

# 碳纳米管/氧化石墨烯改性三聚氰胺脲醛相变微胶囊的制备与热性能研究

刘 栋, 张 魏, 张雪菲, 王程遥\*, 闫 霆  
(上海电力大学能源与机械工程学院, 上海 200090)

**摘要:**采用原位聚合法制备以正十六烷为芯材,以碳纳米管(CNT)和氧化石墨烯(GO)改性的三聚氰胺脲醛(MUF)为壳材的导热增强型相变微胶囊。在 CNT/GO 总质量分数为 0.3% 的工艺条件下,探讨了 CNT/GO 的不同质量比对相变微胶囊的微观形貌和热性能的影响。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)和 Hot Disk 常数分析仪对相变微胶囊进行了表征和分析。结果表明,当添加的改性材料质量比为 CNT:GO = 1:2 时,相变微胶囊的形貌较好,呈光滑饱满的球形颗粒,且热导率最大,可达到  $0.1574 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,较未改性的相变微胶囊提高了 91.48%。

**关键词:**相变微胶囊;碳纳米管;氧化石墨烯;壳材改性;导热性能

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0106-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.020

## Research on the preparation and thermal properties of carbon nanotube/graphene oxide modified melamine-urea-formaldehyde phase change microcapsules

LIU Dong, ZHANG Wei, ZHANG Xue-fei, WANG Cheng-yao\*, YAN Ting

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

**Abstract:** Thermally enhanced phase change microcapsules were prepared by in-situ polymerization, using n-hexadecane as the core material and melamine-urea-formaldehyde (MUF) modified with carbon nanotubes (CNT) and graphene oxide (GO) as the shell material. Under the condition of a fixed total mass fraction of CNT/GO at 0.3%, the effect of different CNT/GO mass ratios on the morphology and thermal properties of the phase change microcapsules was investigated. The obtained microcapsules were characterized and analyzed by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and a Hot Disk thermal constants analyzer. The results show that when the mass ratio of CNT to GO was 1:2, the microcapsules exhibited a favorable morphology with smooth and plump spherical particles, and achieved the highest thermal conductivity of  $0.1574 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , which was 91.48% higher than that of the unmodified phase change microcapsules.

**Key words:** phase change microcapsules; carbon nanotubes; graphene oxide; shell material modification; thermal conductivity

相变材料可以根据环境温度的变化吸收或释放热量,从而达到调节温度和节约能源的目的<sup>[1-2]</sup>,但其在相变过程中存在泄漏、腐蚀、相分离等问题<sup>[3-4]</sup>。因此,利用有机或无机壳材包覆相变材料制备相变微胶囊的技术应运而生<sup>[5]</sup>。相变微胶囊凭借其稳定性和可靠性主要应用于太阳能利用<sup>[6]</sup>、建筑节能<sup>[7]</sup>、工业余热回收<sup>[8]</sup>等领域。但是,微胶囊结构阻碍了相变材料与外界环境间的热传导,导致传统相变微胶囊的热导率偏低,限制了其发展与应用<sup>[9-10]</sup>。于是,将高导热性材料添加到芯材或壳材中是提升相变微胶囊热导率的有效途径<sup>[11]</sup>。目

前的研究发现,壳材改性对相变微胶囊各项性能的影响更大,改性效果更加显著<sup>[12-13]</sup>。

在壳材改性的研究中,CNT 是一种常见的一维纳米导热增强剂,具有高热导率 $[2\ 000 \sim 6\ 000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 、低密度<sup>[14]</sup>、高光吸收系数<sup>[15]</sup>、高导电性<sup>[16]</sup>和高比表面积<sup>[17]</sup>等特性,是相变微胶囊制备中一种很有前景的高导热改性材料<sup>[18]</sup>。Dong 等<sup>[19]</sup>制备了以 CNT 改性三聚氰胺-甲醛(MF)树脂为壳材,以正十二烷为芯材相变微胶囊。当加入质量分数为 3.3% 的碳纳米管时,改性微胶囊的热导率为  $0.297 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,高于未改性的热导率  $0.078$

收稿日期:2025-09-19;修回日期:2026-04-27

基金项目:国家自然科学基金重点项目(52236004)

作者简介:刘栋(2002-),男,硕士生,研究方向为相变微胶囊新型功能材料,liudong@mail.shiep.edu.cn;王程遥(1988-),女,博士,讲师,研究方向为液滴微流控与功能材料,通讯联系人,wangchengyao@shiep.edu.cn。

W/(m·K)。Cui 等<sup>[20]</sup>以 CNT 改性 MF 为壳材,以正十八烷为芯材,合成了新型微胶囊。结果表明,含 1.67% CNT 的微胶囊热导率为 0.115 W/(m·K),比未改性微胶囊的热导率 0.092 W/(m·K),提高了 25%。但由于 CNT 表面惰性,缺乏活性基团(如—OH、—COOH),与微胶囊外壳的官能团(如氨基、羟基)形成化学键存在一定难度, CNT 与相变微胶囊的相容性不太理想,不可避免地降低了 CNT 对微胶囊的改性效果。

针对 CNT 与相变微胶囊之间的相容性问题,目前主要采用复合改性策略,将 CNT 与其他导热材料复配使用以产生协同效应。Ye 等<sup>[21]</sup>通过混合 CNT/TiN 改性 TiO<sub>2</sub> 壳,制备石蜡@ TiO<sub>2</sub>-CNT/TiN 改性相变微胶囊,结果表明改性微胶囊的热导率为 0.513 W/(m·K),相较于未改性微胶囊的热导率 0.346 W/(m·K),增强了 48.3%。Liu 等<sup>[22]</sup>制备了以 CNT/GO 混合改性的三聚氰胺甲醛树脂为壳材,十二醇为芯材的微胶囊,获得了最大的热导率为

0.382 1 W/(m·K),比未改性的微胶囊热导率 0.129 6 W/(m·K),提高了 2.95 倍;比单添加 CNT 改性的热导率 0.175 2 W/(m·K),提高了 2.18 倍。根据以上研究可以发现,对 CNT 改性可以改善其在微胶囊中分散性差的问题,使热量可以快速转移到微胶囊中,有效地提高微胶囊的导热稳定性。

本文将利用 CNT 和 GO 的协同效应<sup>[23]</sup>,把一维碳纳米管和二维氧化石墨烯相结合形成三维纳米结构来改性壳材,提高相变微胶囊的热导率。采用原位聚合法制备正十六烷@三聚氰胺脲醛(MUF)相变微胶囊,并用 CNT/GO 对 MUF 壳材进行改性,探讨 CNT/GO 的对比对改性相变微胶囊的微观形貌和性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂与仪器见表 1 和表 2。

表 1 实验试剂

| 名称           | 化学组成                                                                 | 纯度/%             | 生产厂家         |
|--------------|----------------------------------------------------------------------|------------------|--------------|
| 正十六烷         | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>                                      | 98%              | 阿拉丁化学试剂有限公司  |
| 氧化石墨烯(GO)    | —                                                                    | >99%             | 阿拉丁化学试剂有限公司  |
| 碳纳米管(CNT)    | —                                                                    | >98%             | 阿拉丁化学试剂有限公司  |
| 十二烷基硫酸钠(SDS) | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OSO <sub>3</sub> Na | 分析纯,92.5%~100.5% | 阿拉丁化学试剂有限公司  |
| 氯化铵          | NH <sub>4</sub> Cl                                                   | 分析纯,99.5%        | 阿拉丁化学试剂有限公司  |
| 三聚氰胺(M)      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>                         | 化学纯              | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 脲(尿素)(U)     | CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O                                     | 分析纯              | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 三乙醇胺         | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>                       | 分析纯              | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 乙酸           | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>                         | 分析纯,36%          | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 甲醛溶液(F)      | CH <sub>2</sub> O                                                    | 37%              | 海标科技有限公司     |
| 无水乙醇         | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O                                      | 分析纯,99.7%        | 麦克林化学试剂有限公司  |
| 去离子水         | H <sub>2</sub> O                                                     | —                | 实验室自制        |

表 2 实验仪器

| 名称                 | 型号                  | 生产厂家             |
|--------------------|---------------------|------------------|
| 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM) | JSM-7800F           | 日本电子株式会社         |
| 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)    | FA2004N             | 上海菁海仪器有限公司       |
| 中低温差示扫描量热仪(DSC)    | DSC 3500 Sirius     | 驰耐科学仪器商贸(上海)有限公司 |
| 热重及同步热分析仪(TGA)     | 梅特勒 TGA/DSC2 1600LF | 梅特勒托利多科技(中国)有限公司 |
| 热常数分析仪             | Hot Disk tps 2500S  | 瑞典凯戈纳斯有限公司       |

1.2 相变微胶囊的制备

1.2.1 碳纳米管/氧化石墨烯改性三聚氰胺脲醛预聚液的制备

将 1 g 三聚氰胺、2 g 尿素、6 mL 甲醛溶液与 30 mL 去离子水相互混合,保持 65℃ 的温度,以 400 r/min 的转速搅拌 30 min 直至变成透明溶液为止,

然后添加三乙醇胺调 pH 为 8.5~9.0,制得三聚氰胺脲醛预聚体溶液。再称量一定质量的碳纳米管和氧化石墨烯加入到三聚氰胺脲醛预聚体溶液中,在 50℃ 水浴条件下超声波振荡 15~20 min,形成均匀稳定的碳纳米管/氧化石墨烯改性三聚氰胺脲醛预聚体溶液。

### 1.2.2 正十六烷芯材乳液的制备

将 0.5 g 十二烷基硫酸钠、5 g 正十六烷和 20 mL 去离子水混合搅拌均匀,并在 70℃ 水浴条件下,使用磁力搅拌器以 1 500 r/min 的转速乳化剪切 1 h 制得稳定的正十六烷乳液。

### 1.2.3 改性相变微胶囊的制备

将碳纳米管/氧化石墨烯改性三聚氰胺脲醛预聚体溶液以 2 mL/min 的速率在 15 min 内滴加到正十六烷乳液中,随后添加几滴质量分数为 10% 的氯化铵溶液,在滴加过程中保持 150~200 r/min 的转速和 80℃ 水浴的条件,反应 2 h。然后添加 10% 乙酸溶液调 pH 为 4.0~5.0,待反应结束后自然冷却至室温,得到改性相变微胶囊悬浮液。最后,使用无水乙醇和去离子水分别对改性相变微胶囊悬浮液进行洗涤干燥,洗涤 3 次后高温干燥,得到改性相变微胶囊粉末样品。

根据 CNT 和 GO 的不同质量比,样品依次记为 MEPCM-1、MEPCM-2、MEPCM-3、MEPCM-4、MEPCM-5 及 MEPCM-6,具体配比如表 3 所示。

表 3 CNT/GO 改性 MUF 预聚体溶液的配比表

| 样品<br>名称 | CNT:GO<br>(质量比) | CNT/<br>g | GO/<br>g | 三聚氰胺/<br>g | 尿素/<br>g | 甲醛/<br>mL |
|----------|-----------------|-----------|----------|------------|----------|-----------|
| MEPCM-1  | —               | 0         | 0        | 1          | 2        | 6         |
| MEPCM-2  | 1:0             | 0.024     | 0        | 1          | 2        | 6         |
| MEPCM-3  | 0:1             | 0         | 0.024    | 1          | 2        | 6         |
| MEPCM-4  | 1:2             | 0.008     | 0.016    | 1          | 2        | 6         |
| MEPCM-5  | 1:1             | 0.012     | 0.012    | 1          | 2        | 6         |
| MEPCM-6  | 2:1             | 0.016     | 0.008    | 1          | 2        | 6         |

### 1.3 测试与表征

相变微胶囊的表面形貌及微观结构:通过将微胶囊样品均匀铺展于金属载片的导电胶表面,待其固定后进行真空喷金处理,并借助 FE-SEM 观察得到。

相变微胶囊的化学结构:通过将微胶囊样品与 KBr 按质量比 1:100 混合研磨并压片成型,在 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$  的波数范围内,通过 FT-IR 扫描分析获取。

相变微胶囊的导热性能:在氮气的惰性气氛保护下,以恒定的 5℃/min 速率,进行热循环(0℃ 升至 40℃ 再降至 0℃),采用 DSC 获取其热性能数据,将结果导入 Proteus Analysis 软件进行数值计算得出。

相变微胶囊的热稳定性:在氮气的惰性气氛保护下,以 20℃/min 的速率从 25℃ 升温至 800℃,通过 TGA 记录热重曲线加以评估。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

图 1 为未改性相变微胶囊 MEPCM-1 与不同 CNT/GO 质量比改性相变微胶囊 MEPCM-2~6 的 SEM 形貌图。如图 1 所示,所有相变微胶囊样品均为较规则的球形颗粒,改性相变微胶囊的粘连现象较未改性的都有所改善。仅 CNT 改性的 MEPCM-2 和仅 GO 改性的 MEPCM-3 整体呈现较好的球形,但外壳都存在一定量的 CNT 和 GO 裸露,且 MEPCM-3 外壳裸露 GO 的数量少于 MEPCM-2 外壳裸露 CNT 的数量。这是因为 CNT 具有较大的纵

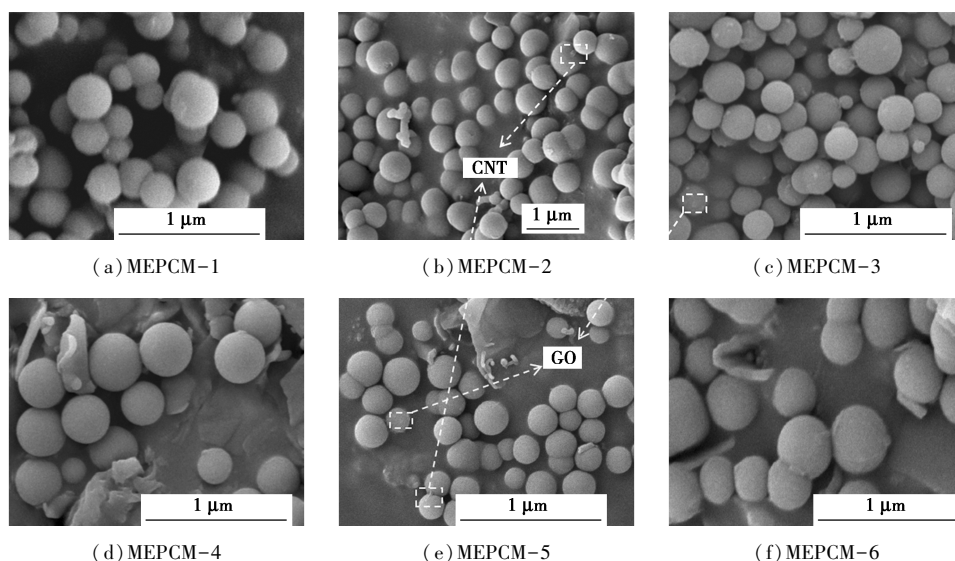
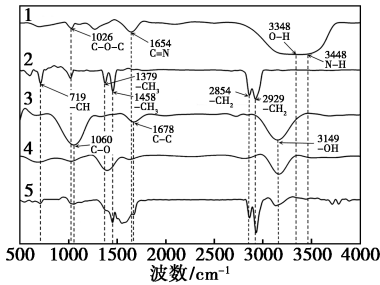


图 1 未改性和 CNT/GO 改性相变微胶囊的 SEM 图

横比,其长度可能会大于相变微胶囊的粒径,导致部分 CNT 会从微胶囊中伸出;而 GO 表面有大量含氧官能团( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ ),可与 MUF 树脂的氨基( $-\text{NH}_2$ )形成共价键,相容性优于 CNT。CNT 和 GO 混合改性中,MEPCM-4 和 MEPCM-5 整体效果更好,呈现均匀分布的光滑球形颗粒,颗粒粘连与外壳裸露改性材料的现象相较于单一改性的微胶囊有所改善。这表明在特定配比下,CNT 和 GO 混合改性材料的引入不仅未破坏相变微胶囊的整体结构,而且促进了二者在外壳中的分散。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 MUF、正十六烷、GO、CNT 和 MEPCM-5 的 FT-IR 图。在正十六烷的曲线谱图中,烷烃中亚甲基 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动引起在  $2\,929\text{ cm}^{-1}$  出现特征峰,对称伸缩振动导致出现了  $2\,854\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰。另外在  $1\,458\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,379\text{ cm}^{-1}$  处也有特征峰,这主要是由于甲基 $-\text{CH}_3$ 的不对称和对称变形振动引起的, $715\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰则表示 $-\text{CH}$ 的面外弯曲振动。在 MUF 的曲线谱图中, $3\,448\text{ cm}^{-1}$  和  $3\,348\text{ cm}^{-1}$  处附近出现了由  $\text{N}-\text{H}$  和  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩振动峰叠加而形成的强而宽的特征吸收峰。 $1\,654\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰与三嗪环上  $\text{C}=\text{N}$  的面内弯曲振动有关, $1\,026\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰则对应于醚键  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动。在 GO 的曲线谱图中, $3\,149\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰较宽,对应于 $-\text{OH}$ 化学键,显示 GO 中含有结合水。 $1\,678\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应于  $\text{C}-\text{C}$  化学键, $1\,060\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应于  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动。通过对比 MUF、正十六烷、GO、CNT 和 MEPCM-5 这 5 条曲线可以看出,MEPCM-5 的曲线谱图中均与 MUF、正十六烷、GO 和 CNT 的特征吸收峰有重合的地方,由此可以说明 GO 和 CNT 的加入并没有影响 MEPCM-5 中成分的化学结构。



1—MUF;2—正十六烷;3—GO;4—CNT;5—MEPCM-5

图 2 红外光谱曲线图

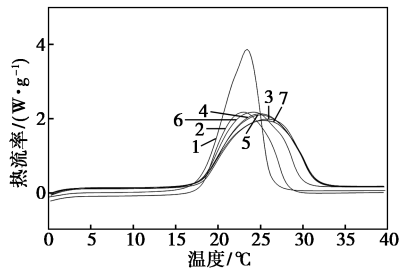
2.3 DSC 分析

图 3 为正十六烷、未改性和 CNT/GO 改性相变

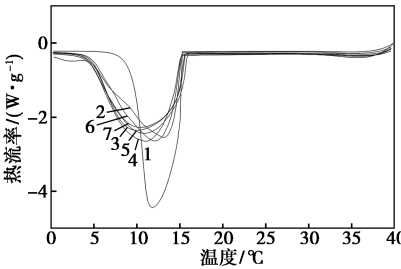
微胶囊的 DSC 曲线图。从图 3 中可以看出,正十六烷、未改性相变微胶囊和 CNT/GO 改性相变微胶囊均在相变过程中存在明显的吸热峰和放热峰。所有相变微胶囊样品的相变峰值较正十六烷的相变峰值均略有滞后,相变潜热也有所降低。说明 MUF 壳材对正十六烷结晶起到了一定的约束作用,导致相变峰值有所滞后,相变潜热降低。从表 4 中得知,CNT/GO 改性相变微胶囊 MEPCM-2~6 的相变潜热值分别为  $201.1$ 、 $210.5$ 、 $206.4$ 、 $197.1$ 、 $196.9\text{ J/g}$ ,包覆率分别为  $88\%$ 、 $92\%$ 、 $91\%$ 、 $86\%$ 、 $87\%$ 。可以看出,随着 MEPCM-4 到 MEPCM-6 中 CNT 的占比逐渐增加,相变微胶囊的相变潜热值和包覆率都有所

表 4 正十六烷,未改性和 CNT/GO 改性相变微胶囊的相变特性表

| 样品名称    | $T_m/^\circ\text{C}$ | $\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | $T_c/^\circ\text{C}$ | $\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | 包覆率/% |
|---------|----------------------|-------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|-------|
| 正十六烷    | 23.4                 | 226.9                                     | 11.7                 | 226.6                                     | —     |
| MEPCM-1 | 23.1                 | 184.0                                     | 13.1                 | 178.7                                     | 80    |
| MEPCM-2 | 25.8                 | 201.1                                     | 10.0                 | 198.6                                     | 88    |
| MEPCM-3 | 25.0                 | 210.5                                     | 11.0                 | 208.0                                     | 92    |
| MEPCM-4 | 25.1                 | 206.4                                     | 10.9                 | 207.4                                     | 91    |
| MEPCM-5 | 24.2                 | 197.1                                     | 12.1                 | 193.4                                     | 86    |
| MEPCM-6 | 25.4                 | 196.9                                     | 10.4                 | 197.0                                     | 87    |



(a) DSC 吸热曲线图



(b) DSC 放热曲线图

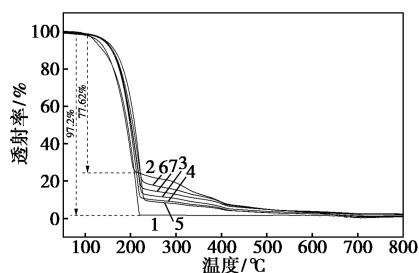
1—正十六烷;2—MEPCM-1;3—MEPCM-2;4—MEPCM-3;  
5—MEPCM-4;6—MEPCM-5;7—MEPCM-6

图 3 正十六烷、未改性和 CNT/GO 改性相变微胶囊的 DSC 曲线图

降低。因为 CNT 与微胶囊的相容性相对弱一点,所以当 CNT 的含量进一步增大时出现了潜热值和包覆率降低的现象。但与未改性相变微胶囊 MEPCM-1(相变潜热为 184 J/g,包覆率为 80%)相比,改性相变微胶囊平均相变潜热值(202.4 J/g)增加了 10%,平均包覆率(88.8%)增加了 11%,这表明 CNT 和 GO 的引入对相变微胶囊的储热性能起到了积极的作用,提高了相变微胶囊的储热性能。

## 2.4 微胶囊的 TGA 分析

如图 4 所示,正十六烷经历一步失重过程,在 100℃左右开始分解,230℃时完全分解,这表明正十六烷基本完全蒸发。相比之下,改性相变微胶囊主要为两步失重过程。第 1 阶段失重是在 25~300℃的温度范围内,为正十六烷的渗漏蒸发;第 2 阶段失重是在 300~800℃的温度范围内,为 MUF 外壳的降解。从表 5 中可以看出,改性相变微胶囊的平均起



1—正十六烷;2—MEPCM-1;3—MEPCM-2;4—MEPCM-3;  
5—MEPCM-4;6—MEPCM-5;7—MEPCM-6

图 4 正十六烷、未改性和 CNT/GO 改性相变微胶囊的 TGA 图

表 5 正十六烷,未改性和 CNT/GO 改性相变微胶囊的 TGA 测试数据表

| 样品名称    | 温度区间/℃          | 质量衰减/% |
|---------|-----------------|--------|
| 正十六烷    | 101~229(第 1 阶段) | 97.20  |
|         | 229~800(第 2 阶段) | 1.40   |
| MEPCM-1 | 111~292(第 2 阶段) | 77.62  |
|         | 292~800(第 3 阶段) | 18.93  |
| MEPCM-2 | 128~301(第 1 阶段) | 86.82  |
|         | 301~800(第 2 阶段) | 8.12   |
| MEPCM-3 | 128~292(第 1 阶段) | 87.77  |
|         | 292~800(第 2 阶段) | 7.72   |
| MEPCM-4 | 129~295(第 1 阶段) | 89.28  |
|         | 295~800(第 2 阶段) | 6.78   |
| MEPCM-5 | 129~301(第 1 阶段) | 81.91  |
|         | 301~800(第 2 阶段) | 13.40  |
| MEPCM-6 | 127~296(第 1 阶段) | 84.41  |
|         | 296~800(第 2 阶段) | 10.60  |

始温度为 128.2℃ 高于未改性相变微胶囊的 111℃。由于 CNT 和 GO 的阻隔性能与致密性,CNT 和 GO 的结合在很大程度上提高了相变微胶囊降解的起始温度,增强了相变微胶囊的热稳定性。因此,CNT 和 GO 的结合能够有效提高相变微胶囊的热稳定性。其中,当添加的改性材料质量比为 CNT:GO=1:1 时,即 MEPCM-5 的热稳定性最好,在第 1 阶段失重率最小,为 81.91%。

## 2.5 微胶囊的导热性能分析

图 5 是所制备相变微胶囊的热导率图。未改性 MEPCM-1 的热导率是 0.082 2 W/(m·K)。添加 CNT 和 GO 改性后,相变微胶囊的热导率均有不同程度上的增加。只添加 GO 改性的 MEPCM-3 的热导率为 0.155 4 W/(m·K),较 MEPCM-1 提高了 89.05%;而只添加 CNT 的 MEPCM-2 的热导率为 0.117 3 W/(m·K),较 MEPCM-1 仅提高了 42.70%。虽然 CNT 的热导率[2 000~6 000 W/(m·K)]比 GO 的热导率[约 2 000 W/(m·K)]高,但 MEPCM-2 的热导率明显不如 MEPCM-3。因为 CNT 与相变微胶囊的相容性相对弱一些,而 GO 能够更好地分散在 MUF 壳材中,热量可以通过 GO 与 MUF 壳材构建的导热网络路径快速传递,相变微胶囊导热性能的提高则较为明显。当 CNT:GO=1:2 时,MEPCM-4 的热导率最大,为 0.157 4 W/(m·K),较 MEPCM-1 提高了 91.48%,较 MEPCM-2 和 MEPCM-3 分别提高了 42.7%、89.1%,说明在特定质量比的 CNT 与 GO 混合改性材料下制备的微胶囊导热性能优于单一 CNT 或 GO 改性微胶囊。当少量 GO 被 CNT 取代时,由于 CNT 的 sp<sup>2</sup> 杂化碳骨架、一维管状结构与 GO 的含氧缺陷结构形成多维互补,使得 CNT-GO 杂化体通过多点锚定与 MUF 交联,形成三维共价网络,进一步增强了相变微胶囊的导热性能。当 CNT 的含量进一步增大时,由于 CNT 的相容性相对弱一点,改性相变微胶囊表面的界面热阻会增加,相

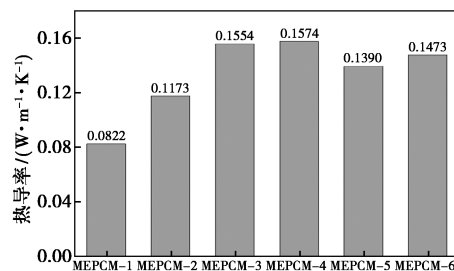


图 5 未改性和 CNT/GO 改性相变微胶囊的导热率

变微胶囊的热导率也会有所降低。因此,当 CNT:GO=1:1 时,MEPCM-5 的热导率为  $0.139\ 0\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,较 MEPCM-1 提高了 69.09%,较 MEPCM-4 降低了 13.2%;当 CNT:GO=2:1 时,MEPCM-6 的热导率为  $0.147\ 3\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,较 MEPCM-1 提高了 79.20%,较 MEPCM-4 降低了 6.9%。

### 3 结论

(1) 采用原位聚合法制备以正十六烷为芯材,以 CNT/GO 改性的 MUF 为壳材的导热增强型相变微胶囊。制备的相变微胶囊形貌较好,呈颗粒饱满光滑的球形。根据 FT-IR 分析可知,GO 和 CNT 的加入并没有影响相变微胶囊中成分的化学结构。

(2) 改性相变微胶囊有较好的热稳定性,正十六烷经历一步失重过程,相变微胶囊经历两步失重过程。当添加的 CNT:GO=1:1 时,制备的改性相变微胶囊热稳定性最好。

(3) 添加 GO/CNT 改性,可以有效增强相变微胶囊的导热性能。当 CNT 与 GO 的质量比为 1:2 时,相变微胶囊的热导率最大,为  $0.157\ 4\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,较未改性的提高了 91.48%。

### 参考文献

- [1] Tyagi V V, Chopra K, Sharma R K, *et al.* A comprehensive review on phase change materials for heat storage applications; Development, characterization, thermal and chemical stability[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 234: 111392.
- [2] Punniakodi B M S, Senthil R. Recent developments in nano-enhanced phase change materials for solar thermal storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 238: 111629.
- [3] 张雪菲, 张魏, 王程遥, 等. 正十六烷-三聚氰胺脲醛相变微胶囊的制备与表征[J]. *现代化工*, 2025, 45(6): 84-88.
- [4] Tunçbilek K, Sari A, Tarhan S, *et al.* Lauric and palmitic acids eutectic mixture as latent heat storage material for low temperature heating applications[J]. *Energy*, 2005, 30(5): 677-692.
- [5] Marchenko O V, Solomin S V. Modeling of hydrogen and electrical energy storages in wind/PV energy system on the Lake Baikal coast[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15): 9361-9370.
- [6] Zhang B, Zhang Z, Fang Q, *et al.* Titanyl sulfate-based  $\text{TiO}_2$ -paraffin phase change microcapsules; Evaluation of alkyltriethoxysilane modification and thermoregulation applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 704: 135479.
- [7] Wijesuriya S, Booten C, Bianchi M V A, *et al.* Building energy efficiency and load flexibility optimization using phase change materials under futuristic grid scenario[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 339: 130561.
- [8] Niu J, Liu H, Wang X, *et al.* Molecularly imprinted phase-change microcapsule system for bifunctional applications in waste heat recovery and targeted pollutant removal[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(41): 37644-37664.
- [9] Agyenim F, Hewitt N, Eames P, *et al.* A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(2): 615-628.
- [10] 张雪菲, 张魏, 王程遥, 等. 不同壳材配比对比三聚氰胺脲醛相变微胶囊热性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2025, 53(12): 141-145.
- [11] Mehryan S A M, Ghalambaz M, Gargari L S, *et al.* Natural convection flow of a suspension containing nano-encapsulated phase change particles in an eccentric annulus[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 28: 101236.
- [12] Han L, Zhang X, Ji J, *et al.* Research progress on the influence of nano-additives on phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105807.
- [13] 孟凡璠, 李晓鹏, 赵越, 等. 相变微胶囊的壳材导热改性研究及其在调温领域中的应用[J]. *复合材料学报*, 2025, 42(7): 3592-3612.
- [14] Jang J, Kang Y H, Lim H W, *et al.* Highly conductive and mechanically robust multiwalled carbon nanotube-polyamide nanocomposites via noncovalent functionalization[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(6): 4197-4209.
- [15] Yu C, Youn J R, Song Y S. Tunable electrical resistivity of carbon nanotube filled phase change material via solid-solid phase transitions[J]. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(1): 24-32.
- [16] Wang S, He H, Li Q, *et al.* Improving thermal conductivity of ethylene-vinyl acetate composites by covalent bond-connected carbon nanotubes@ boron nitride hybrids[J]. *Composites Communications*, 2022, 29: 100986.
- [17] Sekkal W, Zaoui A. High strength metakaolin-based geopolymer reinforced by pristine and covalent functionalized carbon nanotubes[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 327: 126910.
- [18] Xu J, Fisher T S. Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, 49(9): 1658-1666.
- [19] Dong B, Li S, Zhang X, *et al.* Synthesis and characterization of nano-alumina and CNTs-reinforced microcapsules with *n*-dodecane as a phase change material for cold energy storage[J]. *Energy and Fuels*, 2020, 34(6): 7700-7708.
- [20] Cui W, Xia Y, Zhang H, *et al.* Microencapsulation of phase change materials with carbon nanotubes reinforced shell for enhancement of thermal conductivity[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 182: 12015.
- [21] Ye H, Huang Y, Li L, *et al.* Light-driven phase change microcapsules modified by TiN/CNTs nanocomposites for enhancement of solar energy storage and solar photocatalytic efficiency[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 75: 109684.
- [22] 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.
- [23] Kinloch I A, Suhr J, Lou J, *et al.* Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook[J]. *Science*, 2018, 362(6414): 547-553. ■