

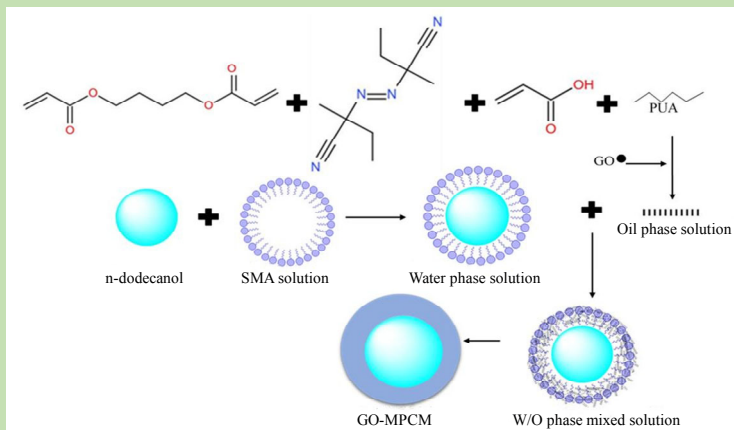
Preparation and characterization of graphene oxide modified n-dodecanol phase change microcapsules

Jinli LU^{1*}, Li WU¹, Yafang HAN¹, Yang LI²

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Anhui Conch Kawasaki Engineering Co., Ltd., Wuhu, Anhui 241000, China

Abstract: With the characteristics of high energy storage density, constant temperature in phase change process and convenient storage/transportation, the microencapsulated phase change material (MPCM) has a broad application prospect in the fields of thermal storage, transportation and utilization such as solar energy thermal utilization, waste heat recovery and utilization, refrigeration and air conditioning, and so on. However, the traditional MPCM particles use formaldehyde as the shell material,



which releases harmful substances during application process. In addition, the MPCM application fields is restricted because of low thermal conductivity of polymer shell. Therefore, it is necessary to develop a new type of formaldehyde-free MPCM. In this work, the MPCM particles of n-dodecanol as core material and acrylic resin copolymers as shell were prepared employing the method of suspension polymerization under the condition of ultrasound exposure. Furthermore, in order to enhance the thermal performance of MPCM particles, the graphene oxide (GO) was introduced to modify the MPCM. Then the characteristics of MPCM and GO-MPCM were tested by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analyzer (TG-DTA). The results showed that there was no effect on basic chemical organization of MPCM with introduce the graphene oxide nano-particles. However, under the same preparation conditions, the introduction of graphene oxide nano-particles increased the MPCM particles size and greatly affected their appearance and morphology. The thermal conductivity of MPCM particles was improved. The encapsulation rate increased to 62%, and the latent heat of phase change was 135.6 kJ/kg, which was 45% higher than that of unmodified phase change microcapsules. The study results in this work can provide data support for the preparation and performance improvement of MPCM particles, and also provide theoretical basis for its engineering application.

Key words: microencapsulated phase change materials; acrylic resin copolymers; n-dodecanol; graphene oxide; suspension polymerization

收稿: 2020-01-14, 修回: 2020-04-28, 网络发表: 2020-05-19, Received: 2020-01-14, Revised: 2020-04-28, Published online: 2020-05-19
基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(编号: 1508085QE95); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51306002)
作者简介: 鲁进利(1982-), 男, 河南省信阳市人, 博士, 副教授, 工程热物理专业, E-mail: lujinli@sina.cn.

引用格式: 鲁进利, 吴丽, 韩亚芳, 等. 氧化石墨烯改性的正十二烷醇相变微胶囊的制备及性能测试. 过程工程学报, 2021, 21(2): 202-209.
Lu J L, Wu L, Han Y F, et al. Preparation and characterization of graphene oxide modified n-dodecanol phase change microcapsules (in Chinese).
Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 202-209, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220022.

氧化石墨烯改性的正十二烷醇相变微胶囊的制备及性能测试

鲁进利^{1*}, 吴丽¹, 韩亚芳¹, 李洋²

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 安徽海螺川崎工程有限公司, 安徽 芜湖 241000

摘要:微胶囊化相变材料具有储能密度高、相变恒温、便于储存或运输等特点,在热能储存、输运和利用等领域具有广阔的应用前景。针对传统相变微胶囊含有甲醛及低导热率等问题,以正十二烷醇为芯材、以丙烯酸树脂为壳材,在超声辐照条件下采用悬浮聚合的方法制备了相变微胶囊颗粒,并通过添加氧化石墨烯进行改性。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、差式扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TG-DTA)等对其进行测试表征。FT-IR 测试结果表明氧化石墨烯的添加并未影响相变微胶囊的基本化学结构。结果表明,氧化石墨烯的引入使微胶囊颗粒粒径增大,且对其外观形貌产生较大影响。相变微胶囊的热性能和稳定性得到改善,相变潜热增加到 135.6 kJ/kg,提升了 45%,封装率提升到 62%。

关键词:相变微胶囊;丙烯酸树脂共聚物;正十二烷醇;氧化石墨烯;悬浮聚合法

中图分类号:TB34

文献标识码:A

文章编号:1009-606X(2021)02-0202-08

1 前言

相变储能技术是利用相变材料(Phase Change Materials, PCM)融化/凝固时吸收/释放潜热,达到储存能量或控制周围环境温度的目的。与显热储能相比,潜热储存材料提供了更高的热能储存效率及能量密度,且可将温度控制在较窄的范围。近年来在热能储存及输运、太阳能存储、节能建筑、智能织物等领域应用越来越广泛^[1-5]。

与直接使用 PCM 相比而言,将相变材料微胶囊化(Microencapsulated Phase Change Materials, MPCM)使用则具有更大前景。学者就 MPCM 的主动式应用和被动式应用开展了研究工作。主动式应用是在流体中添加 MPCM 制成潜热型功能流体提高能量输运效率。申俊锋等^[6]通过对比研究水、MPCM 悬浮液、石墨烯复合 MPCM 悬浮液的管内对流换热特性,得出 15wt%的石墨烯复合 MPCM 悬浮液的对流换热系数大于水,表现出良好的传热特性;张宇等^[7]通过模拟分析相变微胶囊悬浮液在槽式太阳能集热管内的热力性能,得出相变微胶囊悬浮液的存在能强化集热管内的对流换热效果;Liu 等^[8]在长 300 mm,内径 12 mm 的水平圆管中进行实验,将不同浓度 MPCM 悬浮液与基液进行对比,浓度为 5wt%和 10wt%的微胶囊悬浮液的换热效果各自为基液的 2 倍和 3 倍;鲁进利等^[9]对细小圆管内 MPCM 悬浮液紊流的对流传热特性的数值研究表明,由于相变过程的存在,MPCM 悬浮液较纯水有很强的传热能力。为

了实现 MPCM 的被动应用,研究者将 MPCM 应用至建筑领域制成复合储能建材。Thiele^[10]将微胶囊化的 PCM 添加至混凝土墙中,可大幅减少并延迟建筑物的热负荷;Figueiredo 等^[11]研究了 MPCM 对混凝土力学和热学性能的影响,与未加 MPCM 的混凝土试样相比,添加 MPCM 的混凝土的抗压强度和抗弯强度分别降低了 66%和 52%;鲁进利等^[12,13]利用悬浮聚合法制备 MPCM 后与水泥复合,成功得到具有一定储能调温效果的 MPCM-水泥及 PCM-水泥复合建材,两者均能明显降低水泥基建材温度在相变温度附近的波动,但 MPCM-水泥复合建材稳定性更好。

近年来,很多研究者选用不同的材料制备相变微胶囊。Liu 等^[8]制备了以三聚氰胺树脂为壳材,石蜡为芯材的相变微胶囊;张宇等^[7]选取的相变微胶囊是以三聚氰胺甲醛树脂为壳材;张丽等^[14]制备了密胺树脂/石蜡相变微胶囊,并利用氧化石墨烯对其改性。常规 MPCM 的制备方法以含甲醛的材料为壳材,由于制备工艺和材料本身性质的限制,在胶囊壳中会有甲醛残留^[15-17],且在实际利用中释放甲醛^[15],因此其应用受到限制。而以石蜡为芯材的相变微胶囊具有密度小、导热系数低、相变过程体积变化大等缺点^[18-20]。因此,探索一种新型无毒且具有高稳定性和高储能速率的相变微胶囊制备技术越来越受到关注。

丙烯酸类共聚物性质稳定,经历多次膨胀和收缩后仍可保证结构的完整性,可有效延长微胶囊的寿命。正十二烷醇具有适宜的相变温度范围(22~27℃)、较高的

相变焓及较高的导热系数、相变体积变化不大且价廉,适合作为 MPCM 的芯材。氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)是一种具有良好热力学性质的高导热材料^[21-23],因此,若使用 GO 改性 MPCM,可较好地改善其热力学性能。基于此,本研究以丙烯酸类共聚物为壳材、正十二烷醇为芯材制备 MPCM,并用 GO 对其进行改性,对改性后的氧化石墨烯-相变微胶囊(GO-MPCM)进行测试和性能表征。

2 实验

2.1 材料与试剂

石墨烯(GR, 苏州碳丰石墨烯科技有限公司),过氧化氢(H_2O_2 , 北京海德润医药有限公司),高锰酸钾($KMnO_4$, 吉林省东盟制药有限公司),苯乙烯-马来酸酐共聚物($C_6H_6O_3$ -SMA, 湖北鑫红利化工有限公司),丙烯酸($C_3H_4O_2$, 上海麦克林生化科技有限公司),正十二烷醇($C_{12}H_{26}O$, 南通润丰石油化工有限公司),聚氨酯丙烯酸酯(PUA, 帝斯曼公司),1,4-丁二醇二丙烯酸酯($C_{10}H_{14}O_4$, 西亚化学科技(山东)有限公司),氢氧化钠($NaOH$, 淮安市贵龙化工有限公司),无水乙醇(CH_3CH_2OH , 昆山东南化工有限公司),偶氮二异丁腈(AIBN, 济南浩德生物科技有限公司),以上分析试剂均为分析纯。

2.2 实验设备与分析仪器

KH-3200B 超声波分散仪(石家庄现代仪器仪表化工有限公司),ZetasizerNano ZS90 纳米粒度仪(LPSA, 英国马尔文仪器公司),Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司),JSM-6490 扫描电子显微镜(SEM, 深圳市倍纳德科技有限公司),TA-Q200 差式扫描量热仪(DSC, 上海莱睿科学仪器有限公司),DTG-60H 热重分析仪[TG, 岛津企业管理(中国)有限公司],D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪[XRD, 铂悦仪器(上海)有限公司]。

2.3 实验方法

2.3.1 氧化石墨烯改性相变微胶囊的制备

苯乙烯-马来酸酐共聚物溶液制备。按表 1 分别量取去离子水、SMA 粉末及 $NaOH$ 加入到三口烧瓶中并水浴加热至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,固定该温度继续磁力搅拌 2 h;当瓶内液体变成淡黄色透明状时,添加柠檬酸调节溶液 $pH=5$ 。

油相溶液制备。按表 1 量取 PUA, AIBN, $C_3H_4O_2$, $C_{10}H_{14}O_4$ 和 $C_{12}H_{26}O$ 在 250 mL 的三口烧瓶中混合。将使用改进 Hummers 法制备的 GO(具体制备方法见文献

[24])加入三口烧瓶后在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热并搅拌 15 min, 获得油相溶液。

表 1 氧化石墨烯改性的相变微胶囊制备工艺参数

Table 1 Process parameters of GO-MPCM preparation

Component	Mass/g
Styrene-maleic anhydride copolymer	2.0
NaOH	0.6
Polyurethane acrylate	9.0
1,4-butylene glycol diacrylate	3.0
Acrylic acid	2.0
Azodiisobutyronitrile	0.15
n-dodecanol	12.0
Deionized water	120
Graphene oxide	0.3

GO-MPCM 的制备。图 1 为 GO-MPCM 的合成示意图。将制备的油相溶液、去离子水、SMA 三者均匀混合,在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴条件下,采用 40 kHz 的超声辐照,以 5000 r/min 的转速乳化 0.5 h,得到水包油乳液;将水包油乳液置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热,同时采用磁力搅拌器以 800 r/min 的转速恒温搅拌 3 h;随后调节水浴温度至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 1 h,使 MPCM 固化;最后,将反应产物冷却至室温后,用无水乙醇与去离子水反复洗涤、抽滤,得到 MPCM,再放入 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温干燥箱中干燥至恒重。

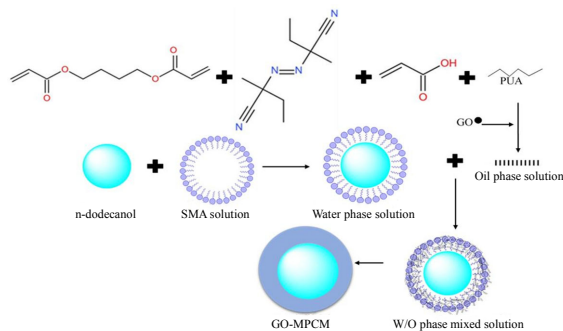


图 1 氧化石墨烯-相变微胶囊合成示意图

Fig.1 Synthesis diagram of GO-MPCM

2.3.2 测试与表征

使用纳米粒度仪测量微胶囊颗粒的平均直径及粒度分布情况,使用扫描电子显微镜观察改性相变微胶囊的微观形貌,使用傅里叶红外光谱仪分析改性相变微胶囊的结构组成,使用差式扫描量热仪、热重分析仪测试分析改性相变微胶囊的相变潜热及热稳定性。

3 结果与分析

3.1 物相分析

用 X 射线衍射仪对制备的 GO 进行分析,以研究通

过改进 Hummers 法制备的 GO 的氧化程度, 结果如图 2 所示。由图可知, GR 在 $2\theta \approx 26^\circ$ 处有一个陡峭的衍射峰, 该峰对应的是 GR(002)晶面的特征峰, 表明 GR 有一个空间排列整齐的微晶片层。从 GO 的曲线上可看出, GR 被氧化成 GO 后, 该处特征峰消失, 然而在 $2\theta \approx 10^\circ$ 的位置有一个强衍射峰, 与之对应的是 GO(001)晶面的衍射峰^[25]。即当 GR 的氧化程度增高时, 其晶体形式会被破坏, 产生一种新的晶体结构。特征衍射峰的角度偏小, 表明碳的结构晶格畸变, 氧化过程将大量相关官能团结合到石墨层中, 从而改变了传统石墨的固有状态, 单原子层(少层石墨烯)的减少, 使材料的比表面积及吸附点增加^[26,27]。

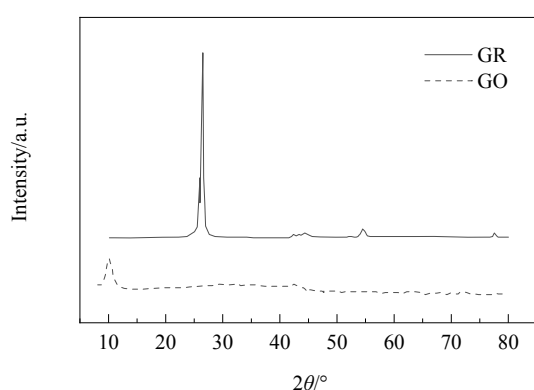


图2 石墨烯和氧化石墨烯的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of GR and GO

3.2 粒径与形貌分析

图 3 为 MPCM 的粒径分布曲线。从图中可看出大部分 MPCM 的粒径分布在 1020 nm 附近, 表明制备的 MPCM 粒径分布均匀。

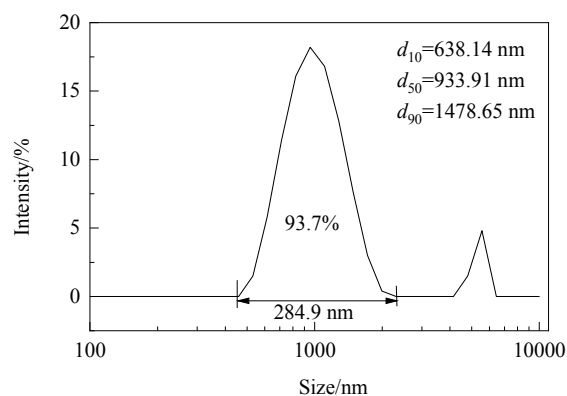
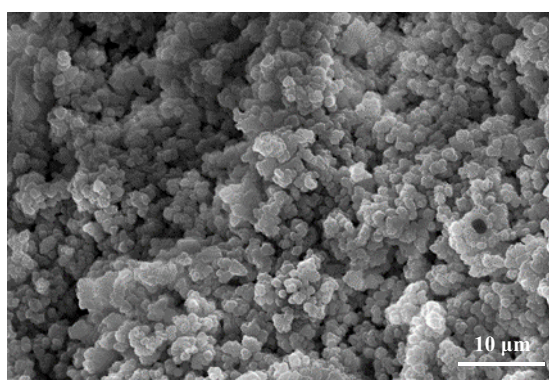
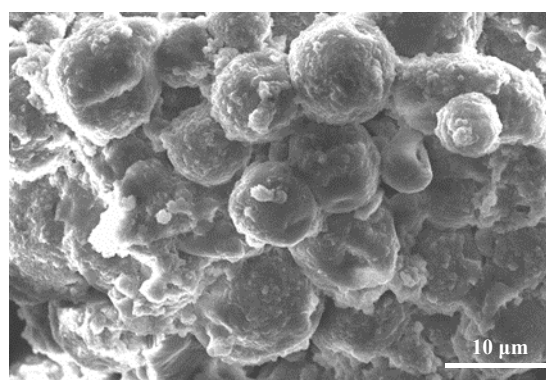


图3 相变微胶囊的粒径分布曲线
Fig.3 MPCM particle size distribution curves

图 4 为相变微胶囊的 SEM 图像, 其中图 4(a)为未改性的相变微胶囊 MPCM^[12], 图 4(b)为氧化石墨烯改性的 GO-MPCM。由图 4(a)可知, 改性前因为在乳化过程中采用超声辐照的手段产生“二级效应”^[28], 因此 MPCM 具有较完整的球状外观, 粒径均匀分布, 结合图 3 粒径分布曲线与图 4 的 SEM 图像可知, 其平均粒径约为 700~1000 nm。由图 4(b)可以看出, GO 的存在对制备的微胶囊颗粒表面形貌存在较大影响。用 0.3 g GO 改性后 GO-MPCM 的粒径增至 10~20 μm , 这与 GO 表面上的含氧活性基团[如-OH, -COOH, -CH(O)CH-等]有关。GO 能稳定地存在于反应体系中, 其表面活性基团参与了界面的缩聚反应, 从而影响了 MPCM 的最终形态。GO-MPCM 表面未见明显的 GO 颗粒, 应该是被 MPCM 壳材包裹。GO-MPCM 仍保持球形, 部分 MPCM 外壳有凹陷, 主要是由 MPCM 内包裹的 PCM 经历相变后引起了体积变化所导致。



(a) MPCM^[12]



(b) GO-MPCM

图4 氧化石墨烯改性前后相变微胶囊的扫描电镜图像
Fig.4 SEM images of MPCM before and after modified by GO

3.3 傅里叶红外光谱分析

图 5 为 GO-MPCM(GO 添加量为 0.3 g)的 FT-IR 谱,

为对比分析, 图中还同时给出了 PCM、壳材、GO 及 MPCM 的 FT-IR 谱。由 PCM 的 FT-IR 谱可知, 1061,

1462 和 3309 cm^{-1} 处分别为伯醇中 C-OH 键、脂肪族 C-H 键和 O-H 键的伸缩振动峰, 2920 和 2846 cm^{-1} 处的强吸收峰为 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 中 C-H 键的弯曲振动峰。壳材的 1454 cm^{-1} 处为 C-H 的变形振动峰, 1635 cm^{-1} 处的衍射峰由 C=O 键伸缩振动产生, 衍射峰 1735 和 3438 cm^{-1} 为 $-\text{COO}-$ 基和仲酰胺中 N-H 键的伸缩振动峰。MPCM 的 FT-IR 谱中 3420 cm^{-1} 附近出现的宽吸收峰为芯材 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ 的 O-H 键和壳材仲酰胺的 N-H 键共同产生的伸缩振动峰, 证明壳材对芯材的包裹效果较好。GO 的伸缩振动峰种类较多, 其中 1750, 1200 和 1050 cm^{-1} 分别对应羧基中 $-\text{C}=\text{O}$, C-O-C 和 C-O 键的伸缩振动峰, 1400 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 键的弯曲振动峰。根据 FT-IR 谱可知, GO 表面含 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 等亲水基团, 因此 GO 与水可形成稳定的水分散液。GO-MPCM 的 FT-IR 谱具有 PCM、壳材、GO 的特征峰, 既说明 MPCM 能成功封装 PCM, 又证明了壳材和改性材料未与 PCM 发生化学反应, 且添加的 GO 未对 MPCM 的化学结构产生影响。

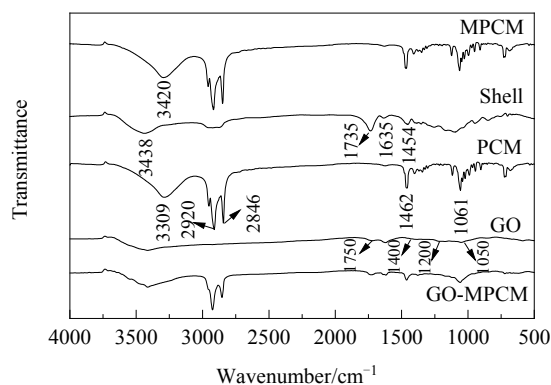


图 5 材料的红外光谱

Fig.5 FT-IR spectra of materials

3.4 热性能分析

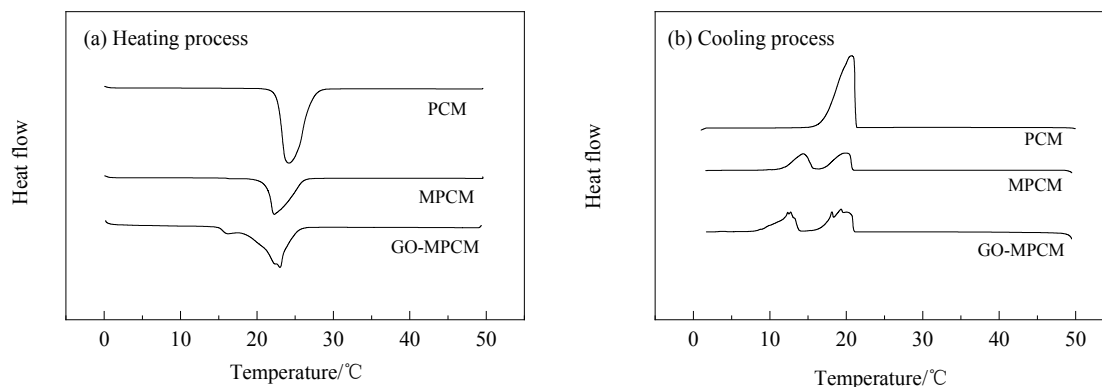


图 6 不同材料加热过程和冷却过程的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of different materials in heating and cooling processes

图 6 为不同材料加热过程和冷却过程的 DSC 测试曲线。图 6(a)为 GO 改性后的 GO-MPCM 加热过程 DSC 曲线, 为对比分析, 同时给出了纯 PCM 和未改性的 MPCM 颗粒的 DSC 曲线。由图可知, 两种相变微胶囊的相变过程较纯相变材料均有所提前, 且 GO 改性后的 GO-MPCM 提升较大。原因是壳材包裹的 PCM 所形成的微粒具有较高的比表面积, 且壳材拥有优良的导热性能, 所以 MPCM 能迅速发生相变并吸收热量; 其中, GO-MPCM 的起始相变温度比未改性的 MPCM 提前约 4 $^{\circ}\text{C}$, 原因是制备过程中 GO 能均匀地分散在材料中, 体积小且表面含活性基团, 因此均匀分散于 MPCM 的壳材及芯材里, 从而大大改善了导热性能。

图 6(b)为冷却过程的 DSC 曲线。由图可知, 与纯 PCM 相比, MPCM 和 GO-MPCM 在降温过程中呈不同结晶现象。MPCM 和 GO-MPCM 的结晶放热曲线出现两个峰值, PCM 只有一个单峰。原因是在结晶过程中, 被包裹的相变材料出现了异相成核和均相成核^[29]。GO-MPCM 的两种成核方式结晶峰之间更加分散, 峰值之间的温差约 10 $^{\circ}\text{C}$ 。表明 GO-MPCM 可以多峰值释放热量, 释放的热量由最初的一个温度段变为两个温度段, 对能量的储存与利用具有很大的意义。

通过 DSC 测量得到的相变焓计算的封装率如表 2 所示。封装率 $E_c(\%)$ 是 MPCM 中相变材料的含量与相变材料设计量的比值^[30], 见式(1)。通过表 2 可知, GO-MPCM 的相变潜热(135.6 kJ/kg)相对于未改性(93.31 kJ/kg)的 MPCM 有较大提升, 约 45%。主要原因是 GO 改性后 MPCM 颗粒粒径增大, 微胶囊内所封装的相变材料增加, 因此封装率有所提升。

$$E_c = \frac{c_a}{c_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_t 为理论囊芯含量(g), c_a 为实际囊芯含量(g)。

表 2 材料的 DSC 测试结果
Table 2 DSC test results of materials

Sample	Phase transition temperature/°C	Latent heat/(kJ/kg)	Package rate, $E_c/\%$
PCM	24.22	216.0	—
MPCM	22.26	93.31	43
GO-MPCM	23.07	135.6	62

3.5 热重-差热分析

图 7 为几种材料的 TG-DTA 曲线。由图可知, 正十二烷醇(PCM)的起始分解温度约 92 °C, 分解结束的温度约 175 °C, 只有一个失重阶段, 表明正十二烷醇在这一范围内全部挥发。壳材的起始分解温度约 300 °C, 在约 350 °C 时快速分解, 约 500 °C 分解完全。对比二者可知, MPCM 壳材的起始分解温度比芯材高, 说明壳材的热稳定性优于芯材。

MPCM 的失重曲线分为三个阶段。第一阶段是芯材的分解, 在 110~180 °C 范围内, 芯材全部分解, 外壳脆性大的地方会因微胶囊内部压力升高, 体积增大而造成破裂, 部分芯材挥发, MPCM 质量也因此减小; 第二阶段是壳材的破裂, 在 180~305 °C 范围内, 部分柔韧性较高而交联程度较小的微胶囊壳材出现破裂从而导致内部芯材完全释放挥发。此时, MPCM 质量损失已达 45%,

这与通过 DSC 测试结果得到的 43% 包覆率基本一致; 第三阶段是壳材的分解, 从 310 °C 开始到 MPCM 的质量完全损失。GO-MPCM 的失重曲线与 MPCM 失重曲线大致相似, 同样分为三个阶段。第一阶段芯材分解的温度范围为 145~265 °C, 起始失重温度比 MPCM 的提高 35 °C, 终止失重温度提高 85 °C; 第二阶段壳材破裂的温度范围为 265~365 °C, 终止失重温度比 MPCM 的提高 60 °C, 表明 GO 的加入还可提高壳材的热稳定性。

可以看出, GO 改性后的微胶囊热稳定性得到大幅提升, GO-MPCM 的热导率增大, 微胶囊受热更均匀, 壳材的耐热性有所提高。因此, GO-MPCM 更适用于高温工况。此外, GO-MPCM 的封装率有所提高, 其原因是与改性材料结合壳材、芯材的方式有关, 同时也与 MPCM 粒径大小有关。

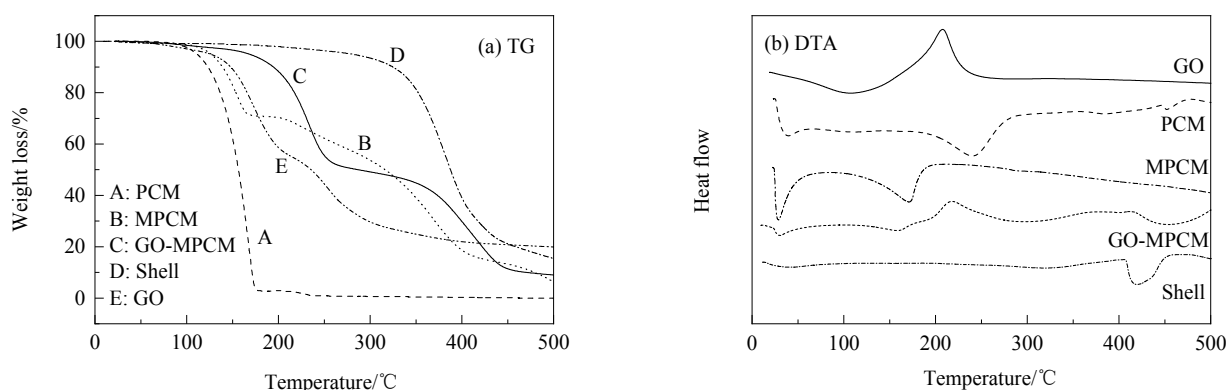


图 7 不同材料的 TG-DTA 曲线
Fig.7 TG-DTA curves of different materials

4 结 论

以正十二烷醇为芯材、丙烯酸树脂为壳材制备了相变微胶囊(MPCM), 通过引入氧化石墨烯进行改性, 得到 GO-MPCM, 采用 SEM, FT-IR, DSC, TG-DTA 对 GO-MPCM 进行了测试表征, 得到以下结论:

(1) GO-MPCM 的红外吸收曲线兼具相变材料、壳材、氧化石墨烯的特征峰, 表明氧化石墨烯的加入并未影响 MPCM 的基本化学结构。

(2) 氧化石墨烯的加入对 MPCM 的外观产生了较大的影响, 加入氧化石墨烯后制备的微胶囊粒径增大, 热稳定性增强。

(3) GO-MPCM 的起始相变温度较相变材料和 MPCM 的起始相变温度提前较多, 表明氧化石墨烯的加入使得微胶囊的导热性有所提高。GO-MPCM 的封装率提升至 62%, 相变潜热为 135.6 kJ/kg, 相对未改性的 MPCM 提升约 45%。

参考文献

- [1] Guarino F, Athienitis A, Cellura M, et al. PCM thermal storage design in buildings: experimental studies and applications to solar in cold climates [J]. *Applied Energy*, 2017, 185(Part 1): 95–106.
- [2] 刘小诗, 邹得球, 贺瑞军, 等. 氧化石墨烯/石蜡复合相变乳液的制备及对流传热特性 [J]. *化工学报*, 2019, 70(3): 1188–1197.
Liu X S, Zou D Q, He R J, et al. Preparation and heat transfer characteristics of GO/paraffin composite phase change emulsions [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(3): 1188–1197.
- [3] Li X Y, Li K D, Qu D Q. Progress in research on heat transfer properties of microencapsulated phase change material suspensions [J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 4(7): 4033–4039.
- [4] Giro Paloma J, Barreneche C, Martinez M, et al. Comparison of phase change slurries: physicochemical and thermal properties [J]. *Energy*, 2015, 87: 223–227.
- [5] 鲁进利, 吕勇军, 韩亚芳, 等. 细小槽道换热器内相变微胶囊悬浮液对流传热 DPM 模拟 [J]. *过程工程学报*, 2018, 18(5): 951–956.
Lu J L, Lü Y J, Han Y F, et al. Simulation on convective heat transfer of MPCMS in minichannel heat exchanger based on DPM model [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(5): 951–956.
- [6] 申俊锋, 邹得球, 刘小诗, 等. 石墨烯复合相变微胶囊悬浮液的对流换热特性 [J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 2323–2330.
Shen J F, Zou D Q, Liu X S, et al. Convection heat transfer characteristics of graphene-based phase change microcapsule slurries [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(6): 2323–2330.
- [7] 张宇, 田丽亭, 岳小棚, 等. 槽式太阳能集热管内相变微胶囊悬浮液的热力性能分析 [J]. *过程工程学报*, 2020, 20(3): 276–284.
Zhang Y, Tian L T, Yue X P, et al. Thermal mechanical characteristics analysis of trough solar collector with microencapsulated phase change suspensions [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(3): 276–284.
- [8] Liu C, Ma Z, Wang J, et al. Experimental research on flow and heat transfer characteristics of latent functional thermal fluid with microencapsulated phase change materials [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 115: 737–742.
- [9] 鲁进利, 张汪林, 韩亚芳, 等. 细小圆管内 Micro-PCMS 紊流对流传热特性的 CFD-DPM 模拟 [J]. *过程工程学报*, 2015, 15(5): 758–763.
Lu J L, Zhang W L, Han Y F, et al. CFD-DPM simulation on characteristics of turbulent flow and heat transfer for micro-PCMS in mini-pipe [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15(5): 758–763.
- [10] Thiele A. Microencapsulated phase change composite materials for energy efficient buildings [D]. California: University of California, 2016: 43–71.
- [11] Figueiredo A, Lapa J, Vicente R, et al. Mechanical and thermal characterization of concrete with incorporation of microencapsulated PCM for applications in thermally activated slabs [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 112: 639–647.
- [12] 鲁进利, 李洋, 韩亚芳. 丙烯酸树脂-正十二烷醇相变微胶囊制备及性能表征 [J]. *过程工程学报*, 2019, 19(3): 617–622.
Lu J L, Li Y, Han Y F, et al. Preparation and properties characterization of microencapsulated phase change materials using acrylic resin copolymers/n-dodecanol [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2019, 19(3): 617–622.
- [13] 鲁进利, 李洋, 韩亚芳, 等. 含相变材料的定型复合建材储能调温及力学特性 [J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3801–3808.
Lu J L, Li Y, Han Y F, et al. Energy storage and mechanical properties of shaped composite building materials containing phase change materials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(8): 3801–3808.
- [14] 张丽, 杨文彬, 张凯, 等. 氧化石墨烯改性密胺树脂/石蜡相变微胶囊的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(5): 147–151.
Zhang L, Yang W B, Zhang K, et al. Preparation and properties of graphene oxide modified melamine resin/paraffin phase change microcapsules [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(5): 147–151.
- [15] Zhang X X, Fan Y F, Tao X M, et al. Fabrication and properties of microcapsules and nano-capsules containing n-octadecane [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 88(2/3): 300–307.
- [16] Fan Y F, Zhang X X, Wang X C, et al. Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material [J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 413(1): 1–6.
- [17] Li W, Wang J, Wang X, et al. Effects of ammonium chloride and heat treatment on residual formaldehyde contents of melamine-formaldehyde microcapsules [J]. *Colloid & Polymer Science*, 2007, 285(15): 1691–1697.
- [18] Hasnain S M. Review on sustainable thermal energy storage technologies. part I: heat storage materials and techniques [J]. *Energy Conversion and Management*, 1998, 39(11): 1127–1138.
- [19] Hadjieva M, Kanev S T, Argirov J. Thermophysical properties of some paraffins applicable to thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1992, 27: 181–187.
- [20] Velraj V, Seenraj R V, Hafner B, et al. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system [J]. *Solar Energy*, 1999, 65(3): 171–180.
- [21] Abdullah S I, Ansari M N M. Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites [J]. *HBRC Journal*, 2015, 11(2): 151–156.
- [22] Wan Y J, Gong L X, Tang L C, et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 64: 79–89.
- [23] Li Z, Young R J, Wang R, et al. The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites [J]. *Polymer*, 2013, 54(21): 5821–5829.
- [24] De Araujo C M, Nascimento G F, Costa G R, et al. Adsorptive removal of dye from real textile wastewater using graphene oxide produced via modifications of hummers method [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 206(11): 1386–1398.
- [25] Krishnamoorthy K, Veerapandian M, Yun K, et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation [J]. *Carbon*, 2013, 53: 38–49.
- [26] Yang D, Velamakanni A, Bozkoklu G, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 2009, 47(1): 145–152.
- [27] Wang G, Wang B, Park J, et al. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method [J]. *Carbon*, 2009, 47(1): 68–72.
- [28] Suslick K S, Choe S B, Cichowlas A A, et al. Sonochemical synthesis

- of amorphous iron [J]. *Nature*, 1991, 353(6343): 414–416.
- [29] Yamagishi Y, Sugeno T, Ishige T, et al. An evaluation of microencapsulated PCM for use in cold energy transportation medium [C]//IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. Washington DC: IEEE, 2002: 684.
- [30] Su J F, Wang S B, Zhou J W, et al. Fabrication and interfacial morphologies of methanol–melamine–formaldehyde (MMF) shell microPCMs/epoxy composites [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 289(2): 169–177.