

• 综述 •

## 石蜡基微胶囊相变材料研究进展

赵庚, 祝宝东\*, 邹楠楠, 王鉴  
(东北石油大学化学化工学院, 大庆 163318)

**摘要:** 本文从微胶囊壁材出发, 重点介绍了石蜡基/高分子、无机和高分子-无机杂化壳微胶囊的制备及应用, 并总结了上述微胶囊的优势和不足。其中石蜡基/高分子壳微胶囊的壁材包括三聚氰胺-甲醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛-尿素树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂等, 石蜡基/无机壳微胶囊的壁材包括二氧化硅、二氧化钛、碳酸钙、氧化锌等, 石蜡基/高分子-无机杂化壳的壁材包括三聚氰胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛-尿素树脂、丙烯酸树脂等与二氧化钛、二氧化硅等无机粒子复合。并对石蜡基微胶囊相变材料的未来发展方向和应用前景进行展望, 以期今后研究提供借鉴。

**关键词:** 石蜡; 微胶囊; 壁材; 封装率; 焓值

## Research Progress of Paraffin-based Microencapsulated Phase Change Materials

ZHAO Geng, ZHU Bao-dong\*, ZOU Nan-nan, WANG Jian  
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**Abstract:** In this paper, the preparation and application of paraffin-based/polymer, inorganic and polymer-inorganic hybrid shell microcapsules were mainly introduced, and the advantages and disadvantages of the above microcapsules were summarized. The wall materials of paraffin/polymer shell microcapsules include melamine-formaldehyde resin, urea-formaldehyde resin, melamine-formaldehyde-urea resin, urethane resin, acrylic resin, etc. The wall materials of paraffin-based/inorganic shell microcapsules include silica, titanium dioxide, calcium carbonate, and zinc oxide, etc. The wall materials of the paraffin/polymer-inorganic hybrid shell consist of melamine-formaldehyde resin, melamine-formaldehyde-urea resin, acrylic resin, etc., which are compounded with inorganic particles such as titanium dioxide and silicon dioxide. The future development direction and application prospect of paraffin-based microcapsule phase change materials have been prospected in order to provide a reference for future research.

**Keywords:** Paraffine; Microcapsules; Wall material; Encapsulation rate; Enthalpy value

随着经济与技术的快速发展, 化石能源的消耗日益增大, 导致严重的环境污染和气候变化, 因此能源的有效利用成为重中之重<sup>[1]</sup>。相变材料 (PCM) 也称为潜热储存材料, 可以在较窄的温度范围内吸收或释放热量<sup>[2]</sup>。传统的相变材料存在导热率低、易泄漏的不足, 微胶囊 (MPCM) 的出现

不仅克服了上述问题, 而且在使用过程中避免芯材出现相分离、损耗等现象<sup>[3]</sup>。

在 MPCM 的研究中石蜡烃类是使用最多的芯材之一。这与其具有较大的相变潜热、无毒性、价格低廉, 并且可通过改变其所含碳的数量及比例来调控使用温度有关。外壳材料对于 MPCM

收稿: 2022-12-17; 修回: 2023-01-17

作者简介: 赵庚 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向为微胶囊相变材料。E-mail: zhaogeng2580@163.com

\* 通讯联系人: 祝宝东, 男, 博士, 副教授, 研究方向为聚烯烃改性、微胶囊相变材料开发。E-mail: baodongzhu@nepu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.09.003

的形态、机械性能和热性能等方面起着决定性作用。目前包封 MPCM 的外壳主要有高分子、无机和高分子-无机杂化材料。下面对这三种石蜡基微胶囊的制备及应用逐一加以介绍。

### 1 石蜡基/高分子壳微胶囊的制备及应用

高分子壁材一般是单体交联共聚形成的,具

有良好的密封性能和结构柔性,使用过程不会造成腐蚀以及抗微胶囊反复相变引起体积变化等优势<sup>[4]</sup>。该类微胶囊在能源、建筑、纺织、军工、石油工程等领域具有广阔的应用前景。常用的壁材包括三聚氰胺-甲醛(MF)树脂、脲醛(UF)树脂、三聚氰胺-甲醛-尿素(MUF)树脂、聚氨酯树脂(PU)、丙烯酸(AA)树脂等,表 1 归纳了石蜡基/高分子壁材微胶囊的制备方法 & 性能。

表 1 制备石蜡基/高分子壁材微胶囊的制备方法 & 产物性能  
Table 1 Preparation methods and product properties of paraffin-based/polymer wall microcapsules

| 壁材   | 表面活性剂                          | 制备方法  | 熔点/<br>℃ | 焓值/<br>(J·g <sup>-1</sup> ) | 包封率/<br>wt% | 粒径/<br>μm | 优势        | 不足       | 参考文献 |
|------|--------------------------------|-------|----------|-----------------------------|-------------|-----------|-----------|----------|------|
| MF   | SMA                            | 原位聚合法 | 32.9     | 134.0                       | 85.2        | —         |           |          | [3]  |
|      | PAA- <i>b</i> -PS <sub>t</sub> | 原位聚合法 | 37.0     | 143.7                       | 94.0        | 14.2      | 高兼容性,良好的热 | 易燃,有泄漏甲醛 | [7]  |
|      | SMA                            | 原位聚合法 | 60.9     | 150.3                       | 86.2        | 13.0      | 稳定性,耐水性   | 的可能      | [8]  |
|      | SDBS                           | 挤出法   | 41.1     | 146.2                       | 62.2        | 1.1       |           |          | [5]  |
| UF   | EMA                            | 原位聚合法 |          | 141.6                       | 90.6        | 172.0     |           |          | [9]  |
|      | OP-10/SMA                      | 原位聚合法 | 45.0     | 51.3                        | 60.1        | 452.7nm   | 价格低,固化温度较 | 易燃,价格较贵, | [10] |
|      | SMA                            | 原位聚合法 | 31.4     | 96.1                        | 71.3        | 4.5~25.2  | 低,热性能优良   | 有泄漏甲醛的可能 | [12] |
| MUF  | —                              | —     | —        | 106.1                       | —           | —         |           |          | [13] |
|      | SMA                            | 原位聚合法 | 27.4     | 134.3                       | 77.1        | 3.2       | 反应性高,不易泄漏 | 易燃       | [4]  |
|      | 吐温-40                          | 原位聚合法 | 84.5     | 88.2                        | 48.0        | 2.0       | 甲醛        |          | [23] |
|      | SMA                            | 原位聚合法 | 23.8     | 104.5                       | 59.8        | 12.7      |           |          | [15] |
| PU   | —                              | —     | 35.0     | 70.0                        | —           | 3.0       | 良好的热调节性   | 易燃       | [16] |
|      | —                              | —     | 23.8     | 70.3                        | —           | 1.0~50.0  |           |          | [17] |
| PMMA | 吐温-80                          | 乳液聚合法 | 24.9     | 75.6                        | 96.2        | 17.6      |           |          | [19] |
|      | SMA                            | 乳液聚合法 | 33.7     | 104.1                       | 48.9        | —         | 无毒,无腐蚀,耐化 | 易燃,机械强度  | [24] |
|      | PVP 90                         | 原位聚合法 | 47.5     | 60.0                        | 58.7        | 15.6      | 学性好       | 较差       | [20] |

注:SDBS—十二烷基苯磺酸钠;SMA—苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐;EMA—乙醇胺;PVP 90—聚乙烯吡咯酮。

#### 1.1 石蜡基/MF 壳微胶囊

MF 树脂也被称为蜜胺树脂,是氨基树脂中的一种,具有价格低、容易制备、化学相容性高和热稳定性好等优点,常作为 MPCM 的外壳材料。García-Viñuales 等<sup>[5]</sup>通过原位聚合法,用 MF 封装正二十烷,制备了粒径为 1.1 μm、熔融焓为 146.2±5.3 J/g 的 MPCM;并将该 MPCM 嵌入聚酰胺 6 和低密度聚乙烯膜中,展现出良好的相容性。Wei 等<sup>[6]</sup>通过原位聚合法制备了正十四烷/MF 微胶囊,并将其作为调温剂用于改性沥青黏合剂,有望在道路工程领域获得应用。此外表面活性剂的结构对 MPCM 的制备发挥着重要作用,Shirin-Abadi 等<sup>[7]</sup>在制备 MF 为壳的 MPCM 时,

使用丙烯酸-苯乙烯嵌段共聚物(PAA-*b*-PS<sub>t</sub>)作为表面活性剂。结果表明,MPCM 的表面粗糙度随 PAA 链段长度的增加而增加,该研究结果为 MPCM 表面粗糙度的调控提供了参考。为了解决 MF 树脂硬度高和易脆而导致微胶囊易破裂的问题,Chai 等<sup>[8]</sup>采用端羟基聚二甲基硅氧烷改性 MF 壳层成功封装了石蜡,改性后 MPCM 壳的韧性更好,开裂率低至 13.8%。此外 Du 等<sup>[3]</sup>将正十八烷成功地包封在氮二胺改性的 MF 壳中。该 MPCM 呈现出优异的相变性能和阻燃性能,在节能建筑、纺织品和热能储能领域具有潜在的应用前景。

#### 1.2 石蜡基/UF 壳微胶囊

UF 树脂也是氨基树脂中的一种,具有优异的

耐磨性、弱酸性、弱碱性和绝缘性,也是制备 MPCM 常见外壳材料之一<sup>[9]</sup>。Sánchez-Silva 等<sup>[9]</sup>通过原位聚合法制备了 UF 树脂封装石蜡 MPCM。结果表明,随着单体:石蜡质量比的增加,MPCM 的包封率提高,当单体:石蜡质量比为 0.8 时达到最佳,包封率高达 90.6%。此外 Huo 等<sup>[10]</sup>研究发现,该类 MPCM 具有良好的热稳定性和优异的韧性,并且可用于能源和建筑的温度调节及储能领域。随着红外探测技术的日益发展,用于减少红外辐射的伪装材料已成为军事技术研究的热点之一。Xu 等<sup>[11]</sup>将 MPCM 应用于织物上,与普通织物相比,改性的伪装织物可将温度降低 5~10℃,且有效降低了红外热辐射。如图 1 所示,采用 MPCM 涂覆的织物具有较好的热红外伪装效果。在较高温度下,织物表面的微胶囊会吸收热量,导致目标物体的热量不易传递到外部,从而实现红外伪装效果。由于石蜡基微胶囊能有效降低水泥浆的水化热,因此在建筑混凝土体系

和油井水泥浆中具有较大应用价值。Feng 等<sup>[12]</sup>合成的石蜡/UF 微胶囊热控材料避免了天然气水合物在深水层井中易被热分解的问题,降低了其作业风险。然而该类微胶囊在改性黏合剂使用时可能释放甲醛,尤其是在加热情况下,耐用性较差。为了解决这一问题,Moslemi 等<sup>[13]</sup>在石蜡基 MPCM 的 UF 壳中加入纤维素纳米纤维(CNF),并将该 MPCM 用于胶粘剂改性。结果表明,随 CNF 的加入,微胶囊的化学结构和晶体类型几乎没有变化;在 100 次冷热循环后依然保持良好的热稳定性。

1.3 石蜡基/MUF 壳微胶囊

可通过尿素改性蜜胺树脂、三聚氰胺改性脲醛树脂制备 MUF 树脂。该树脂不仅能结合 MF 树脂和 UF 树脂的特点,提高壳的机械强度,还能降低成本,因此引起了人们的广泛关注<sup>[14]</sup>。Han 等<sup>[4]</sup>通过原位聚合法,制备了石蜡/MUF 微胶囊,详细考察了核壳比、SMA 浓度、反应温度、反应时

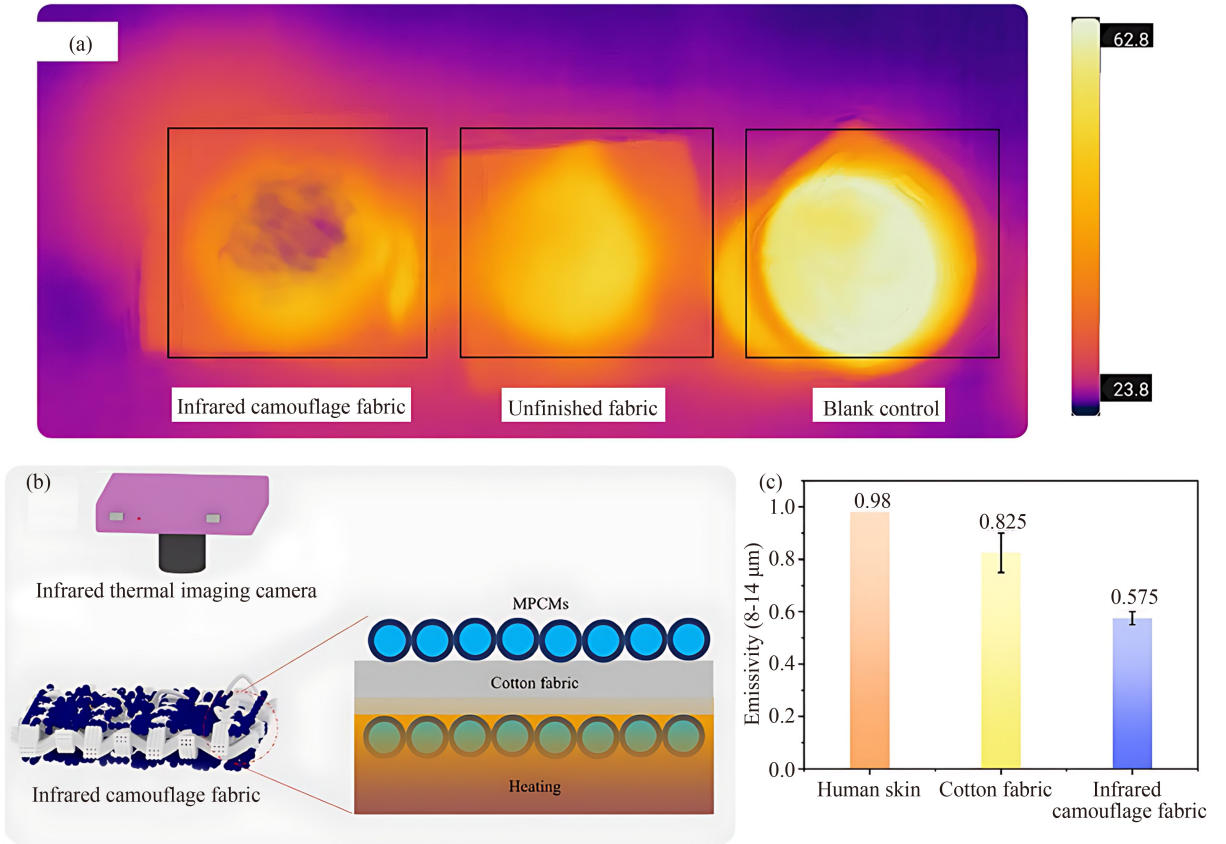


图 1 (a)红外迷彩织物、未加工织物和空白对照样品的红外热成像图,(b)红外迷彩织物的合成图,(c)人体皮肤、织物和红外迷彩布料的发射率比较图<sup>[11]</sup>(2020 Elsevier 版权许可)

Figure 1 (a) Infrared thermal imaging of infrared camouflage fabric, unfinished fabric, and blank control sample; (b) Synthetic drawing of infrared camouflage fabric and (c) the emissivity of human skin, cotton fabric and infrared camouflage fabric (Reprinted with permission from Ref. [11]; Copyright 2020 Elsevier)

间以及 pH 值等条件对 MPCM 封装率和熔融焓值的影响。结果表明,当核壳比为 1.5, SMA 浓度为 20 mg/mL, 反应温度为 80 °C, 反应时间为 2 h, 体系 pH 值为 5.5 时, 石蜡/MUF 微胶囊的封装率约为 77.1%, 焓值为 134.3 J/g。此外在 MUF 壳体中添加纤维素纳米晶(CNCs)可以进一步提高 MPCM 的机械强度。Han 等<sup>[15]</sup>研究了添加 0~1.0% CNCs 对石蜡/MUF 微胶囊性能的影响。随着 CNCs 添加量的增加, 石蜡/MUF 微胶囊的机械强度逐渐增强; 当添加量为 0.2% 时, 微胶囊的熔融焓为 104.5 J/g, 包封效率约为 59.8%。

#### 1.4 石蜡基/PU 壳微胶囊

使用 MF、UF 和 MUF 树脂作为微胶囊外壳, 在其形成过程中存在甲醛的残留以及在成型后缓慢释放甲醛的可能, 这限制了它的应用。与上述壳材料相比, 环境友好的聚氨酯外壳具有一定优势, 其柔韧性好、附着力强、耐低温, 该类微胶囊展现出良好的热调节性、耐磨性等优越性能。Yan 等<sup>[16]</sup>以石蜡为芯, 聚氨酯为壳, 制备了聚氨酯微胶囊, 随后通过涂层技术将其涂覆在丝绸织物表面来考察织物的热调节性能。结果表明, 该微胶囊相变温度和熔融焓分别为 23.8 °C 和 70.3 J/g。处理后的织物对温度变化表现出显著的缓冲作用。王圣程等<sup>[17]</sup>制备了石蜡/PU 微胶囊, 并考察了 MPCM 含量对聚氨酯硬泡(RPUF)反应温度、热稳定性、力学性能和导热系数的影响。结果表明: MPCM 含量越高, 其吸热降温能力越强, 但添加 MPCM 会降低 RPUF 的热稳定性。随着 MPCM 含量的增加, RPUF 的压缩强度和导热系数先增加后降低, 而剪切强度一直下降。

#### 1.5 石蜡基/AA 壳微胶囊

AA 树脂具有适合各种领域要求的优异性能, 这为壁材理化性能的优化和生产提供丰富的材料来源<sup>[18]</sup>。常见的微胶囊壳材料的单体有甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酸丁酯、羟基甲基丙烯酸乙酯等。Xu 等<sup>[19]</sup>通过乳液聚合法用括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)成功包封了石蜡。结果表明, 该 MPCM 包封率接近 100%, 50 次冷热循环后, 其渗透率<1%, 展现出良好的稳定性。另外交联剂的使用对壳材制备有重要作用, Wan 等<sup>[20]</sup>以三甲基丙烷三丙烯酸酯为交联剂, 分别以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酸丁酯为单体, 通过原位聚合法制备了石蜡/三单体交联聚合物壳的 MPCM。证

实相对于理论焓, 其测量焓在加热/冷却过程中分别上升了 58.7% 和 63.9%, 具有良好的热稳定性。Qiu 等<sup>[21]</sup>以甘油(GC)为交联剂, 分别以甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯为单体, 通过界面聚合法和悬浮聚合法相结合, 制备了两种石蜡/聚脲-丙烯酸杂化壳微胶囊。结果表明, 与以聚脲/甲基丙烯酸甲酯为壳的 MPCM 相比, 以聚脲/甲基丙烯酸丁酯为壳的 MPCM 具有更好的储热能力和热稳定性, 其熔融焓为 138.4 J/g; 500 次热循环后, 潜热变化<4%。此外 Altun-Anayurt 等<sup>[22]</sup>通过乳液聚合法制备了正构烷烃核和聚甲基丙烯酸甲酯-co-2-羟基甲基丙烯酸乙酯壳的 MPCM, 并将其应用于织物中。结果表明其外壳含有的功能性羟基可与织物表面的化学物质相互作用, 增强织物的耐用性, 在高温环境中表现出良好的降温效果。

高分子壁材微胶囊的密封性、相容性、柔韧性和化学稳定性良好, 且熔融焓、包封率较高; 但其机械强度和导热性较差。此外 MF、UF 和 MUF 为壳微胶囊在使用过程中可能存在因缓慢释放甲醛而引起的环境问题不能忽视。

## 2 石蜡基/无机壳微胶囊的制备及应用

石蜡基/无机壳 MPCM 具有较高的相变潜热、良好的导热性能和稳定性, 与高分子壁材相比, 无机材料作为壁材在导热性能方面具有明显的优势。无机壁材常通过无机粒子前驱体脱水缩合, 在相变材料表面形成无机壳, 在油墨、环境保护、太阳能储能和汽车领域等具有广阔应用前景<sup>[25]</sup>。常用的无机外壳材料有 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、ZnO 等, 表 2 归纳了石蜡基/无机壳 MPCM 的制备方法及性能。

### 2.1 石蜡基/SiO<sub>2</sub> 壳微胶囊

硅材料具有导热系数高、成本低、耐火性好、易于制备等优点, 是最常用的 MPCM 无机壳材料之一<sup>[26]</sup>。目前, 常以硅酸钠为前驱体制备石蜡/SiO<sub>2</sub> 微胶囊, 然而硅酸钠在制备过程中容易自聚, 导致壳的韧性较差。为了解决这一问题, Fei 等<sup>[27]</sup>在石蜡/SiO<sub>2</sub> 微胶囊的制备中引入了不同的硅烷偶联剂(甲基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷和异丁基三乙氧基硅烷)用于改性壳材料, 调节硅溶胶的缩聚过程, 从而减缓硅酸钠自聚。结果表明, 用丙基三乙氧基硅烷改

表 2 制备石蜡基/无机壁材微胶囊的制备方法及产物性能

Table 2 Preparation methods and product properties of paraffin-based/inorganic wall microcapsules

| 壁材                                 | 表面活性剂 | 制备方法   | 熔点/<br>℃ | 焓值/<br>(J·g <sup>-1</sup> ) | 包封率/<br>wt% | 粒径/<br>μm | 优势               | 不足            | 参考<br>文献 |
|------------------------------------|-------|--------|----------|-----------------------------|-------------|-----------|------------------|---------------|----------|
| SiO <sub>2</sub>                   | 吐温-80 | 溶胶-凝胶法 | —        | 240.2                       | 81.0        | —         | 廉价、无毒            | 韧性不理想、<br>易开裂 | [29]     |
|                                    | SMA   | 原位聚合法  | 29.1     | 145.7                       | 81.8        | 60        |                  |               | [41]     |
|                                    | 吐温-80 | 原位聚合法  | 51.9     | 72.9                        | 57.5        | —         |                  |               | [28]     |
| TiO <sub>2</sub>                   | SDS   | 界面聚合法  | 59.6     | 59.6                        | —           | 2.0~5.0   | 光催化性能、<br>导热率高   | 易团聚           | [35]     |
|                                    | SDS   | 溶胶-凝胶法 | 60.4     | 107.5                       | 54.6        | 2.0~5.0   |                  |               | [34]     |
| SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | SDS   | 溶胶-凝胶法 | 29.0     | 93.7                        | 39.8        | 11.4      | 热稳定性高            | 易破裂           | [37]     |
| CaCO <sub>3</sub>                  | SMA   | 自组装法   | 58.3     | 146.0                       | 56.6        | —         | 良好的导热性能<br>和机械强度 | 韧性差           | [30]     |
|                                    | SDBS  | 自组装法   | 20.5     | 17.0                        | 20.8        | 5.0       |                  |               | [31]     |
|                                    | —     | 自组装法   | 46.4     | 116.2                       | —           | 1.0~8.0   |                  |               | [33]     |
| ZnO                                | SDS   | 原位沉淀法  | 59.3     | 63.6                        | 40.6        | —         | 光催化活性            | 工艺复杂          | [39]     |
|                                    | SDS   | 原位沉淀法  | 59.7     | 61.2                        | 41.4        | —         |                  |               | [40]     |

注:SDS—十二烷基硫酸钠。

性 MPCM 的熔融焓为 136.1 J/g,包封率为 92.6% (比未改性的微胶囊高 35.9%)。经甲基三乙氧基硅烷改性的 MPCM 在 5 MPa 压力下,30 s 时熔体渗透率可低至 12.4% (比未改性的 MPCM 低 20.5%)。张青青等<sup>[28]</sup>以吐温 80 作为表面活性剂,通过原位聚合法制备了石蜡/SiO<sub>2</sub> 微胶囊,研究了芯壁比对 MPCM 形貌及相变焓的影响。结果表明,当芯壁比为 1 : 1.6 时,MPCM 的表面形貌最好,呈规则的球形;当芯壁比为 1 : 1.2 时,MPCM 的相变焓最高,为 71.2 J/g,包封率为 57.5%;所制备的 MPCM 油墨适用于大部分基材表面,拓宽了相变储能材料的用途。此外 Yu 等<sup>[29]</sup>通过调控搅拌速度和正硅酸乙酯 (TEOS) 用量,采用溶胶-凝胶法制备了具有高潜热、高导热性和良好抗渗透性的石蜡/SiO<sub>2</sub> 微胶囊,其相变焓为 229.0~240.2 J/g,并指出 TEOS 用量对储热材料的稳定性影响较大。

2.2 石蜡基/CaCO<sub>3</sub> 壳微胶囊

与硅材料相比,CaCO<sub>3</sub> 外壳具有更高的刚性和更好的致密性。CaCO<sub>3</sub> 因其导热性和机械强度理想、价格便宜,也常被作为石蜡基微胶囊的壳材料。阴离子表面活性剂可以影响液滴的表面电荷分布,并在表面形成极性粒子,对 MPCM 的性能起着很大作用。Jiang 等<sup>[30]</sup>通过自组装法合成了一种基于石蜡核和 CaCO<sub>3</sub> 壳的 MPCM,考察了不同种类表面活性剂 (SMA、SDS 和 SDBS) 对 MPCM 结构和性能的影响。结果表明,以 SMA

为表面活性剂、体系 pH 值为 7 时,MPCM 的包封率为 56.6%、泄漏率为 2.9%,CaCO<sub>3</sub> 形成了热力学最稳定的方解石;而以 SDS 或 SDBS 为乳化剂时,CaCO<sub>3</sub> 形成最不稳定的球霏石;该微胶囊除了具有优异的储热能力外,还具有良好的机械强度和光热转换效率,在太阳能储能方面具有潜在的应用前景。然而 CaCO<sub>3</sub> 的结晶过程不可控,无法获得粒径均匀的 MPCM。Shi 等<sup>[31]</sup>在制备微胶囊的过程中加入 CaCl<sub>2</sub> 溶液,由于钙离子与石蜡乳液液滴之间的静电相互作用,溶液中带电粒子急剧减少,可以提高 MPCM 的稳定性。氧化石墨烯 (GO) 作为一种新型碳材料,具有众多优异的性能,层状结构中含有大量的羧基、羟基、羰基和环氧基的含氧官能团,导致其与基体材料的相容性良好。在 CaCO<sub>3</sub> 壳的形成过程中添加 GO 防渗透能力。Jiang 等<sup>[32]</sup>用 GO 对 CaCO<sub>3</sub> 壳 MPCM 进行了改性,当 GO 含量为 1.0% 时,MPCM 的包封率高达 73.2%,泄漏率降低了 89.6%。如图 2 所示,尽管添加 GO 壳表面仍存在裂纹,但石蜡的渗出需要经过较长的路径,阻隔率增加。此外 CaCO<sub>3</sub> 壳制备时添加石墨 (FG)、膨胀石墨 (EG) 和石墨纳米片 (GNS) 等可有效提高微胶囊的热稳定性和导热性。Wang 等<sup>[33]</sup>采用 FG、EG 和 GNS 分别附着在 CaCO<sub>3</sub> 壳表面,通过自组装法制备了具有热稳定性与热导率高、且温度可调的新型 MPCM。结果表明,当 FG、EG 和 GNS 的含量分别为 20%、20%、10% 时,可观察到明显的碳网络

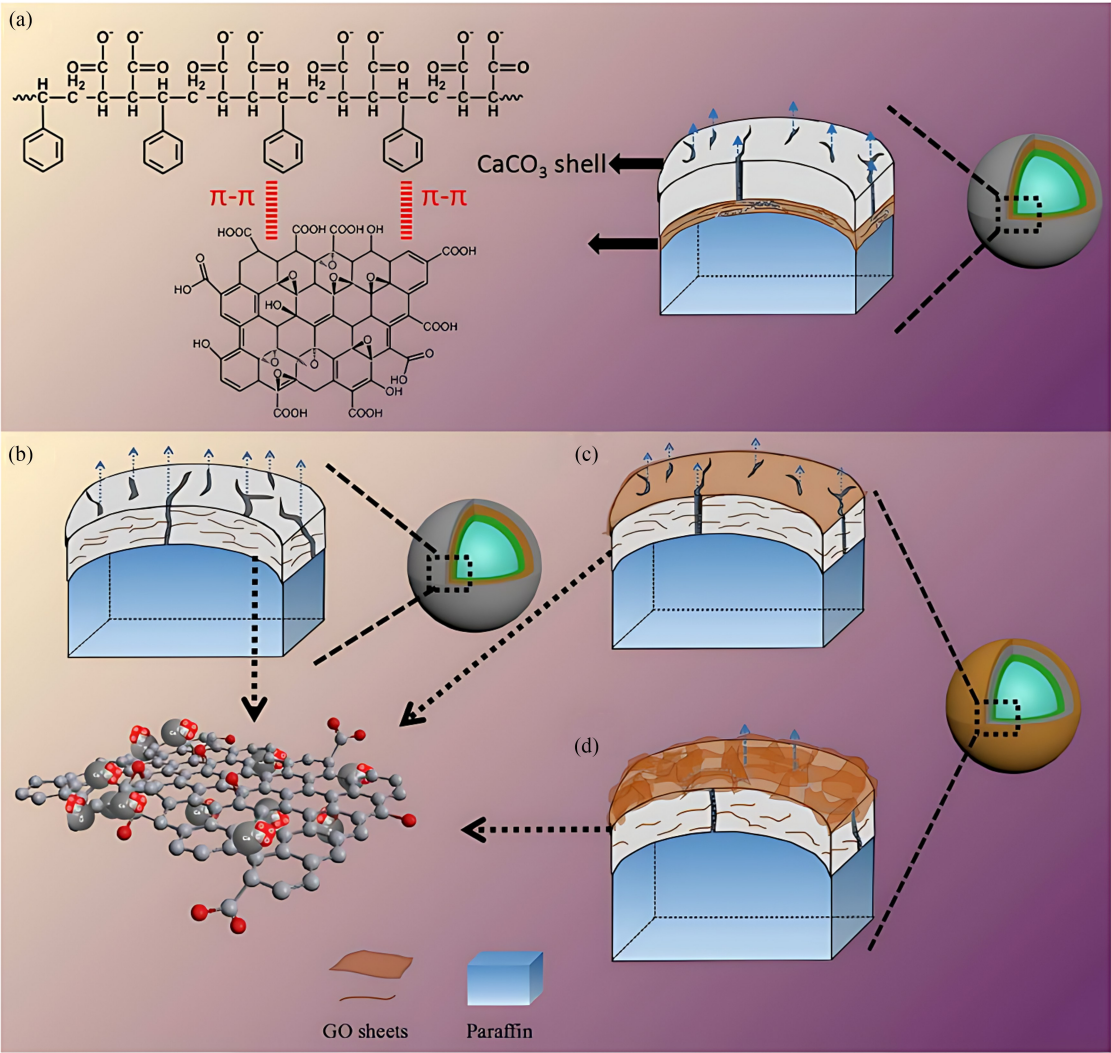


图 2 壳材料渗透示意图:(a~d)不同顺序添加 GO 的微胶囊<sup>[32]</sup>(2018 American Chemical Society 版权许可)  
Figure 2 Shell material penetration diagram: (a~d) are microcapsules added with GO in different orders (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright 2018 American Chemical Society)

结构;当 GNS 的质量分数为 20% 时,热导率为石蜡的 70.0 倍;在 500 次热循环试验后,其热性能变化不大。

**2.3 石蜡基/金属氧化物壳微胶囊**

用于微胶囊外壳材料研究的金属氧化物主要有  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}$ 。其中  $\text{TiO}_2$  具有高导热性和良好的机械强度,有助于提升 MPCM 的热稳定性和机械强度,并使微胶囊表现出光催化性能。常被用作 MPCM 外壳材料。Ma 等<sup>[34]</sup>通过溶胶-凝胶法,制备了以石蜡为芯, $\text{TiO}_2$  为壳的 MPCM。结果表明, $\text{TiO}_2$  壳增强了微胶囊的热稳定性,使其蓄热能力高达 99.9%。为了进一步提高石蜡/ $\text{TiO}_2$  微胶囊的导热性和热稳定性,马晓春等<sup>[35]</sup>将碳纳米管 CNTs 附着在石蜡/ $\text{TiO}_2$  微胶囊表面。

证实 CNTs 的质量分数越大,MPCM 的熔融焓越小,当其含量为 1% 时,熔融焓最大,为 59.6 J/g;且在 170 °C 以下 MPCM 具有良好的热稳定性。Ji 等<sup>[36]</sup>用 GO 纳米片改善了石蜡/ $\text{TiO}_2$  微胶囊的结构稳定性和耐久性,提高了自然光吸收能力和热传递性能,并通过芯材的相变能力对太阳能进行收集和再利用。Li 等<sup>[37]</sup>利用  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  通过水解缩合反应在石蜡表面形成壳层。证实将  $\text{TiO}_2$  与  $\text{SiO}_2$  相结合不仅可以有效降低微胶囊壳的开裂率,而且经过 1000 次冷热循环后,MPCM 的泄漏率为 2.6%,熔融焓降低了 6.6%,导热系数比石蜡高 11.6%,同时  $\text{TiO}_2$  还赋予该微胶囊光催化性能。

$\text{ZnO}$  是一种极具吸引力的多功能材料,以其半导体、光电、光化学和生物相容性等特性而闻

名<sup>[38]</sup>。Lv 等<sup>[39]</sup>以石蜡为核, ZnO 为壳, 系统研究了乳化剂用量、石蜡用量、吸附时间和乳化速率对 MPCM 包封率和包封效率的影响。在最佳条件下制备的 MPCM 的包封率和包封效率分别为 41.2%、40.1%, 相应的熔融温度和熔融焓分别为 59.3℃、63.6 J/g, 该结果明显低于 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 壳的石蜡基 MPCM。此外杜海等<sup>[40]</sup>用原位沉淀法设计了一种新型基于石蜡核和 ZnO 壳的 MPCM, 提高了太阳能储能系统的稳定性, 但仍存在泄漏问题。

无机壁材微胶囊的导热性和热稳定性优异且机械强度高, 与高分子壁材微胶囊相比, 无机壳易开裂、包封率和熔融焓相对较低。因此, 近年来一些研究者倾向于利用高分子与无机粒子杂化制备微胶囊壳材料。

### 3 石蜡基/高分子-无机杂化壳微胶囊的制备及应用

如前所述, 高分子材料赋予 MPCM 壳更好的韧性和密封性能, 无机材料则可以增强其热稳定性、导热性和机械强度。将两者有效结合可以发挥各自优势, 使其性能更强、适用范围更广。制备高分子-无机杂化壁材一般可通过将无机粒子掺入高分子外壳或在高分子壳表面附着无机粒子。近年来, 石蜡基/MF-GO、MF-氮化硼 (BN)、MF-SiO<sub>2</sub>、MUF-GO、MUF-硅藻土、PMMA-TiO<sub>2</sub>、PMMA-SiO<sub>2</sub>、P(MMA-MAA)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等微胶囊在

纺织品、建筑、涂料、太阳能储能等领域具有潜在应用前景, 引起了人们的广泛关注。表 3 归纳了上述高分子-无机杂化壳包覆石蜡基 MPCM 的制备方法 & 性能。

#### 3.1 石蜡基/MF-GO、BN 等无机粒子为壳的微胶囊

尽管 MF 已经成为 MPCM 常用的外壳材料之一, 但它在制备与应用过程中易破裂、传热率低。然而, 在其中添加无机粒子 (GO、SiO<sub>2</sub>、BN 等) 可提高 MPCM 热转化效率, 使其机械强度、热稳定性和抗渗透性能有所加强<sup>[42,43]</sup>。

Zhao 等<sup>[44]</sup>采用原位聚合法, 成功制备了具有高导热性、抗渗透性和光热转换性的 MPCM, 详细考察了石墨烯浓度和核壳比对石蜡/MF 微胶囊的影响。结果表明, 当石墨烯含量为 0.2% 时, 微胶囊泄漏率降低了 93.2%, 光热转换效率达到 90.7%; 当核壳比为 4:1 时, MPCM 的熔融焓最大为 204.0 J/g, 在热储能领域具有良好的应用前景。此外 Zou 等<sup>[45]</sup>在 MF 壳中分别掺杂了石墨烯、碳纳米管和纳米银等粒子来改善微胶囊热性能。结果表明, 壳掺杂碳纳米管高度团聚; 而掺杂石墨烯的 MPCM 形貌良好, 且具有最快的热响应速率。为了改善无机粒子与高分子外壳的相容性, Xia 等<sup>[42]</sup>创新性地将碱处理过的亲水官能团引入 BN 的表面, 提高了 BN 与 MF 壳之间的相容性, 所合成的 MPCM 保持较高的封装效率和储能

表 3 制备石蜡基/高分子-无机杂化壳壁材微胶囊的制备方法及产物性能

| Table 3 Preparation methods and product properties of paraffin-based/polymer-inorganic hybrid wall microcapsules |       |       |      |                         |         |                   |                      |                    |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------|-------------------------|---------|-------------------|----------------------|--------------------|------|
| 壁材                                                                                                               | 表面活性剂 | 制备方法  | 熔点/℃ | 焓值/(J·g <sup>-1</sup> ) | 包封率/wt% | 粒径/ $\mu\text{m}$ | 优势                   | 不足                 | 参考文献 |
| MF-石墨烯                                                                                                           | SMA   | 原位聚合法 | 44.4 | 184.0                   | 72.4    | 7.5               | 良好的热稳定性和较高的温度控制性能    | 壳材料相容性较差           | [44] |
|                                                                                                                  |       | 原位聚合法 | 82.8 | 104.9                   | —       | 15.0~20.0         |                      |                    | [45] |
| MF-BN                                                                                                            | SMA   | 原位聚合法 | 26.3 | 127.9                   | 62.3    | 5.0~10.0          | 良好的热稳定性, 高潜热容        | 易聚集                | [42] |
| MUF-石墨烯                                                                                                          | SDS   | 原位聚合法 | 34.8 | 200.8                   | 88.4    | 10.0~25.0         | 提高热性能, 降低红外发射率       | 无机和有机粒子相容性较差       | [46] |
| MUF-硅藻土                                                                                                          | SDS   | 原位聚合法 | 26.8 | 237.6                   | 77.9    | 42.8              | 提高杨氏模量, 良好的机械性能, 高热焓 | 易团聚, 分布不均匀, 界面粘附性差 | [47] |
| PMMA-TiO <sub>2</sub>                                                                                            | —     | 乳液聚合法 | 30.9 | 179.9                   | 67.2    | 3.0~16.0          | 优异的热稳定性, 高焓, 过冷度较小   | 相容性较差              | [48] |
|                                                                                                                  | —     | 原位聚合法 | 33.3 | 24.4                    | —       | 1 mm              |                      |                    | [49] |
| MMA-MAA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                           | SDS   | 聚合共沉淀 | 30.3 | 132.0                   | 55.5    | 11.0~13.0         | 优异的磁性和相变性能           | 相容性较差, 工艺复杂        | [43] |

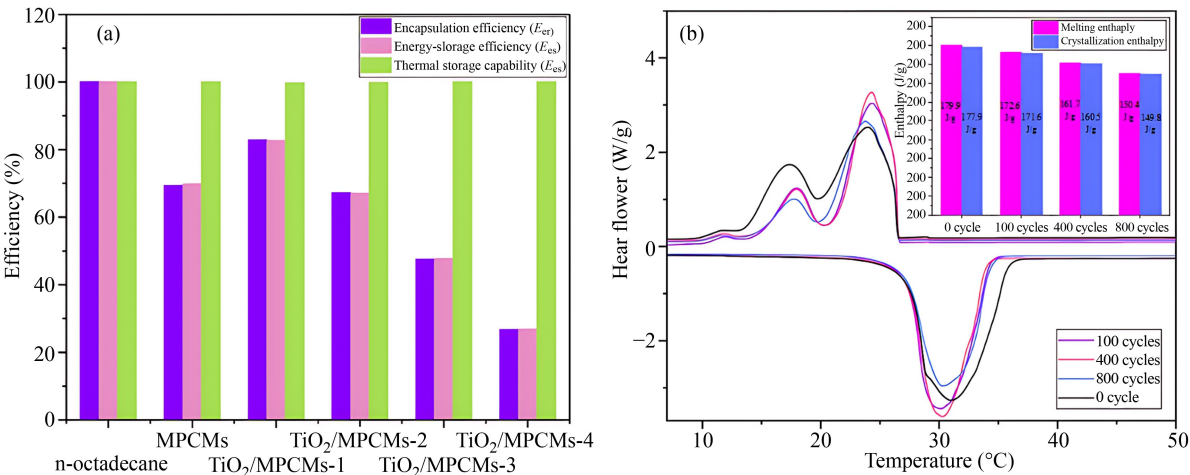


图3 (a)微胶囊的封装率和储能效率图,(b)第200次、第400次和第800次微胶囊循环测试的DSC曲线图和焓值比较图<sup>[48]</sup>(2019 Elsevier 版权许可)

**Figure 3** (a)Packaging rate and energy storage efficiency diagram of microcapsules,(b)DSC curves and enthalpy comparison plots of the 200<sup>th</sup>, 400<sup>th</sup> and 800<sup>th</sup> microcapsule cycles (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright 2019 Elsevier)

效率,经过40次冷热循环后,相变温度和熔融焓变化不大,展现出良好的热循环稳定性。

### 3.2 石蜡基/MUF-石墨烯、硅藻土无机粒子杂化壳的微胶囊

石墨烯、硅藻土与MUF复合可以更好地提高MPCM壳的导热性和机械强度。

刘登登等<sup>[46]</sup>系统研究了氧化石墨烯质量分数对微胶囊的影响,指出随氧化石墨烯含量的增加,MPCM的导热系数显著增大,当添加0.4%石墨烯时,导热系数增加了33.7%,而熔融焓下降了12.9%,仍高达194.5 J/g。此外Sun等<sup>[47]</sup>通过原位聚合法制备了一种新型的正十八烷/MUF-硅藻土杂化壳MPCM。结果表明,加入2%硅藻土时,MPCM的杨氏模量为924.8 MPa,是不含硅藻土时的1.64倍。此外,该MPCM的熔融焓及封装率分别高达237.6 J/g和77.9%。

### 3.3 石蜡基/PMMA-TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>无机粒子杂化壳的微胶囊

PMMA掺杂TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>无机粒子作为MPCM的外壳,可以提升其蓄热能力、热稳定性以及抗紫外线性能。

Li等<sup>[48]</sup>通过乳液聚合法用PMMA-TiO<sub>2</sub>杂化壳包覆石蜡。实验结果如图3所示,在合成过程中,TiO<sub>2</sub>颗粒增强了乳液的稳定性和导热性,随着TiO<sub>2</sub>的加入,MPCM的导热性得到改善,封装率为67.2%,熔融焓为179.9 J/g,在800次循

环后仅下降16%。Zhang等<sup>[49]</sup>成功合成了PMMA-SiO<sub>2</sub>杂化壳MPCM。该MPCM具有良好的储能能力和极强的热稳定性;涂覆在牛仔布上可以减缓织物表面的温度损失,并提高了牛仔布的温度调节能力。此外Zhuang等<sup>[43]</sup>通过聚合共沉淀法,用Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>改性聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸壳包封石蜡。该MPCM显示出优异的磁性和相变性能。这为其在电磁防护服、隐身飞机上的应用提供新的思路。

高分子-无机杂化壳微胶囊的导热性、机械性能和密封性能优异,但高分子和无机粒子间的相容性较差,制备过程复杂。相比添加金属、金属氧化物的杂化壳微胶囊而言,添加碳材料更有利于微胶囊导热率和包封率的提高。

## 4 结语

本文总结了石蜡基/高分子、无机和高分子-无机杂化壳微胶囊的制备及应用。高分子壳材料和无机壳材料在石蜡相变材料的封装技术中已经相对成熟,但不同的封装方法各有利弊。其中高分子壳材料多用原位聚合法来封装相变材料,其优点是韧性好、化学性能稳定、封装率和熔融焓较高,但部分有毒且机械强度不足。与高分子壳材料相比,无机壳材料多用溶胶-凝胶法来封装相变材料,因其优异的导热性和热稳定性而被广泛研究,但无机壳材料较脆,易开裂。尽管高分子-无机

杂化壳材料可以结合两者的优点,但制备过程较为复杂,且两者间相容性较差。应根据实际需求选用相应的壳材料。如何将高分子材料和无机材料有效杂化,开发出熔融焓和导热率高、机械性能优异的微胶囊,并进一步拓展其在能源、建筑、纺织和军工领域上的应用是未来发展的一个重要研究方向。

## 参考文献:

- [1] Peng, G. J.; Dou, G. J.; Hu, Y. H.; Sun, Y. H.; Chen, Z. T. Phase change material (PCM) microcapsules for thermal energy storage. *Adv. Polym. Technol.*, **2020**, 2020, 1-20.
- [2] Fredi, G.; Simon, F.; Sychev, D.; Melnyk, I.; Janke, A.; Scheffler, C.; Zimmerer, C. Bioinspired polydopamine coating as an adhesion enhancer between paraffin microcapsules and an epoxy matrix. *ACS Omega*, **2020**, 5(31), 19639-19653.
- [3] Du, X. S.; Fang, Y. L.; Cheng, X.; Du, Z. L.; Zhou, M.; Wang, H. B. Fabrication and characterization of flame-retardant nanoencapsulated *n*-octadecane with melamine-formaldehyde shell for thermal energy storage. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(11), 15541-15549.
- [4] Han, S. J.; Chen, Y. P.; Lyu, S. Y.; Chen, Z. L.; Wang, S. Q.; Fu, F. Effects of processing conditions on the properties of paraffin/melamine-urea-formaldehyde microcapsules prepared by *in situ* polymerization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2020**, 585, 124046.
- [5] García-Vinuales, S.; Rubio, C.; Martínez-Izquierdo, L.; Zornoza, B.; Piera, E.; Caballero, M. Á.; Téllez, C. Study of melamine-formaldehyde/phase change material microcapsules for the preparation of polymer films by extrusion. *Membranes*, **2022**, 12(3), 266.
- [6] Wei, K.; Wang, Y. C.; Ma, B. Effects of microencapsulated phase change materials on the performance of asphalt binders. *Renew. Energy*, **2019**, 132, 931-940.
- [7] Rezaee Shirin-Abadi, A.; Zafarghandi, M. Preparation of microencapsulated phase change materials (mPCMs) by using RAFT synthesized well-defined surfactants. *Polymer*, **2020**, 190, 122215.
- [8] Chai, Y. Q.; Zhao, T. B.; Gao, X.; Zhang, J. J. Low cracking ratio of paraffin microcapsules shelled by hydroxyl terminated polydimethylsiloxane modified melamine-formaldehyde resin. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2018**, 538, 86-93.
- [9] Sánchez-Silva, L.; Lopez, V.; Cuenca, N.; Valverde, J. L. Poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing commercial paraffin: *in situ* polymerization study. *Colloid Polym. Sci.*, **2018**, 296(9), 1449-1457.
- [10] Huo, J. H.; Peng, Z. G.; Feng, Q. Synthesis and properties of microencapsulated phase change material with a urea-formaldehyde resin shell and paraffin wax core. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 137(16), 48578.
- [11] Xu, R.; Xia, X. M.; Wang, W.; Yu, D. Infra-red camouflage fabric prepared by paraffin phase change microcapsule with good thermal insulating properties. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2020**, 591, 124519.
- [12] Feng, Q.; Liu, X. J.; Peng, Z. G.; Zheng, Y.; Huo, J. H.; Liu, H. Preparation of low hydration heat cement slurry with micro-encapsulated thermal control material. *Energy*, **2019**, 187, 116000.
- [13] Moslemi, A.; Zolfagharlou koochi, M.; Behzad, T.; Pizzi, A. Addition of cellulose nanofibers extracted from rice straw to urea formaldehyde resin; effect on the adhesive characteristics and medium density fiberboard properties. *Int. J. Adhesion Adhesives*, **2020**, 99, 102582.
- [14] Wu, N.; Xu, L. L.; Zhang, C. N. The influence of emulsifiers on preparation and properties of microcapsules of melamine-urea-formaldehyde resins with *n*-dodecanol as phase-change material. *Adv. Polym. Technol.*, **2018**, 37(8), 3492-3498.
- [15] Han, S. J.; Lyu, S. Y.; Chen, Z. L.; Wang, S. Q.; Fu, F. Fabrication of melamine-urea-formaldehyde/paraffin microcapsules modified with cellulose nanocrystals *via in situ* polymerization. *J. Mater. Sci.*, **2019**, 54(9), 7383-7396.
- [16] Yan, C.; Yu, Z. C.; Yang, B. Improvement of thermoregulating performance for outlast/silk fabric by the incorporation of polyurethane microcapsule containing paraffin. *Fibers Polym.*, **2013**, 14(8), 1290-1294.
- [17] 王圣程, 姜慧, 张云峰, 禄利刚, 钟东南. 相变微胶囊充填聚氨酯硬泡的制备及性能研究. *聚氨酯工业*, **2021**, 36(5), 21-23.
- [18] Jantang, S.; Chaiyasat, P. High performance poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene)

- microcapsule encapsulated heat storage material for thermoregulating textiles. *Fibers Polym.*, **2018**, 19(10), 2039-2048.
- [19] Xu, D.; Yang, R. Efficient preparation and characterization of paraffin-based microcapsules by emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(21), 47552.
- [20] Wan, X.; Zhang, H. Y.; Chen, C.; Wang, R.; Su, L.; Guo, B. H. Synthesis and characterization of phase change materials microcapsules with paraffin core/cross-linked hybrid polymer shell for thermal energy storage. *J. Energy Storage*, **2020**, 32, 101897.
- [21] Qiu, X. L.; Lu, L. X.; Tang, G. Y.; Song, G. L. Preparation and thermal properties of microencapsulated paraffin with polyurea/acrylic resin hybrid shells as phase change energy storage materials. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2021**, 143(4), 3023-3032.
- [22] Altun-Anayurt, R.; Alay-Aksoy, S.; Alkan, C.; Demirbag, S.; Tozum, M. S. Development of thermo-regulating fabrics using pcm microcapsules with poly(methyl methacrylate-co-2-hydroxy ethyl methacrylate) shell and *n*-alkane core. *Int. J. Cloth. Sci. Technol.*, **2019**, 31(1), 65-79.
- [23] Konuklu, Y.; Erzin, F. Preparation of pentadecane/poly(melamine-urea-formaldehyde) microcapsules for thermal energy storage applications. *Int. J. Energy Res.*, **2019**, 43(12), 6322-6326.
- [24] Qu, L. J.; Li, A. M.; Gu, J. J.; Zhang, C. L. Thermal energy storage capability of polyurethane foams incorporated with microencapsulated phase change material. *ChemistrySelect*, **2018**, 3(11), 3180-3186.
- [25] Chang, Z. J.; Wang, K.; Wu, X. H.; Lei, G.; Wang, Q. W.; Liu, H.; Wang, Y. L.; Zhang, Q. Review on the preparation and performance of paraffin-based phase change microcapsules for heat storage. *J. Energy Storage*, **2022**, 46, 103840.
- [26] Zhang, Z. S.; Lian, Y. D.; Xu, X. B.; Xu, X. N.; Fang, G. Y.; Gu, M. Synthesis and characterization of microencapsulated sodium sulfate decahydrate as phase change energy storage materials. *Appl. Energy*, **2019**, 255, 113830.
- [27] Fei, X. N.; Liu, S. J.; Zhang, B. L.; Zhao, H. B. Effect of alkyltriethoxysilane on the performance of sodium silicate-based silica shell phase change microcapsules. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2021**, 608, 125503.
- [28] 张青青, 孙志成, 李功明, 李真真. 石蜡@SiO<sub>2</sub> 储能相变微胶囊的制备及印刷应用. 数字印刷, **2021**, (3), 85-91.
- [29] Yu, X. K.; Luan, J. D.; Chen, W.; Tao, J. L. Preparation and performance of microencapsulated phase change material with paraffin core and SiO<sub>2</sub> shell for high latent heat and low heat loss by Sol-gel method. *Nano*, **2020**, 15(12), 2050156.
- [30] Jiang, Z. N.; Yang, W. B.; He, F. F.; Xie, C. Q.; Fan, J. H.; Wu, J. Y.; Zhang, K. Microencapsulated paraffin phase-change material with calcium carbonate shell for thermal energy storage and solar-thermal conversion. *Langmuir*, **2018**, 34(47), 14254-14264.
- [31] Shi, J.; Wu, X. L.; Sun, R.; Ban, B. Y.; Li, J. W.; Chen, J. Synthesis and performance evaluation of paraffin microcapsules with calcium carbonate shell modulated by different anionic surfactants for thermal energy storage. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2019**, 571, 36-43.
- [32] Jiang, Z. N.; Yang, W. B.; He, F. F.; Xie, C. Q.; Fan, J. H.; Wu, J. Y.; Zhang, K. Modified phase change microcapsules with calcium carbonate and graphene oxide shells for enhanced energy storage and leakage prevention. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(4), 5182-5191.
- [33] Wang, T. Y.; Jiang, Y.; Huang, J.; Wang, S. F. High thermal conductive paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules based composites with different carbon network. *Appl. Energy*, **2018**, 218, 184-191.
- [34] Ma, X. C.; Liu, Y. J.; Liu, H.; Xu, B.; Zhou, J.; Xiao, F. Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin with TiO<sub>2</sub> shell as thermal energy storage materials. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2018**, 29(17), 15241-15248.
- [35] 马晓春, 刘延君, 刘函, 李灵智. 石蜡@TiO<sub>2</sub>/CNTs 复合相变材料制备及其热物性. 浙江工业大学学报, **2020**, 48(1), 85-89.
- [36] Ji, W.; Cheng, X. M.; Chen, S. H.; Wang, X. L.; Li, Y. Y. Self-assembly fabrication of GO/TiO<sub>2</sub>@paraffin microcapsules for enhancement of thermal energy storage. *Powder Technol.*, **2021**, 385, 546-556.
- [37] Li, M.; Liu, J. P.; Shi, J. B. Synthesis and properties of phase change microcapsule with SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrid shell. *Sol. Energy*, **2018**, 167, 158-

- 164.
- [38] 杨保平, 李雪, 慕波, 崔锦峰, 郭军红. 有机无机掺杂微胶囊的制备及摩擦学性能. *高分子材料科学与工程*, **2019**, 35(11), 161-167.
- [39] Lv, Z. H.; Tang, J. W.; Tian, Y. T.; Hua, Q. X.; Liu, Y.; Liu, L.; Wang, B. M. Preparation and characterization of Paraffin@ZnO microcapsule phase-change material by an *in situ* precipitation method. *Energy Fuels*, **2021**, 35(21), 17940-17947.
- [40] 杜海, 田玉提, 汤建伟, 吕中豪, 刘咏, 化全县, 张利珍, 吴照洋, 王保明. 基于 ZnO 为壁材的相变微胶囊的制备及表征. *现代化工*, **2021**, 41(11), 112-116.
- [41] 张云峰, 张璐, 刘鹏, 兰志兴. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性石蜡相变微胶囊涂料的制备及性能表征. *涂料工业*, **2021**, 51(1), 34-39.
- [42] Xia, Y. P.; Cui, W. W.; Ji, R.; Huang, C. W.; Huang, Y.; Zhang, H. Z.; Xu, F.; Huang, P. R.; Li, B.; Sun, L. X. Design and synthesis of novel microencapsulated phase change materials with enhancement of thermal conductivity and thermal stability; self-assembled boron nitride into shell materials. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2020**, 586, 124225.
- [43] Zhuang, X. H.; Zhang, Y.; Cai, C.; Zhang, J.; Zhu, Y. J. Design the magnetic microencapsulated phase change materials with poly(MMA-MAA)@n-octadecane modified by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Sci. Rep.*, **2018**, 8(1), 16379.
- [44] Zhao, Q. H.; He, F. F.; Zhang, Q. P.; Fan, J. H.; He, R.; Zhang, K.; Yan, H. J.; Yang, W. B. Microencapsulated phase change materials based on graphene Pickering emulsion for light-to-thermal energy conversion and management. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2019**, 203, 110204.
- [45] Zou, D. Q.; Liu, X. S.; He, R. J.; Huang, L. High thermal response rate and super low super-cooling degree microencapsulated phase change materials (MEPCM) developed by optimizing shell with various nanoparticles. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2019**, 140, 956-964.
- [46] 刘登登, 朱开金, 谭俊华, 晋日亚, 王超. 烷基化氧化石墨烯/正十八烷微胶囊的制备及性能表征. *现代化工*, **2021**, 41(10), 139-143.
- [47] Sun, Y. L.; Wang, R.; Liu, X.; Dai, E. Q.; Li, B.; Fang, S.; Li, D. Y. Synthesis and performances of phase change microcapsules with a polymer/diatomite hybrid shell for thermal energy storage. *Polymers*, **2018**, 10(6), 601.
- [48] Li, C. E.; Yu, H.; Song, Y.; Liang, H.; Yan, X. Preparation and characterization of PMMA/TiO<sub>2</sub> hybrid shell microencapsulated PCMs for thermal energy storage. *Energy*, **2019**, 167, 1031-1039.
- [49] Zhang, W.; Hao, S.; Zhao, D. D.; Bai, G. Q.; Zuo, X. Z.; Yao, J. Preparation of PMMA/SiO<sub>2</sub> PCM microcapsules and its thermal regulation performance on denim fabric. *J. Pigm. Resin Technol.*, **2020**, 49(6), 491-499.