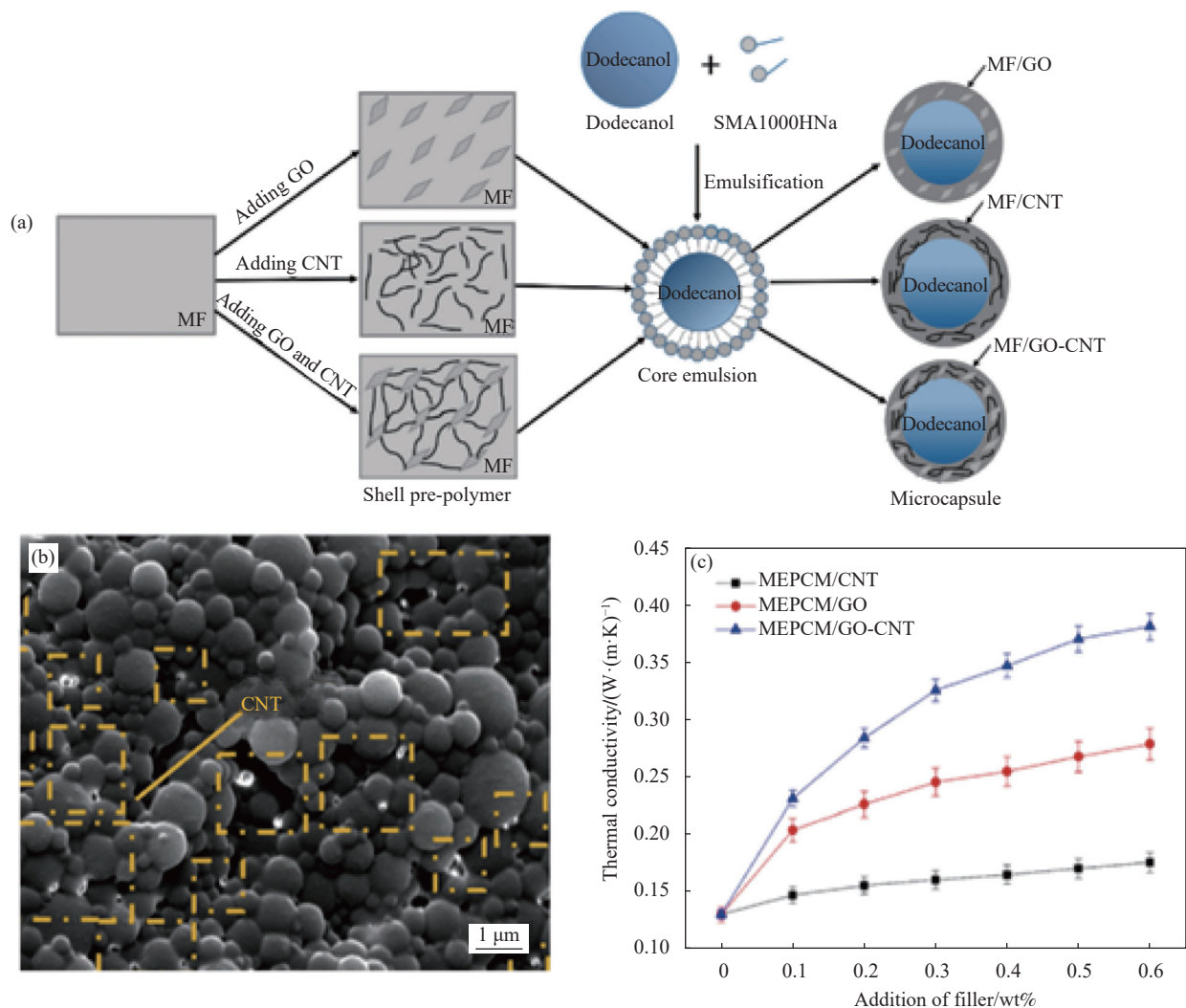
用 0D 纳米材料和 2D 纳米材料制备的“点-平面”结构杂化纳米填料是另一种增强 MEPCM 热导率的杂化纳米填料。在“点-平面”混合纳米填料中，0D 纳米粒子可以防止 2D 材料的严重堆叠并优化其导热路径^[98]。此外，研究发现连接二维纳米片的一维纳米材料可以在聚合物基体中形成有效的导热路径，并为声子提供快速传输通道。因此，通过添加“线-面”结构混合纳米填料可以有效提高相变材料的导热系数。Liu 等^[99]通过原位聚合制备了氧化石墨烯 (GO) 和 CNT 杂化填料改性以十二烷醇为芯材、MF 树脂为壳体的微胶囊(图 12(a))，研究了 GO 和 CNT 的组合对微胶囊



GO—Graphene oxide; CNT—Carbon nanotubes; S1-S4—Sample 1-4; MWCNTs—Multi-walled carbon nanotubes

图 11 (a) Cu₂O-Cu-MWCNTs/石蜡 (PW) 复合材料的合成; (b) Cu₂O-Cu-MWCNTs 复合材料的 SEM 图像; (c) 纯 PW、MWCNT/PW 和 Cu₂O-Cu-MWCNT/PW 复合材料的热导率和温度的关系图; (d) PW 和 PMMA/BN/TiO₂ 混合壳的 MEPCM 的制备示意图; (e) PMMA/BN/TiO₂ 壳制备 MEPCM 的 SEM 图像; (f) 纯 PW 和含有不同剂量 BN/TiO₂ 混合纳米粒子的 MEPCM 的热导率^[96-97]

Fig. 11 (a) Synthesis of Cu₂O-Cu-MWCNTs/paraffin (PW) composites; (b) SEM image of Cu₂O-Cu-MWCNTs composite; (c) Dependence of the thermal conductivity of pure PW, MWCNTs/PW and Cu₂O-Cu-MWCNTs/PW composites on the temperature; (d) Schematic fabrication of MEPCMs with PW core and PMMA/BN/TiO₂ hybrid shell; (e) SEM image of MEPCMs prepared with PMMA/BN/TiO₂ shell; (f) Thermal conductivity of pure PW and MEPCMs with different dosages of BN/TiO₂ hybrid nanoparticles^[96-97]



SMA1000HNa—Styrene maleic acid copolymer sodium salt

图 12 (a) 具有杂化填料 (GO 和 CNT) 的 MEPCM 制备示意图; (b) MEPCM/GO-CNT 的 SEM 图像; (c) 具有不同填料的 MEPCM 的热导率^[99]

Fig. 12 (a) Schematic diagrams of MEPCM with GO or CNT; (b) SEM image of MEPCM/GO-CNT; (c) Thermal conductivity of the microcapsules with different fillers^[99]

形貌和热性能的影响 (图 12(b)), 并从宏观和微观角度进一步研究了强化传热的机制。结果表明, GO 和 CNT 的添加极大地提高了微胶囊的导热率, 并且 GO-CNT 复合杂化填料优于单独的 GO 或 CNT。特别是, 当混合填料含量为 0.6wt% 时, 微胶囊的导热率提高了 195% (图 12(c))。Gao 等^[100] 采用原位聚合法制备了还原氧化石墨烯 (rGO) 改性 MF 壳体、芯材为掺杂有油酸包覆的 Fe₃O₄ 磁性材料。添加 rGO 显著提高了磁性相变微胶囊的热导率, 并且对 MEPCM 的相变行为影响很小。同时, 由于 MF 树脂作为壳体, 十八烷在 rGO-MEPCM 中的热稳定性显著提高。此外, MEPCM 浆料和去离子水相比, rGO-MEPCM 浆料表现出更好的光吸收和储热能力, 从而增强了光热转换

性能。

5 微胶囊复合相变材料的应用

5.1 建筑领域

在建筑领域, 热能储存很重要, 由于 40% 的能量消耗与建筑密切相关^[101], 微胶囊相变材料可以嵌入混凝土混合料、墙板、水泥砂浆、石膏灰泥及楼板中, 以满足建筑物的制冷、供暖和空气能源需求^[102]。混凝土是建筑中的主要建筑材料, 将微胶囊相变材料嵌入混凝土中可以改善墙体的阻燃、保温、环境温度调节和环境净化等性能。Kazanci 等^[103] 使用聚苯乙烯涂层石蜡合成了阻燃微胶囊相变材料, 将其混合到混凝土块中, 并用标准化方法进行测试。铸模厚度为 12.5 mm, 样

品由单一火焰源进行测试,当暴露在气体火焰中时,没有观察到燃烧的液滴或火焰,样品达到了“EN 13501-1”测试标准的安全级别“d0”。Cao 等^[104]对 MEPCM 混凝土墙进行研究,当混凝土墙体添加 5.2%MEPCM 时,MEPCM 混凝土墙体室内最高温度降低 3℃,室内最低温度升高 1.5℃,整体能耗降低 25%,可以有效补偿供暖/制冷系统的能耗。Cheng 等^[105]以十八烷为核,用掺入丙烯酸的碳纳米管壳材料包覆,然后将其混合填充到墙壁。与未填充墙体相比,填充微胶囊墙体的最高温度降低了 16.8%,减小了室内温度的波动。Jeong 等^[106]制备了 MEPCM/涂料复合材料用于蓄热瓷砖来减少建筑的热岛效应和峰值负荷,研究发现在尺寸为 200 mm×200 mm×7 mm 的瓷砖上,当添加的 MEPCM 质量分数为 10wt% 时,MEPCM/疏水性涂料的熔化潜热是 4.826 J/g,而 MEPCM/亲水性涂料的熔化潜热为 6.854 J/g,其热性能更好。Sun 等^[107]制备了一系列具有高效热存储和甲醛光降解的双功能微胶囊,该双功能微胶囊作为室内绿色建筑材料,在环境温度调节和室内空气净化方面具有潜在的应用前景。目前,将 MEPCM 应用到建筑节能领域有很好的应用前景,但实现商业化大规模应用还需要更多的研究。

5.2 纺织品领域

微胶囊相变材料在纺织工业中的应用已被研究者广泛研究。例如,相变微胶囊用于冬季室外防护产品,如雪裤、靴子和手套^[108]。微胶囊相变材料可以涂覆在织物的表面或嵌入纤维中,以提高其储热能力。Zhang 等^[109]用丙烯酸树脂包覆正十八烷合成了微胶囊,并将其浸渍干燥后应用到竹子织物上。纤维结合强度较高,耐洗牢度较好。经过 15 次洗涤后,微胶囊相变材料保留在织物上的比例约为 72%,潜热约为 20 J/g。Nejman 等^[110]将 40wt% 的石蜡相变微胶囊浆料涂覆在涤纶织物和机织织物上,相变热值为 56~60 J/g,随着加热/冷却速度的增加,溶解温度提高。降低了结晶温度,提高了织物的调温能力。Alaky 等^[111]制备了一系列以聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸为壳体、正十八烷或正二十烷为芯材的 MEPCM,结果表明:该 MEPCM 可以储存 58~145 J/g 的潜热,释放 56~134 J/g 的潜热,通过浸轧干固化方法将该 MEPCM 添加于织物中,可以改善织物的热舒适性、阻燃性和耐用性。Gao 等^[112]以壳聚糖基聚氨

酯(c-PU)为原料,通过电荷吸引辅助的界面聚合反应制备了 MEPCM。以 c-PU 为外壳的 MEPCM 表现出优异的潜热性能(熔融潜热 $\Delta H_m=106.3$ J/g,凝固潜热 $\Delta H_c=-105.1$ J/g)、高的储能效率($E=71.4\%$)、优异的热稳定性和循环耐久性。具有可逆性光致变色的 MEPCM 在防伪技术和柔性可穿戴紫外线防护服等领域具有广阔的应用前景。

5.3 热管理领域

热管理和蓄热被公认为最重要的能源技术,随着可再生能源的发展和解决能源供需不匹配问题的不断紧迫性,越来越受到重视。Zhang 等^[113]开发了一种新型的热致变色相变微胶囊。在用硅基壳包覆石蜡的过程中,加入了两种显色剂。该微胶囊不仅表现出良好的潜热储存和释放能力(潜热为 150 J/g),还表现出良好的形状稳定性和完全可逆热变色行为,另外,该微胶囊还具有芯材相变材料的高对比度红色和蓝色指示器,可以确定储能系统的最佳储热和释放操作条件。Gao 等^[114]热致变色相变复合材料(TPC)在电热刺激下表现出多种功能,广泛应用于相当先进的智能电子产品中作为封装、绝缘和电路元件。Chen 等^[115]以典型的有机-无机杂化聚硅氧烷硅树脂(MQ)为壳材料,开发了一种新型 MEPCM,当该复合材料用于商用方形 LiFePO_4 电池在 1 C 下的电池热管理时,最高温度可降低 10℃ 以上,最大温差可控制在 5℃ 以内。

5.4 浆料领域

MEPCM 在浆料行业也有广泛的应用,高潜热相变材料微胶囊浆料作为强化传热流体(HTF)和蓄热介质(TSM),因其高热耗率而被广泛应用于制冷和采暖领域。MEPCM 具有 PCM 悬浮液的所有优点,并且不存在由于壳体阻止 PCM 液滴之间接触而导致的聚结问题。Roberts 等^[116]比较了相同 PCM 含量的金属涂层 MEPCM 浆料与非金属涂层 MEPCM 浆料的传热性能,金属涂覆的 MEPCM 浆料的传热性能提高了 10%。Zhang 等^[117]研究了 PCM 微胶囊浆料储存装置和分层储水箱的蓄热性能,结果表明 PCM 微胶囊浆料具有更高的蓄热能力。Xu 等^[96]提出了以 $\text{Cu-Cu}_2\text{O/CNTs}$ 为壳体的 MEPCM 及其分散浆料用于直接吸收式太阳能集热器,他们指出,PCMs@ $\text{Cu-Cu}_2\text{O/CNTs}$ 微胶囊浆料的高储热能力和优异的光热转换性能使其成为直接吸收式太阳能集热器最有潜力的传热

流体之一。

5.5 其他领域

此外, MEPCM 还具有其他潜在应用, 例如将 MEPCM 渗透到多孔金属泡沫中可以拓展其热管理应用, 也可以有效抑制泄漏问题^[118], MEPCM 和泡沫材料混合后, 可用于汽车内饰和医疗材料等众多领域。MEPCM 在太阳能热存储、电热存储和生物医学方面也有许多应用。Zhang 等^[119]以石蜡为芯材和廉价易得且具有吸光性能的 Ti_4O_7 制备了 $\text{SiO}_2/\text{Ti}_4\text{O}_7$ PCM MEPCMs。其光、热存储效率可达 85.36%, 太阳能吸收能力可达 88.28%, 可广泛应用于太阳能存储。Zheng 等^[120]将稳定且导电的 MEPCM 插入电加热结构中, 以减少电加热系统对周围环境的对流散热。由 GO-CNT 组成的 MEPCM 可以在重复加热/冷却过程中保持封装的完整性, 并且微胶囊具有极强的适应性, 这可以通过选择具有不同比热容和导热系数的材料来实现^[121], MEPCM 有望应用于智能加热器和信号发射器等领域。Xiao 等^[122]以正十六烷为核、纳米原纤化纤维素为壳体, 制备的 MEPCMs 具有较高的载药量、较好的粘附性和良好的扩散能力。这项研究提高了农药的利用率, 可以有效控制有害昆虫的入侵, 为减少环境破坏提供了潜在的途径。Zhang 等^[119]开发了用于灭菌的多功能 PCM 微胶囊。他们发现其具有很高的抗菌活性, 特别是对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌, 与 MEPCMs 接触 2 h 抗菌效果分别为 64.6%、99.1% 和 95.9%。

6 结论与展望

相变材料的微胶囊封装技术被认为是一种可行且有效的方法, 它不仅可以克服泄漏, 还可以进一步提高相变材料的热物理性能和蓄热性能。本文从微胶囊复合相变材料 (MEPCM) 芯材和壳体的选择、微胶囊化方法、不同维度纳米填料对 MEPCM 热性能的影响和 MEPCM 的应用 4 个方面系统地总结了 MEPCM 的最新研究成果。尽管 MEPCM 是一种很有前景的储能材料, 但仍有许多领域有待开发和改进, 包括以下几方面:

(1) 探索低成本、绿色环保、封装策略简易可行的 MEPCM 制备新技术和新方法, 实现 MEPCM 的运行稳定性和可靠性, 从而促进其商业化应用;

(2) 研究 MEPCM 界面热阻的系统机制及在微

观结构中构建内部热传导通道结构增强 MEPCM 热传导是未来的研究方向;

(3) 在 MEPCM 中加入低维导热纳米填料确实可以有效提高相变材料 (PCM) 的导热率, 这对于促进其在热管理系统中的实际应用至关重要。然而, 纳米填料与热导率之间仍缺乏定量理论, 此外, MEPCM 的能量存储密度通常低于原始的 PCM, 因此, 如何在保持高潜热的同时增强 MEPCM 的热性能, 是 MEPCM 面临的真正挑战;

(4) 纳米增强 MEPCM 的芯材多为有机材料, 无机材料的相关研究较少。无机水合盐和熔融盐类因其相变潜热较大、导热系数高和相变温度宽等特性, 可以将其作为芯材进行重点研究;

(5) MEPCM 的研究重点大多集中在实现更高导热率、高效能量转换和更高储能密度的协同增强方面, 而其循环稳定性、过冷和相分离问题也应该重点研究;

(6) MEPCM 新应用有待进一步探索, 如何使其从传统的应用领域发展到尖端应用领域, 创新储能新形式, 提高能源经济性, 也将是未来重要的研究课题。

参考文献:

[1] TAHIRI F E, CHIKH K, KHAFALLAH M. Optimal management energy system and control strategies for isolated hybrid solar-wind-battery-diesel power system[J]. *Emerging Science Journal*, 2021, 5(2): 111-124.

[2] QERIMI D, DIMITRIESKA C, VASILEVSKA S, et al. Modeling of the solar thermal energy use in urban areas[J]. *Civil Engineering Journal*, 2020, 6(7): 1349-1367.

[3] PASARKAR N P, YADAV M, MAHANWAR P A. A review on the micro-encapsulation of phase change materials: Classification, study of synthesis technique and their applications[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(1): 13.

[4] 王成君, 段志英, 王爱军, 等. 基于共晶系相变材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(13): 13058-13066.

WANG Chengjun, DUAN Zhiying, WANG Aijun, et al. Research progress based on eutectic phase change materials[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(13): 13058-13066(in Chinese).

[5] ZHANG H, XU C, FANG G. Encapsulation of inorganic phase change thermal storage materials and its effect on thermophysical properties: A review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 241: 111747.

[6] ZHANG N, YUAN Y, CAO X, et al. Latent heat thermal energy storage systems with solid-liquid phase change materials: A review[J]. *Advanced Engineering Materials*,

- 2018, 20(6): 1700753.
- [7] GAO H, WANG J, CHEN X, et al. Nanoconfinement effects on thermal properties of nanoporous shape-stabilized composite PCMs: A review[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 769-797.
 - [8] KANG L, REN L, NIU H, et al. Paraffin@SiO₂ microcapsules-based phase change composites with enhanced thermal conductivity for passive battery cooling[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 230: 109756.
 - [9] XIA Y, CUI 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: 124225.
 - [10] HUANG H, SHI T, HE R, et al. Phase-changing microcapsules incorporated with black phosphorus for efficient solar energy storage[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(23): 2000602.
 - [11] NIU S, CHENG J, ZHAO Y, 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.
 - [12] CHINNASAMY V, HEO J, JUNG S, et al. Shape stabilized phase change materials based on different support structures for thermal energy storage applications-A review[J]. *Energy*, 2022, 262: 125463.
 - [13] 公雪, 王程遥, 朱群志. 微胶囊相变材料制备与应用研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(10): 5554-5576.
GONG Xue, WANG Chengyao, ZHU Qunzhi. Research progress on preparation and application of microcapsule phase change materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(10): 5554-5576(in Chinese).
 - [14] HUANG J, WANG T, ZHU P, et al. Preparation, characterization, and thermal properties of the microencapsulation of a hydrated salt as phase change energy storage materials[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 557: 1-6.
 - [15] LI Z, ZHOU M, WU F, et al. Direct compaction properties of Zingiberis Rhizoma extracted powders coated with various shell materials: Improvements and mechanism analysis[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2019, 564: 10-21.
 - [16] KUMAR G N, AL-AIFAN B, PARAMESHWARAN R, et al. Facile synthesis of microencapsulated 1-dodecanol/melamine-formaldehyde phase change material using in-situ polymerization for thermal energy storage[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125698.
 - [17] HAN S, CHEN Y, LYU S, et al. Effects of processing conditions on the properties of paraffin/melamine-urea-formaldehyde microcapsules prepared by in situ polymerization[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 585: 124046.
 - [18] HU D, WANG Z, MA W. Fabrication and characterization of a novel polyurethane microencapsulated phase change material for thermal energy storage[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106006.
 - [19] ZHANG T, CHEN M, ZHANG Y, et al. Microencapsulation of stearic acid with polymethylmethacrylate using iron (III) chloride as photo-initiator for thermal energy storage[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(10): 1524-1532.
 - [20] SUN Z, SUN K, ZHANG H, et al. Development of poly (ethylene glycol)/silica phase-change microcapsules with well-defined core-shell structure for reliable and durable heat energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 225: 111069.
 - [21] PEYHURAJAN V, SIVAN S, KONATTA J, et al. Facile approach to improve solar thermal energy storage efficiency using encapsulated sugar alcohol based phase change material[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 185: 524-535.
 - [22] JIANG Z, YANG W, HE F, et al. Microencapsulated paraffin phase-change material with calcium carbonate shell for thermal energy storage and solar-thermal conversion[J]. *Langmuir*, 2018, 34(47): 14254-14264.
 - [23] SUN K, LIU H, WANG X, et al. Innovative design of super-hydrophobic thermal energy-storage materials by microencapsulation of n-docosane with nanostructured ZnO/SiO₂ shell[J]. *Applied Energy*, 2019, 237: 549-565.
 - [24] ZHAI D, HE Y, ZHANG X, et al. Preparation, morphology, and thermal performance of microencapsulated phase change materials with a MF/SiO₂ composite shell[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 16819-16830.
 - [25] SUN N, XIAO Z. 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.
 - [26] QIU X Z, TAO Y, XU X Q, et al. Synthesis and characterization of paraffin/TiO₂-P (MMA-co-BA) phase change material microcapsules for thermal energy storage[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27): 46447.
 - [27] SHCHUKINA E M, GRAHAM M, ZHENG Z, et al. Nano-encapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(11): 4156-4175.
 - [28] GHOSH D, GHOSE J, DATTA P, et al. Strategies for phase change material application in latent heat thermal energy storage enhancement: Status and prospect[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 53: 105179.
 - [29] ZHAO Y, ZHANG X, HUA W. Review of preparation tech-

- nologies of organic composite phase change materials in energy storage[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336: 115923.
- [30] HOSSAIN M S, PANDEY A K, SELVARAJ J, et al. Two side serpentine flow based photovoltaic-thermal-phase change materials (PVT-PCM) system: Energy, exergy and economic analysis[J]. *Renewable Energy*, 2019, 136: 1320-1336.
- [31] JAVADI F S, METSELAAR H S C, GANESAN P. Performance improvement of solar thermal systems integrated with phase change materials (PCM): A review[J]. *Solar Energy*, 2020, 206: 330-352.
- [32] LI W, HUANG R, ZONG J, et al. Microencapsulation and morphological characterization of renewable micro-encapsulated phase-change materials with cellulose diacetate shell[J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(21): 5917-5923.
- [33] METHAAPANON R, KORNBOGKOTMAS S, ATABOONWONGSE C, et al. Microencapsulation of n-octadecane and methyl palmitate phase change materials in silica by spray drying process[J]. *Powder Technology*, 2020, 361: 910-916.
- [34] LEE H, DESHMUKH P R, KIM J H, et al. Spray drying formation of metal oxide (TiO_2 or SnO_2) nanoparticle coated boron particles in the form of microspheres and their physicochemical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 810: 151923.
- [35] WANG X, YIN H, CHEN Z, et al. Epoxy resin/ethyl cellulose microcapsules prepared by solvent evaporation for repairing microcracks: Particle properties and slow-release performance[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 22: 100854.
- [36] EKANEM E E, ZHANG Z, VLADISAVLJEVIC G T. Facile microfluidic production of composite polymer core-shell microcapsules and crescent-shaped microparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 498: 387-394.
- [37] XING J, ZHOU Y, YANG K, et al. Microencapsulation of fatty acid eutectic with polyvinyl chloride shell used for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 34: 101998.
- [38] SU W, DARKWA J, KOKOGIANNAKIS G. Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 48: 373-391.
- [39] CHO J S, KWON A, CHO C G. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2002, 280(3): 260-266.
- [40] LEE J, PARK S J, PARK C S, et al. Effect of a surfactant in microcapsule synthesis on self-healing behavior of capsule embedded polymeric films[J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 675.
- [41] XU B, WEI Z, HONG X, et al. Preparation and characterization of novel microencapsulated phase change materials with $\text{SiO}_2/\text{FeOOH}$ as the shell for heat energy storage and photocatalysis[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 43: 103251.
- [42] CAI C, OUYANG X, ZHOU L, et al. Co-solvent free interfacial polycondensation and properties of polyurea PCM microcapsules with dodecanol dodecanoate as core material[J]. *Solar Energy*, 2020, 199: 721-730.
- [43] TRIVEDI G V N, PARAMESHWARAN R. Microencapsulated phase change material suspensions for cool thermal energy storage[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 242: 122519.
- [44] WANG X, ZHANG C, WANG K, et al. Highly efficient photothermal conversion capric acid phase change microcapsule: Silicon carbide modified melamine urea formaldehyde[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582: 30-40.
- [45] WANG K, YAN T, MENG L, et al. A review on microencapsulated phase-change materials: Preparation, photothermal conversion performance, energy storage, and application[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(22): 2300447.
- [46] ARSHADY R. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1992, 270: 717-732.
- [47] TANWAR S, KAUR R. Development and investigation of microencapsulated caprylic acid-based phase change materials for thermal energy storage applications[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(12): 17302-17314.
- [48] OKTAY B, BASTURK E, KAHRAMAN M V, et al. Designing coconut oil encapsulated poly(stearyl methacrylate-co-hydroxyethyl metacrylate) based microcapsule for phase change materials[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(17): 5110-5115.
- [49] ŞAHAN N, PAKSOY H. Designing behenic acid microcapsules as novel phase change material for thermal energy storage applications at medium temperature[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(5): 3922-3933.
- [50] PUUPPONEN S, SEPPALA A, VARTIAO, et al. Preparation of paraffin and fatty acid phase changing nanoemulsions for heat transfer[J]. *Thermochemica Acta*, 2015, 601: 33-38.
- [51] BAKESHLOU Z, NIKFARJAM N. Thermoregulating papers containing fabricated microencapsulated phase change materials through pickering emulsion templating[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(46): 20253-20268.
- [52] WANG H, ZHAO L, SONG G, et al. Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials

- prepared from SiO₂/TiC-stabilized pickering emulsion polymerization[J]. [Solar Energy Materials and Solar Cells](#), 2018, 175: 102-110.
- [53] WANG Z, MA W, HU D, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated methyl laurate with polyurethane shell materials via interfacial polymerization in Pickering emulsions[J]. [Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects](#), 2020, 600: 124958.
- [54] ARSHAD A, JABBAL M, YAN Y, et al. The micro-/nano-PCMs for thermal energy storage systems: A state of art review[J]. [International Journal of Energy Research](#), 2019, 43(11): 5572-5620.
- [55] HUANG Y, STONEHOUSE A, ABEYKOON C. Encapsulation methods for phase change materials-A critical review[J]. [International Journal of Heat and Mass Transfer](#), 2023, 200: 123458.
- [56] HAWLADER M N A, UDDIN M S, KHIN M M. Micro-encapsulated PCM thermal-energy storage system[J]. [Applied Energy](#), 2003, 74(1-2): 195-202.
- [57] SANTOS M G, BOZZA F T, THOMAZINIM, et al. Micro-encapsulation of xylitol by double emulsion followed by complex coacervation[J]. [Food Chemistry](#), 2015, 171: 32-39.
- [58] LI M, MU B, ALTABEY W A. A review study on preparation and application of microencapsulated phase change materials[J]. [International Journal of Sustainable Materials and Structural Systems](#), 2018, 3(2): 151-170.
- [59] HE F, WANG X, WU D. New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor[J]. [Energy](#), 2014, 67: 223-233.
- [60] LUAN J, LIU Y, TAO J, et al. Influence of acid and alkali reaction system on the morphology and thermal properties of paraffin@SiO₂ phase change microcapsules for heat storage[J]. [Journal of Renewable and Sustainable Energy](#), 2022, 14(4): 044102.
- [61] ZHANG Y, TAO W, WANG K, et al. Analysis of thermal properties of gypsum materials incorporated with microencapsulated phase change materials based on silica[J]. [Renewable Energy](#), 2020, 149: 400-408.
- [62] FARID M M, KHUDHAIR A M, RAZACK S A K, et al. A review on phase change energy storage: Materials and applications[J]. [Energy Conversion and Management](#), 2004, 45(9-10): 1597-1615.
- [63] YAN J, HU D, WANG Z, et al. Construction strategies and thermal energy storage applications of shape-stabilized phase change materials[J]. [Journal of Applied Polymer Science](#), 2022, 139(4): 51550.
- [64] OYA T, NOMURA T, TSUBOTA M, et al. Thermal conductivity enhancement of erythritol as PCM by using graphite and nickel particles[J]. [Applied Thermal Engineering](#), 2013, 61(2): 825-828.
- [65] KHODADADI J M, HOSSEINIZADEH S F. Nanoparticle-enhanced phase change materials (NEPCM) with great potential for improved thermal energy storage[J]. [International Communications in Heat and Mass Transfer](#), 2007, 34(5): 534-543.
- [66] AL-SHANNAQ R, KURDI J, AL-MUHTASEB S, et al. Innovative method of metal coating of microcapsules containing phase change materials[J]. [Solar Energy](#), 2016, 129: 54-64.
- [67] ZHU Y, CHI Y, LIANG S, et al. Novel metal coated nano-encapsulated phase change materials with high thermal conductivity for thermal energy storage[J]. [Solar Energy Materials and Solar Cells](#), 2018, 176: 212-221.
- [68] LIU J, CHEN L, FANG X, 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.
- [69] KE W D, WU X W, ZHANG J L. In situ polymerization of organic and inorganic phase change microcapsule and enhancement of infrared stealth via nano iron[J]. [Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects](#), 2021, 627: 127124.
- [70] PARVATE S, SINGH J, VENNAPUSA J R, et al. Copper nanoparticles interlocked phase-change microcapsules for thermal buffering in packaging application[J]. [Journal of Industrial and Engineering Chemistry](#), 2021, 102: 69-85.
- [71] SUN Y, 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.
- [72] ARSHAD A, JABBAL M, YAN Y. Preparation and characteristics evaluation of mono and hybrid nano-enhanced phase change materials (NePCMs) for thermal management of microelectronics[J]. [Energy Conversion and Management](#), 2020, 205: 112444.
- [73] SUN Z, ZHAO L, WAN H, et al. Construction of polyaniline/carbon nanotubes-functionalized phase-change microcapsules for thermal management application of supercapacitors[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2020, 396: 125317.
- [74] MENG X, QIN S, FAN H, 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: 110589.
- [75] ZENG J, CAO Z, YANG D, et al. Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change

- material[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 101(1): 385-389.
- [76] KANG M, LIU Y, LIN W, et al. The thermal behavior and flame retardant performance of phase change material microcapsules with halloysite nanotube[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 60: 106632.
- [77] WANG X, LI Y, DAS P, et al. Layer-by-layer stacked amorphous V_2O_5 /graphene 2D heterostructures with strong-coupling effect for high-capacity aqueous zinc-ion batteries with ultra-long cycle life[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 31: 156-163.
- [78] GUO Y, WANG T, YANG Q, et al. Highly efficient electrochemical reduction of nitrogen to ammonia on surface termination modified $Ti_3C_2T_x$ MXene nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 9089-9097.
- [79] XU M, LIANG T, SHI M, et al. Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [80] WONG T L, VALLES C, NASSER A, et al. Effects of boron-nitride-based nanomaterials on the thermal properties of composite organic phase change materials: A state-of-the-art review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 187: 113730.
- [81] RAMANATHAN T, ABDALA A A, STANKOVICH S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(6): 327-331.
- [82] ZHANG Z, LIU Y, LIANG Z, et al. High thermal storage ability and photothermal conversion capacity phase change capsule with graphene oxide covalently grafted silica shell[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 657: 130594.
- [83] AISWARYA V, DAS S. Magnetized graphene oxide-modified microencapsulated phase change material for enhanced heat transfer performance with reduced leakage[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2023, 41: 101807.
- [84] LIU Z, CHEN Z, YU F. Microencapsulated phase change material modified by graphene oxide with different degrees of oxidation for solar energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 174: 453-459.
- [85] 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: Engineering*, 2019, 157: 239-247.
- [86] LAN W, SHANG B, WU R, et al. Thermally-enhanced nanoencapsulated phase change materials for latent functionally thermal fluid[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2021, 159: 106619.
- [87] XIA Y, CUI 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: 124225.
- [88] WANG X, CHENG Q, WU M, et al. Thermal properties optimization of lauric acid as phase change material with modified boron nitride nanosheets-sodium sulfate for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 61: 106781.
- [89] HUANG H, SHI T, HE R, et al. Phase-changing microcapsules incorporated with black phosphorus for efficient solar energy storage[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(23): 2000602.
- [90] JIN W, HUANG Q, HUANG H, et al. The preparation of a suspension of microencapsulated phase change material (MPCM) and thermal conductivity enhanced by MXene for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 108868.
- [91] ZHAO K, GUO Z, WANG J, et al. Enhancing solar photothermal conversion and energy storage with titanium carbide (Ti_3C_2) MXene nanosheets in phase-change microcapsules[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650: 1591-1604.
- [92] QIU X, LU L, WANG J, et al. Fabrication, thermal properties and thermal stabilities of microencapsulated n-alkane with poly (lauryl methacrylate) as shell[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 620: 10-17.
- [93] RODRIGUEZ-UBINAS E, RUIZ-VALERO L, VEGA S, et al. Applications of phase change material in highly energy-efficient houses[J]. *Energy and Buildings*, 2012, 50: 49-62.
- [94] HU D, LIU H, MA W. Rational design of nanohybrids for highly thermally conductive polymer composites[J]. *Composites Communications*, 2020, 21: 100427.
- [95] RABADY R I, DUAA S M. Thermal conductivity enhancement of sodium thiosulfate pentahydrate by adding carbon nano-tubes/graphite nano-particles[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101166.
- [96] XU B, WANG B, ZHANG C, et al. Synthesis and light-heat conversion performance of hybrid particles decorated MWCNTs/paraffin phase change materials[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 652: 77-84.
- [97] SUN N, XIAO Z. Synthesis and performances of phase change materials microcapsules with a polymer/ BN/TiO_2 hybrid shell for thermal energy storage[J]. *Energy and Fuels*, 2017, 31(9): 10186-10195.
- [98] HU D, LIU H, YANG M, et al. Construction of boron nitride nanosheets-based nanohybrids by electrostatic self-assembly for highly thermally conductive composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(4): 3201-3211.

- [99] LIU Z, CHEN Z, YU 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.
- [100] GAO G, ZHANG T, JIAO S, et al. Preparation of reduced graphene oxide modified magnetic phase change microcapsules and their application in direct absorption solar collector[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 216: 110695.
- [101] JOHN G, KONIG-HAAGEN A, KING'ONDU C K, et al. Galactitol as phase change material for latent heat storage of solar cookers: Investigating thermal behavior in bulk cycling[J]. *Solar Energy*, 2015, 119: 415-421.
- [102] KONUKLU Y, OSTRY M, PAKSOY H O, et al. Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 106: 134-155.
- [103] KAZANCI B, CELLAT K, PAKSOY H. Preparation, characterization, and thermal properties of novel fire-resistant microencapsulated phase change materials based on paraffin and a polystyrene shell[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(40): 24134-24144.
- [104] CAO V D, PILEHVAR S, SALAS-BRINGAS C, et al. Thermal analysis of geopolymer concrete walls containing microencapsulated phase change materials for building applications[J]. *Solar Energy*, 2019, 178: 295-307.
- [105] CHENG J, ZHOU Y, MA D, et al. Preparation and characterization of carbon nanotube microcapsule phase change materials for improving thermal comfort level of buildings[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 244: 118388.
- [106] JEONG S G, CHANG S J, WI S, et al. Development and performance evaluation of heat storage paint with MPCM for applying roof materials as basic research[J]. *Energy and Buildings*, 2016, 112: 62-68.
- [107] SUN W, WANG X, ZHANG X, et al. Design and synthesis of microencapsulated phase-change materials with a poly (divinylbenzene)/dioxide titanium hybrid shell for energy storage and formaldehyde photodegradation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(38): 20806-20815.
- [108] ALVA G, LIN Y, LIU L, et al. Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review[J]. *Energy and Buildings*, 2017, 144: 276-294.
- [109] ZHANG G, CAI C, WANG Y, et al. Preparation and evaluation of thermo-regulating bamboo fabric treated by microencapsulated phase change materials[J]. *Textile Research Journal*, 2019, 89(16): 3387-3393.
- [110] NEJMAN A, CIESLAK M. The impact of the heating/cooling rate on the thermoregulating properties of textile materials modified with PCM microcapsules[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 127: 212-223.
- [111] ALAKY AKSOY S, ALKANI C, TOZUM M S, et al. Preparation and textile application of poly (methyl methacrylate-co-methacrylic acid)/n-octadecane and n-eicosane microcapsules[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2017, 108(1): 30-41.
- [112] GAO Y, GENG X, WANG X, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated phase change materials with chitosan-based polyurethane shell[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118629.
- [113] ZHANG Y, LIU H, NIU J, et al. Development of reversible and durable thermochromic phase-change microcapsules for real-time indication of thermal energy storage and management[J]. *Applied Energy*, 2020, 264: 114729.
- [114] GAO J, WU K, XIE Z, et al. Constructing interfacial barrier from tribo-positive shell microcapsules to suppress space charge in thermochromic phase change composites for smart electronics[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 244: 110291.
- [115] CHEN R, GE X, LI X, et al. Facile preparation method of phase change microcapsule with organic-inorganic silicone shell for battery thermal management[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 228: 109662.
- [116] ROBERTS N S, AL-SHANNAQ R, KURDI J, et al. Efficacy of using slurry of metal-coated microencapsulated PCM for cooling in a micro-channel heat exchanger[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 122: 11-18.
- [117] ZHANG S, NIU J. Two performance indices of TES apparatus: Comparison of MPCM slurry vs. stratified water storage tank[J]. *Energy and Buildings*, 2016, 127: 512-520.
- [118] LI W, WAN H, LOU H, et al. Enhanced thermal management with microencapsulated phase change material particles infiltrated in cellular metal foam[J]. *Energy*, 2017, 127: 671-679.
- [119] ZHANG Y, LI X, LI J, et al. Solar-driven phase change microencapsulation with efficient Ti_4O_7 nanoconverter for latent heat storage[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 579-586.
- [120] ZHENG Z, JIN J, XU G K, et al. Highly stable and conductive microcapsules for enhancement of joule heating performance[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4695-4703.
- [121] ZHANG X, WANG X, WU D. Design and synthesis of multi-functional microencapsulated phase change materials with silver/silica double-layered shell for thermal energy storage, electrical conduction and antimicrobial effectiveness[J]. *Energy*, 2016, 111: 498-512.
- [122] XIAO D, LIANG W, XIE Z, et al. A temperature-responsive release cellulose-based microcapsule loaded with chlorpyrifos for sustainable pest control[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123654.