

Evaluation of Thermal Energy Storage of Phase Change Materials Based on Polyethylene Glycol Core and Thermal Conductive Polystyrene Shell for Heat Transfer Fluid Applications

Elnaz Talebi Ghelejlo¹, Golnoosh Abdeali², Ahmad Reza Bahramian^{1*}

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-114, Tehran, Iran
2. PRISM Research Institute, Technological University of the Shannon, University Road, N37HD68 Athlone, Ireland

Received: 29 June 2023, accepted: 7 October July 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Solid/liquid phase change materials (PCMs) are among the materials used to store thermal energy. By nanoencapsulating these materials, the problem of leakage during melting can be solved and the thermal efficiency of the system can be increased. In previous studies, researchers have used complex and expensive methods to prepare nanocapsules of PCM. In this work, in order to simplify and reduce the time and costs of the synthesis process, the difference in the solubility parameter of the core and shell materials at different temperatures and the sequence in phase separation have been used for the synthesis of PCM nanocapsules.

Methods: In order to make the desired PCM nanocapsule, the difference in solubility parameters of polyethylene glycol, polystyrene and toluene at temperatures of 5, 25 and 80°C has been used. In fact, this difference in the solubility parameter creates a homogeneous solution of these three substances at a temperature of 80°C. By decreasing the temperature to 25°C, primary cores are formed and solid polyethylene glycol nanoparticles are completely separated. Further, by decreasing the temperature to 5°C, polystyrene is separated from the solution and completely covers the nanoparticles of polyethylene glycol. In this way, using the sedimentation with temperature gradient method, polyethylene glycol nanoparticles were first synthesized, and polyethylene glycol nanoparticles were coated with polystyrene deposition. Also, to increase the thermal conductivity of the shell and the thermal efficiency of the PCM system, carbon nanoparticles have been used in polystyrene shells.

Findings: Examining and evaluating the morphology of the synthesis PCM system in this work confirmed the creation of a polyethylene glycol/polystyrene core/shell nanocapsule. The thermal energy absorption efficiency of the heat transfer fluid prepared from these nanoparticles at the applied temperature of 55 °C is about 17% more than that of water.

Keywords:

nanocapsoule,
phase change materials,
heat transfer fluid,
thermal energy storage,
sedimentation,
temperature gradient method

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abahramian@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Talebi Ghelejlo E., Abdeali G., Bahramian A.R., Evaluation of Thermal Energy Storage of Phase Change Materials Based on Polyethylene Glycol Core and Thermal Conductive Polystyrene Shell for Heat Transfer Fluid Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 307-320, 2023.

ارزیابی ذخیره‌سازی انرژی گرمایی ماده تغییر فاز نانوکپسول‌دار شده با هسته پلی(اتیلن گلیکول) و پوسته پلی‌استیرن رسانای گرما برای کاربرد در سیال انتقال گرما

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و ششم، شماره ۲،

صفحه ۳۲۰-۳۰۷، ۱۴۰۲

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2023.3428.2250

الناز طالبی قلجلو^۱، گلنوش عبدعلی^۲، احمدرضا بهرامیان^{۱*}

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر،

صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

۲- ایرلند، آتلون، خیابان دانشگاه، شماره N37HD68، دانشگاه صنعتی شانون، انستیتو تحقیقات PRISM

دریافت: ۱۴۰۲/۴/۸، پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۱۵

چکیده

فرضیه: مواد تغییر فاز جامد-مایع، از جمله موادی هستند که برای ذخیره انرژی گرمایی به کار می‌روند. با نانوکپسول‌دار شدن این مواد، می‌توان مشکل ناشی طی ذوب شدن را برطرف کرد و کارایی گرمایی سامانه را افزایش داد. پژوهشگران در پژوهش‌های پیشین از روش‌های پیچیده و پرهزینه‌ای برای تهیه نانوکپسول‌ها استفاده کرده‌اند. در این پژوهش، برای آسانی سنتز و کاهش زمان و هزینه‌های فرایند، از اختلاف پارامتر حل‌پذیری مواد هسته و پوسته در دماهای مختلف و تقدم و تأخر در جدایی فاز به‌منظور سنتز نانوکپسول‌ها استفاده شده است.

روش‌ها: به‌منظور ساخت نانوکپسول پلی(اتیلن گلیکول) با پوسته پلی‌استیرن رسانای گرما، از اختلاف پارامتر حل‌پذیری پلی(اتیلن گلیکول)، پلی‌استیرن و تولوئن در دماهای ۵، ۲۵ و ۸۰°C اختلاف پارامتر حل‌پذیری در واقع، این تغییر در پارامتر حل‌پذیری موجب ایجاد محلول همگنی از این سه ماده در دمای ۸۰°C می‌شود. با کاهش دما به ۲۵°C، هسته‌گذاری اولیه شکل می‌گیرد و نانوذرات پلی(اتیلن گلیکول) جامد به‌طور کامل جدا می‌شوند. در ادامه با کاهش دما به ۵°C، پلی‌استیرن نیز از محلول جدا می‌شود و به‌طور کامل نانوذرات پلی(اتیلن گلیکول) را پوشش می‌دهد. بدین ترتیب به روش ته‌نشینی با گرادیان دما ابتدا نانوذرات پلی(اتیلن گلیکول) سنتز شدند. سپس با ته‌نشینی پلی‌استیرن، نانوذرات پلی(اتیلن گلیکول) پوشش یافتند. همچنین برای افزایش رسانندگی گرمایی پوسته و کارایی گرمایی سامانه، از نانوذرات کربن در پوسته پلی‌استیرن استفاده شده است.

یافته‌ها: بررسی شکل‌شناسی محصول سنتزی در این پژوهش ایجاد نانوکپسول هسته-پوسته پلی(اتیلن گلیکول)-پلی‌استیرن را تأیید می‌کند. کارایی جذب انرژی گرمایی سیال انتقال گرمای تهیه شده از این نانوذرات در دمای کاربری ۵۵°C حدود ۱۷٪ بیشتر از آب خالص است.

واژه‌های کلیدی

نانوکپسول، ماده تغییر فاز، سیال
انتقال گرما، ذخیره انرژی گرمایی،
روش ته‌نشینی با گرادیان دما

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

abahramian@modares.ac.ir

مقدمه

امروزه افزایش جمعیت و نیاز روزافزون به انرژی، موجب بهره‌برداری بی‌رویه از سوخت‌های فسیلی شده است. از این‌رو، چالش پیش‌روی پژوهشگران، دستیابی به راه‌های کارآمد به منظور ذخیره‌سازی انرژی و بازیافت انرژی گرمایی است [۲،۱]. فناوری ذخیره‌سازی گرمای نهان به‌عنوان راه‌حل مؤثر برای حل این مشکل است [۳]. بنابراین، برای ذخیره گرمای نهان از مواد تغییر فاز (phase change material, CM) استفاده می‌شود [۴]. مواد تغییر فاز موادی هستند که می‌توانند انرژی گرمایی را متناسب با ظرفیت گرمایی خود ذخیره و آزاد کنند [۵]. به‌عبارتی، این مواد با گرفتن انرژی، گرما را جذب می‌کند که موجب تغییر حالت فیزیکی (تبدیل جامد به مایع) می‌شود و در شرایط عکس، با آزاد کردن انرژی به حالت اولیه خود برمی‌گردند [۶،۷]. از مزایای برجسته مواد تغییر فاز می‌توان به ظرفیت ذخیره گرمای نهان زیاد، کم‌بودن نوسان دما طی انتقال فاز، هزینه کم، پایداری شیمیایی، فراوانی، نداشتن آلودگی و سمیت اشاره کرد [۷-۱۰]. با وجود اینکه مواد تغییر فاز گزینه مناسبی برای ذخیره انرژی هستند، اما استفاده مستقیم از آن‌ها به دلیل رسانندگی گرمایی کم، جدایی فاز، ابرسرد (supercool) و نشت در حالت مذاب، کارایی و مقدار کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند [۱۰، ۱۱]. برای رفع این مشکلات، می‌توان مواد تغییر فاز را کپسول‌دار کرد. با کپسول‌دار کردن مواد تغییر فاز می‌توان به‌طور مؤثری مانع از نشت مواد تغییر فاز ذوب‌شده شد و بازده انتقال گرما و رسانندگی گرمایی را افزایش داد. در نتیجه با افزایش پایداری شیمیایی و گرمایی، سازگاری در چرخه‌های گرمایش و سرمایش بهبود یافته و استفاده از مواد تغییر فاز را آسان‌تر و ایمن‌تر می‌کند [۱۲، ۱۳]. به‌منظور بهبود خواص انتقال گرمای مواد تغییر فاز کپسول‌دار شده، کاهش اندازه کپسول‌ها می‌تواند به‌عنوان عامل کلیدی عمل کند [۱۴]. بنابراین، نانوکپسول‌سازی، خواص فیزیکی مانند نیروهای چسبندگی، برهم‌کنش‌های وان‌دروالس، برهم‌کنش‌های موینگی و شیمی سطح را در مقیاس نانو افزایش می‌دهد. به‌همین دلیل، ثابت شده است، فناوری نانوکپسول نسبت به کپسول‌دار کردن در ابعاد ماکرو و میکرو ارزشمندتر است [۱۵]. کپسول‌دار کردن در ابعاد نانو به دو روش شیمیایی و فیزیکی دسته‌بندی می‌شود [۱۶]. شکل ۱ روش‌های کپسول‌دار کردن مواد تغییر فاز را نشان می‌دهد. در همین راستا، Nikpourian و همکاران [۱۸] برای کنترل توزیع اندازه ذرات نانوکپسول‌ها، نانوکپسول‌سازی موم پارافین با پلی‌یورتان را با پلیمر شدن بین‌سطحی انجام دادند. بدین منظور ابتدا نانوذرات کروی و موم پارافینی جامد را به روش ته‌نشینی با گرادیان دما در مجاورت امولسیون‌کننده تهیه کردند. سپس، نانوذرات به‌دست‌آمده

با پوسته پلی‌یورتانی کپسول‌دار شدند. نتایج این پژوهش نشان داد، بازده ذخیره انرژی گرمایی نانوکپسول‌ها بیش از ۸۰٪ است. بدین معنا که نانوکپسول‌ها به‌مقدار ۸۰٪ گرمای نهان ذوب پارافین خالص، جذب انرژی گرمایی دارند. افزون بر این، آزمایش‌های چرخه گرمایی، نشان‌دهنده مقاومت گرمایی زیاد سامانه هسته-پوسته حتی پس از ۱۰۰ چرخه گرمایش/سرمایش بوده و قابلیت بسیار خوبی برای ذخیره‌سازی انرژی گرمایی و عملکرد آزادسازی گرمای سامانه دارد. Emran Hossein و همکاران [۱۹] نانوکپسول‌دار کردن با اولئیک اسید به‌عنوان ماده تغییر فاز و پوسته رزین اوره-فرمالدهید دارای نانوذرات Ag_2O را از پلیمر شدن درجا با مواد سطح‌فعال مختلف سنتز کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، سنتز مواد پوسته به‌کمک ماده سطح‌فعال کاتیونی قابلیت کپسول‌سازی مطلوبی دارد. همچنین، افزودن نانوذرات Ag_2O به پوسته این قابلیت را بهبود داده است. در کار مشابه دیگری Karaipekli و همکاران [۲۰] نانوکپسول با هسته نرمال دکان و پوسته کوپلیمر استیرن-متاکریلیک اسید (St-co-MAA) را با روش پلیمر شدن ریزامولسیون تولید کردند. Zhang و همکاران [۲۱] نانوکپسول با هسته نرمال اکتادکان در پوسته پلی پنتافلوئورواستیرن را با پلیمر شدن تعلیقی تولید کردند. بررسی گرماوزن‌سنجی این سامانه‌ها نشان داد، دمای اولیه کاهش وزن برای نانوکپسول حاصل در مقایسه با هسته خالص افزایش یافت که این افزایش، پایداری و خواص گرمایی بسیار خوب نانوکپسول‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. Shi و همکاران [۲۲] با روش پلیمر شدن بین‌سطحی موفق به ساخت نانوکپسول‌های پارافین با پوسته پلی‌متیل متاکریلات شدند. در این پژوهش بیشترین بازده کپسول‌سازی حدود ۵۰٪ بوده است. آنتالپی ذوب و بلورش به‌ترتیب $64/93$ و $66/45$ J/g گزارش شدند. در نانوکپسول‌های تهیه‌شده با این روش ساده، اختلاف کم آنتالپی ذوب و بلورش نشان‌دهنده پایداری مطلوب سامانه است. Yuan و همکاران [۲۳] نانوکپسول‌های استتاریک اسید-سیلیکا را با روش سل-ژل سنتز کردند. در پژوهش آن‌ها، سیلیکا به‌عنوان ماده پوسته و استتاریک اسید به‌عنوان ماده تغییر فاز انتخاب شده و نتایج آن‌ها حاکی از آن است که پس از ۳۰۰۰ چرخه گرمایی، گرمای نهان ذوب نمونه تنها فقط ۳٪ کاهش یافته که این کاهش کارایی، کمتر از اکثر نانوکپسول‌های تهیه‌شده توسط سایر پژوهشگران است. بنابراین، نانوکپسول‌های تهیه‌شده در این پژوهش، ظرفیت ذخیره‌سازی گرمایی و دوام زیادی داشته و چشم‌انداز خوبی برای کاربرد در سامانه‌های ذخیره‌سازی گرمایی خورشیدی دارند. هر یک از روش‌های ساخت نانوکپسول‌ها دارای معایب و مزایایی هستند که در جدول ۱ خلاصه‌ای از آن‌ها آمده است.

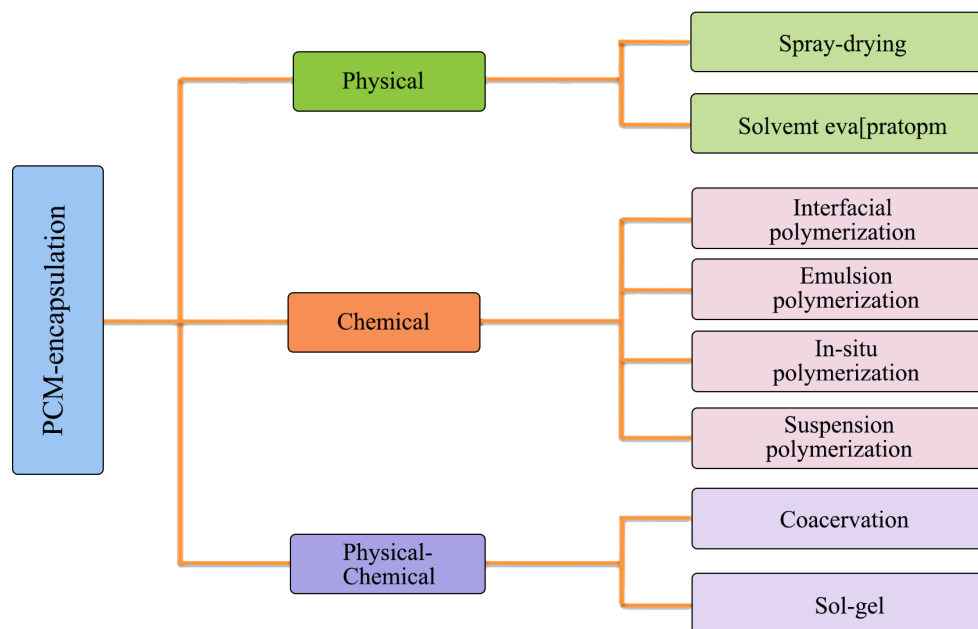
جدول ۱- خلاصه‌ای از مزایا و معایب روش‌های مختلف کپسول‌دار کردن [۲۴].

Table 1. Advantages and disadvantages of different encapsulation methods [24].

Method		Advantages	Disadvantage(s)
Physical	Spray drying	Versatile Large-scale production Easily controlled and scaled-up Low cost	High temperature range Low encapsulation efficiency Presence of uncoated particles Agglomeration of particles Limitation in achieving a very small particle size
Chemical	Solvent evaporation and Interfacial polymerization	Low-cost process Easy to scale-up Versatil Controllable to produce homogeneous morphology Degradability Mechanical resistance Protective atmosphere is not required Low cost	Lab-scale production High wall permeability Difficulty in control
	Emulsion polymerization	Uniform coating Low cost Fast production	Uniform size in only oiled systems Limited for liquid PCMs Multiphases of solution.
	In-situ polymerization	Nano/micro-scale production Uniform morphology and coating Good chemical and thermal stability	High cost and skill
	Suspension polymerization	Controllable Low cost Heat can be controlled during reaction	High-cost equipment Not all monomers are water soluble
Physical and Chemical	Coacervation method	Uniform morphology Low temperature range Efficient control of particle size	Agglomeration of particles Difficulty in control Limited to scale up
	Sol-gel method	Shell with high thermal conductivity	Used only for inorganic shell

هدف از پژوهش پیش‌رو، تهیه و ساخت نانوکپسول ماده تغییر فاز به روش نوین و فیزیکی ته‌نشینی با گرادیان دماست. در این روش، بدون استفاده از سامانه‌های پلیمر شدن پیچیده و پرهزینه، فقط با کنترل پارامتر حل‌پذیری با تغییرات دما در حلال، هسته و پوسته شکل می‌گیرند. در همین راستا، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) به دلیل دمای تغییر فاز تنظیم‌پذیر و متناسب با جرم مولکولی، گرمای نهان زیاد، پایداری شیمیایی و گرمایی عالی، هزینه کم و در عین حال سمیت‌نداشتن و خوردگی، به‌عنوان ماده تغییر فاز در نقش

هسته انتخاب شده و به‌منظور غلبه بر مشکلات ناشی و گسترش دامنه کاربرد، با پلی‌استیرن کپسول‌دار شد [۲۵]. پلی‌استیرن برخلاف خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب، معایبی مانند ضریب رسانندگی گرمایی کم و اشتعال‌پذیری دارد [۳، ۱۴]. بنابراین، استفاده از نانوذرات کربن فعال (AC) در پوسته به دلیل ساختار الکترونی، سطح ویژه زیاد، جاذب قوی گرما و رسانندگی گرمایی زیاد می‌تواند معایب پوسته پلی‌استیرن را برطرف کند [۲۶-۲۸].



شکل ۱- روش‌های کپسول‌دار کردن مواد تغییر فاز [۱۷].

Fig.1. PCM encapsulation methods [17].

تجربی

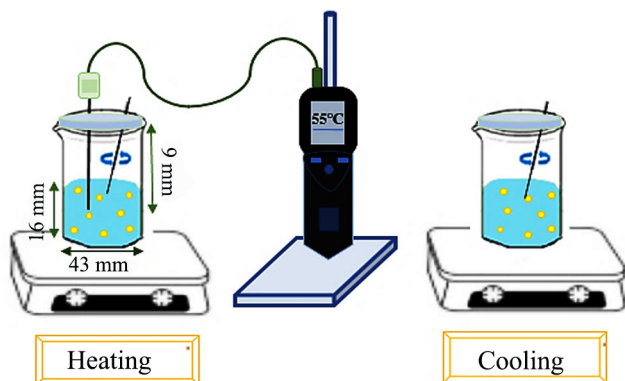
مواد

در این پژوهش، پلی‌اتیلن گلیکول) ۲۰۰۰ به‌عنوان هسته ماده تغییر فاز از شرکت Daejung کشور کره تهیه شد. از حلال تولوئن ساخت شرکت دکتر مجللی (ایران) با کد ۱۰۸-۸۸-۳ و خلوص ۹۹/۵٪ استفاده شد. سدیم دودسیل سولفات، ساخت شرکت Merck آلمان، با کد UN2929، و خلوص بیش از ۹۹٪ به‌عنوان عامل سطح‌فعال استفاده شد. ایزوسیانات با کد XD4609 ساخت سوئیس و کربن فعال با خلوص بیش از ۹۹٪ و بیشترین توزیع اندازه ذره حدود ۷۰ nm از شرکت Roth آلمان تأمین شده است. پلی‌استیرن نیز با کد ۱۵۴۰ از پتروشیمی تبریز تهیه شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز نانوکپسول‌های پلی‌اتیلن گلیکول) با پوسته پلی‌استیرن رسانای گرما
به‌منظور ساخت نانوکپسول نانوذرات کروی PEG با پوسته پلی‌استیرن رسانا شده با کربن فعال، ابتدا ۰/۲۵ g پلی‌استیرن به‌عنوان پوسته نانوکپسول، در ۴۰ mL تولوئن با دمای ۸۰°C به‌کمک همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ rpm حل شد. سپس، ۰/۲۵ g از PEG و ۰/۱ g از SDS به‌عنوان امولسیون‌کننده به محلول حاصل اضافه شده و ترکیب به‌دست‌آمده به‌مدت ۱ h در دمای ۸۰°C و با سرعت ۸۰۰ rpm

تحت اختلاط قرار گرفت. در ادامه به‌منظور افزایش رسانندگی گرمایی نانوکپسول‌ها، ۰/۰۲ g کربن فعال و برای پخش بهتر آن ۰/۰۳ g ایزوسیانات به محلول مدنظر اضافه شده و ترکیب حاصل به‌مدت ۱ h در دمای ۸۰°C، به‌کمک همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰۰ rpm هم‌زده شد. در ادامه محلول به‌دست‌آمده به‌مدت ۱ h برای اختلاط تحت همزن مکانیکی با سرعت ۱۰۰۰ rpm قرار گرفت تا دمای نمونه به دمای محیط برسد. برای از بین‌بردن کلوخه‌های احتمالی نانوذرات کربن ایجاد شده در محلول مدنظر، نمونه دو مرتبه و هر مرتبه به‌مدت ۱۰ min، در معرض فراصوت‌دهی با توان ۴۰۰ W قرار گرفت. برای ایجاد هسته‌های PEG و تشکیل پوسته PS با سازوکار جدایی فاز در دماهای مختلف، ظرف محلول مدنظر به‌طور کامل آب‌بندی شده و به‌مدت ۳۰ min در حمام آب و یخ با دمای ۵°C قرار گرفته و هم‌زمان تحت اختلاط با همزن مکانیکی با سرعت ۱۲۰۰ rpm قرار گرفت. سپس، همزن مکانیکی خاموش شد و به‌منظور جداسازی نانوکپسول‌ها، نمونه به‌مدت ۱ h در حالت سکون درون حمام آب و یخ قرار گرفت تا نانوکپسول‌های سنتز شده ته‌نشین شوند. شکل ۲ فرایند تشکیل نانوکپسول PEG@PS@AC با روش ته‌نشینی با گرایان دما را نشان می‌دهد. نانوکپسول تشکیل شده طبق سازوکار شکل ۳، پس از جدا کردن تولوئن اضافی از روی رسوب به‌کمک سرنگ و سه مرتبه شست‌وشو با آب مقطر و خشک کردن جمع‌آوری شد.



شکل ۳- آزمون کارایی گرمایی.

Fig.3. Thermal efficiency test.

تابش با پرتو الکترونی قرار گرفته و تصاویری با بزرگ‌نمایی‌های مختلف ثبت شدند.

پراکندگی نور دیتامیکی

از دستگاه پراکندگی نور دیتامیکی (DLS) مدل SZ-100 ساخت شرکت Horiba ژاپن، به منظور تعیین اندازه ذرات کربن فعال و نانوکپسول‌ها و نیز توزیع آن‌ها در محلول استفاده شد. در این آزمون پس از برهم‌کنش نور لیزر با ذره، پراکندگی و تغییرات شدت نور برحسب حرکت‌های براونی ذرات، ارزیابی شده، سپس براساس آن توزیع ابعاد ذرات محاسبه شد.

آزمون‌ها

همزن یکنواخت‌کننده فراصوتی

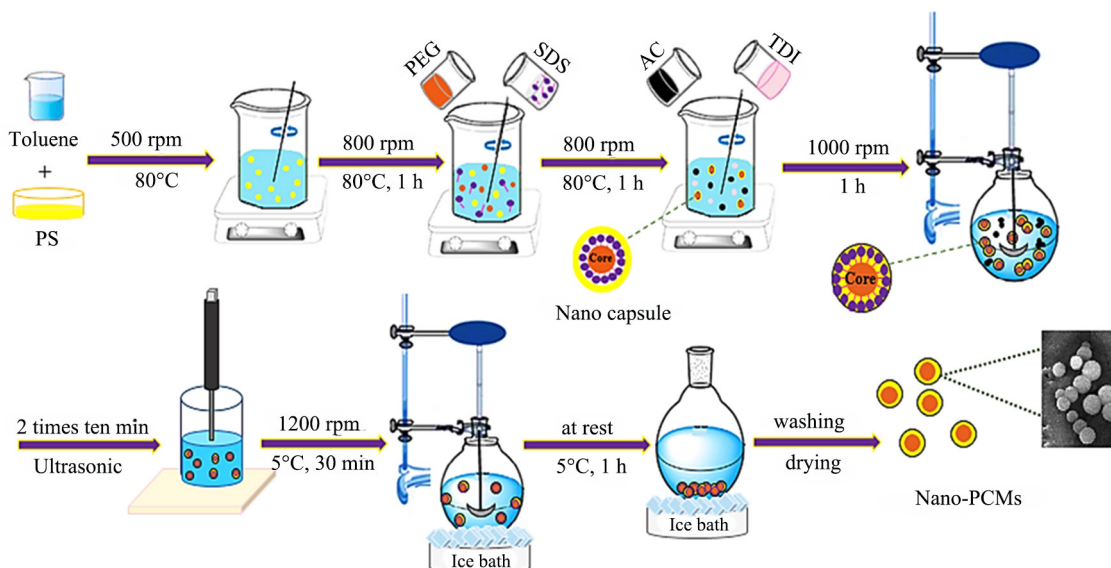
همزن یکنواخت‌کننده فراصوتی (Ultrasonic) مدل Ultra IKA ساخت شرکت Nano-Flex به منظور پخش نانوذرات کربن فعال و از بین رفتن کلوخه‌های ایجاد شده درون محلول استفاده شد. این دستگاه با ایجاد امواج شدید فشاری در محیط مایع، سبب پراکنش ذرات در محلول می‌شود.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Frontier ساخت شرکت PerkinElmer آمریکا برای بررسی تغییرات پیوندهای شیمیایی طی فرایند نانوکپسول‌دار کردن پلی‌اتیلن گلیکول با پوسته پلی‌استیرن و کربن فعال استفاده شد. بدین منظور، نمونه‌های تهیه شده به شکل پودر، ابتدا با KBr مخلوط شده سپس با پرس دستی به شکل قرص تهیه شدند.

میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی

میکروسکوپ الکترونی پوششی نشر میدانی (FE-SEM) مدل MIRA//LMU ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک، برای بررسی ویژگی‌های سطحی و شکل‌شناسی نانوکپسول مدنظر به کار گرفته شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها درون محفظه لایه‌نشانی با طلا، پوشش‌دهی شدند. سپس، نمونه‌ها درون محفظه دستگاه و در معرض



شکل ۲- تشکیل نانوکپسول PEG@PS@AC به روش ته‌نشینی با گرادیان دما.

Fig. 2. PEG@PS@AC nanocapsule formation method through sedimentation with temperature gradient.

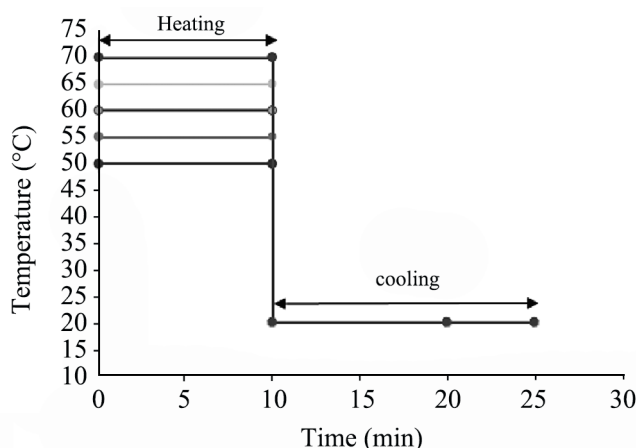
نتایج و بحث

شناسایی ساختار شیمیایی

ساختار شیمیایی پلی‌استیرن، پلی‌اتیلن گلیکول (خالص، کربن فعال و پلی‌اتیلن گلیکول) کپسول‌دار شده با پلی‌استیرن و کربن فعال به روش ته‌نشینی با گرادیان دما، به کمک طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه بررسی شدند. شکل ۵ نتایج این آزمون را نشان می‌دهد. با بررسی طیف پلی‌اتیلن گلیکول (۲۰۰۰، پیک‌های ۲۸۸۸ و ۲۹۶۳، ۳۳۶۲، ۱۴۶۷ و ۱۳۶۰، ۱۲۸۰ و ۱۲۴۲ و 1114 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی CH_2 ، O-H ، چرخش پیوند C-O ، ارتعاش خمشی O-H و ارتعاش کششی C-O مربوط هستند [۲۷]. از طرفی، وجود پیک‌های شاخص پلی‌استیرن، شامل پیک‌های جذبی در عددهای موجی ۳۰۲۶، ۳۰۶۷، ۷۵۵ و 698 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی C-H و ارتعاش خمشی C-H مربوط است و پیک‌های جذبی در ۱۵۹۸، ۱۴۹۳ و 1450 cm^{-1} با ارتعاش کششی پیوند دوگانه اشباع‌نشده ساختار بنزن مطابقت دارد [۲۹]. همچنین در کربن فعال عددهای موجی ۶۰۰، ۳۶۰۰ و 1500 cm^{-1} به ترتیب به گروه‌های C-OH ، O-H و C=C مربوط هستند [۳۰]. از مقایسه پیک‌های اعداد جذبی در این طیف‌ها، می‌توان وجود پیک‌های مشخصه را در طیف دارای نانوکپسول مشاهده کرد، که این نشانگر وجود هم‌زمان مواد تغییر فاز، پوسته و کربن فعال است. برای بررسی شکل‌شناسی و هندسه نانوکپسول‌ها در بخش آتی تصاویر میکروسکوپی ارزیابی می‌شوند.

بررسی شکل‌شناسی

شکل‌شناسی نانوکپسول‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل



شکل ۴- چرخه اعمال گرمایش و سرمایش به سامانه.

Fig. 4. The cycle of applying heating and cooling to the system.

گرماسنجی پویشی تفاضلی

برای بررسی خواص گرمایی، شامل دمای تغییر فاز و آنتالپی تغییر فاز ماده PEG خالص و مقایسه آن با نانوکپسول PEG با پوسته PS در مجاورت کربن فعال در پوسته، از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی با دستگاه NETZSCH DSC 200F در محیط هوا استفاده شد. بدین منظور، ۷ g از نمونه‌های تهیه‌شده، درون ظرف ویژه نگهدارنده نمونه قرار گرفته و آزمون DSC از دمای ۰ تا 100°C به صورت رفت و برگشت و با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد.

تجزیه گرمایزن‌سنجی

مقاومت گرمایی، مقدار پسماند و مراحل کاهش وزن نمونه‌ها با گرمایزن‌سنج (TGA)، مدل Q600 ساخت شرکت TA آمریکا انجام شد. بدین منظور مقداری از نمونه در این آزمون در محدوده دمایی 25°C تا 800°C با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در جو هوا قرار گرفت.

آزمون کارایی گرمایی در سیال انتقال گرما

در پژوهش حاضر، به منظور بررسی کارایی گرمایی سامانه تغییر فاز به عنوان سیال انتقال گرما، ابتدا ۰/۲ g از نانوکپسول‌های مدنظر درون بشر ۵۰ mL دارای ۲۰ mL آب مقطر، به کمک همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ rpm و به مدت ۵ min به طور کامل پخش شد (۱٪ وزنی نانوکپسول در آب). در ادامه اجازه داده شد، سیال نمونه از دمای محیط تا دمای مدنظر به مدت ۱۰ min تحت این سامانه گرمایشی قرار گیرد. سپس سیال تحت همزن مغناطیسی دیگری با سرعت ۴۰۰ rpm و در دمای محیط قرار گرفته و به مدت ۱۵ min تحت این سامانه سرمایش یافت. هم‌زمان هر ۱۰ ثانیه تغییرات دما با گذشت زمان با حسگر دما (thermocouple) داخل بشر دارای سیال انتقال گرما، برای هر دو سامانه گرمایش و سرمایش ثبت شد. بدین ترتیب، تغییر در رفتار گرمایی بشر شامل آب مقطر، با نانوکپسول‌های مواد تغییر فاز (به عنوان سیال انتقال گرما) و بدون آن بررسی شد. شکل ۳ نمایی از این آزمون را نشان می‌دهد. چرخه اعمال گرمایش و سرمایش به سامانه نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل، در هر چرخه نمونه در دمای ثابت ۷۰، ۶۵، ۶۰، ۵۵، ۵۰ و 70°C به مدت ۱۰ min مطابق محور عمودی شکل ۴ قرار می‌گیرد. خطوط افقی نشان‌دهنده دمای صفحه داغ در زمان ۱۰ min گرمایش در نمودار عمودی است. پس از طی زمان گرمایش، ظرف نمونه بلافاصله در محیط با دمای حدود 20°C تحت سرمایش قرار می‌گیرد.

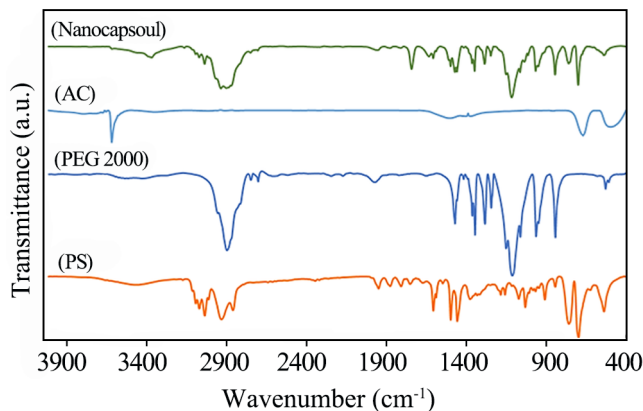
را نشان می‌دهد. براساس این نمودار اندازه ذرات کپسول‌ها از ۱۰۰ nm تا ۱۰۰۰ nm هستند. البته بیشینه فراوانی اندازه قطر ذرات در ۲۵۰ nm است. با در نظر گرفتن بیشینه توزیع اندازه ذرات و میانگین اندازه هسته حدود ۹۰ nm، در این محدوده ضخامت پوسته حدود ۸۰ nm است. بنابراین قطر هسته و نیز ضخامت پوسته کمتر از ۱۰۰ nm است.

سازوکار تشکیل هسته-پوسته

در این پژوهش، به منظور تهیه ساختار هسته-پوسته از اختلاف پارامتر حل‌پذیری مواد پلی‌استیرن (PS)، PEG و تولوئن در دماهای ۵، ۲۵ و ۸۰°C استفاده شد. طبق جدول ۲ پارامتر حل‌پذیری تولوئن و پلی‌استیرن در دمای ۲۵°C بسیار به هم نزدیک است و در این دما پلی‌استیرن به طور کامل در تولوئن حل می‌شود. پارامتر حل‌پذیری PEG در این دما ۱۰ بوده و اختلاف زیادی نسبت به پارامتر حل‌پذیری سایر اجزای محلول دارد. به همین دلیل در این دما PEG در سامانه حل نمی‌شود. با افزایش دما به ۸۰°C، ذرات PEG نیز به طور کامل در تولوئن حل می‌شود و محلول همگنی از این سه ماده به دست می‌آید. در ادامه، با سرد کردن محلول حاصل و رسیدن دما به ۲۵°C، به دلیل اختلاف پارامتر ایجاد شده، ذرات PEG در ابعاد نانو از محلول جدا می‌شوند و هسته‌گذاری اولیه شکل می‌گیرد. به منظور پوشش دادن این نانوذرات با PS، دما به ۵°C کاهش می‌یابد تا با ایجاد اختلاف در پارامتر حل‌پذیری بین PS و تولوئن، ذرات پلی‌استیرن نیز جدا شوند و بتوانند نانوذرات PEG را پوشش دهد. شکل ۷ سازوکار تشکیل هسته-پوسته را نشان می‌دهد. با فرض اینکه در دمای ۵°C تمام اجزای حل شده در تولوئن به دلیل اختلاف زیاد در پارامتر حل‌پذیری جدا شوند و اجزای باقی مانده با سه مرتبه شست‌وشو با آب مقطر از سامانه حذف شوند، درصد اجزا نانوکپسول به شرح جدول ۳ محاسبه شد.

خواص گرمایی نمونه‌ها

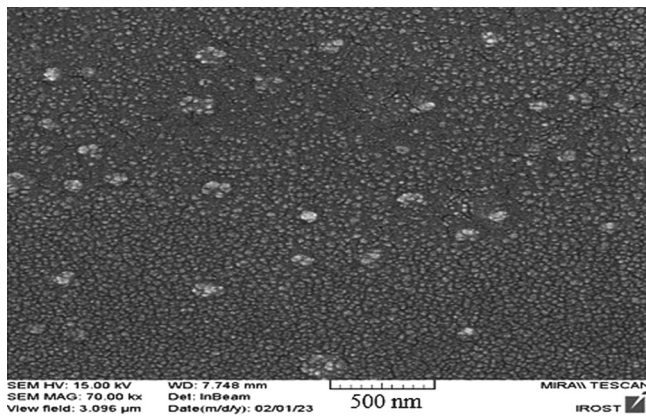
برای اندازه‌گیری و بررسی خواص گرمایی نانوکپسول‌های سنتز شده، از آزمون گرماسنجی تفاضلی پویشی (DSC) و تجزیه گرموزن‌سنجی (TGA) استفاده شد. خواص گرمایی حاصل از این آزمون در شکل ۸ و جدول ۴ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد، در چرخه گرمایش، در PEG خالص پیک ذوب تقریباً در محدوده ۷۰°C است، در حالی که در نمونه نانوکپسول به ۶۰°C درجه کاهش یافته است. دلیل این پدیده را به وجود نانوذرات کربن فعال در پوسته و رسانندگی گرمایی زیاد آن می‌توان نسبت داد. در واقع، وجود این نانوذرات در پوسته موجب سرعت‌دهی در انتقال گرما شده و انرژی در زمان کمتری در



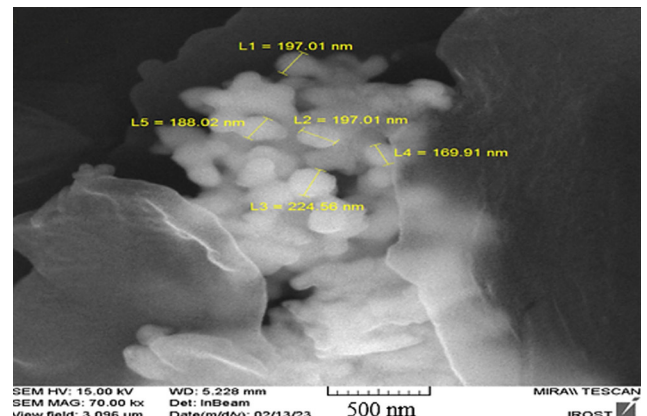
شکل ۵- ساختار شیمیایی پلی‌استیرن، پلی(اتیلن گلیکول) خالص، کربن فعال و پلی(اتیلن گلیکول) کپسول‌دار شده با پلی‌استیرن و کربن فعال به روش ته‌نشینی با گرادیان دما.

Fig. 5. Chemical structure of polystyrene, pure poly(ethylene glycol), activated carbon and poly(ethylene glycol) encapsulated with polystyrene and activated carbon by sedimentation with temperature gradient.

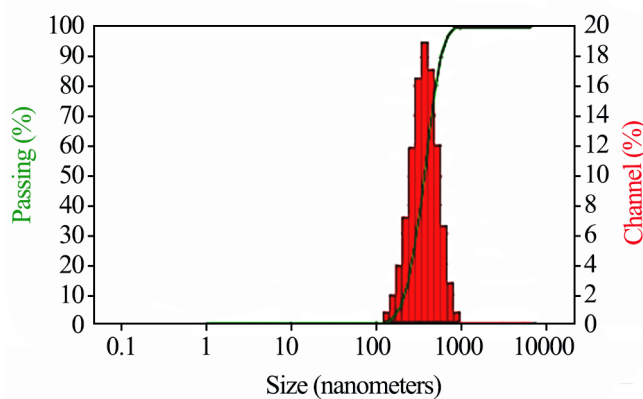
میدانی (FE-SEM) بررسی شد. شکل ۶ (a) نانوذرات PEG ساخته شده به روش ته‌نشینی با گرادیان دما را نشان می‌دهد. در این روش، PEG در تولوئن ۸۰°C کاملاً به صورت مولکولی حل می‌شود. زمانی که سامانه به طور ناگهانی تا دمای ۲۵°C سرد شود، به دلیل اختلاف پارامتر حل‌پذیری PEG با تولوئن سرد، جدایی فاز اتفاق می‌افتد. در اثر این جدایی فاز نانوذرات PEG با توزیع اندازه یکنواخت تشکیل می‌شود. شکل ۶ (b) به نانوکپسول‌های پلی(اتیلن گلیکول) با پوسته پلی‌استیرن و کربن فعال مربوط است. طبق تصاویر نانوذرات PEG که در دمای محیط تشکیل شدند، با کاهش دما تا ۵°C به خوبی با PS و کربن فعال پوشش یافتند. این ساختار برای جلوگیری از نشست PEG طی فرایند انتقال فاز مؤثر است و وجود کربن فعال در پوسته می‌تواند به طور مؤثر رسانندگی گرمایی کم پلی‌استیرن را بهبود بخشد. همان‌طور که دیده می‌شود، تمام نانوکپسول‌ها کروی، با اندازه تقریباً یکنواخت هستند. در ادامه، برای بررسی توزیع اندازه نانوکپسول‌ها از نتایج نمودار DLS استفاده شد که با توجه به شکل ۶ (c)، بیشترین فراوانی توزیع اندازه نانوذرات در ۲۵۰ nm است. شکل ۶ (d) نتایج DLS برای بررسی توزیع اندازه ذرات کربن فعال است. طبق این نمودار بیشترین فراوانی توزیع ذرات در محدوده ۱۰۰ nm بوده در صورتی که توزیع فراوانی در محدوده ۷۰ nm تا ۳۰۰ nm است. شکل ۶ (a) هسته‌های اولیه PEG را پیش پوشش دهی با PS نشان می‌دهد. اندازه این هسته‌ها بین ۷۰ nm تا ۱۲۰ nm است. از طرفی شکل ۶ (c) توزیع اندازه نانوکپسول‌های نهایی



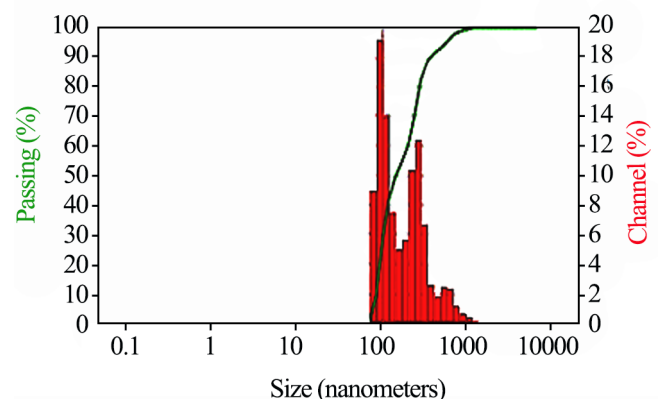
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۶- تصاویر FE-SEM برای: (a) نانوذرات PEG و (b) مربوط به نانوکپسول‌های پلی‌اتیلن گلیکول) با پوسته پلی‌استیرن و کربن فعال (c) بررسی توزیع اندازه نانوکپسول‌ها با استفاده از نمودار DLS و (d) توزیع اندازه ذرات کربن فعال.

Fig. 6. FE-SEM images for (a) PEG nanoparticles and (b) polyethylene glycol nanocapsules with polystyrene shell and activated carbon, (c) examining the size distribution of nanocapsules using DLS diagram, and (d) Size distribution of activated carbon particles.

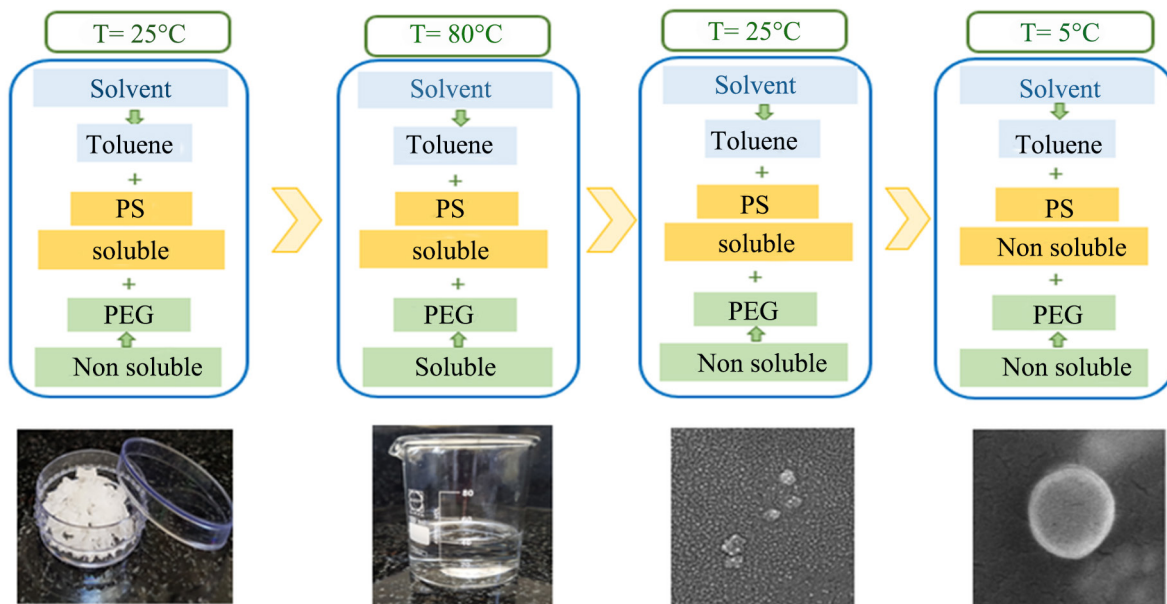
۴۱/۱°C بوده، در حالی که در نمونه نانوکپسول به ۳۳/۰۹°C رسیده است. این بدان معناست که در نمونه نانوکپسول دمای بلورینگی با حدود ۸°C تأخیر همراه است. به نظر می‌رسد، با کپسول‌دار کردن مواد تغییر فاز حرکت زنجیرهای پلیمری با محدودیت مواجه شده و احتمالاً ایجاد ساختار منظم و فشرده به منظور بلورینگی زمان‌بر است و نیز با تأخیر دمایی رخ دهد. از طرفی سطح زیر منحنی در بخش ذوب، نشان‌دهنده آنتالپی تغییر فاز بوده که مشاهده می‌شود، در نمونه نانوکپسول مساحت زیر منحنی تقریباً نصف مساحت PEG خالص است. تفاوت ایجاد شده در مساحت زیر نمودارها احتمالاً به دو دلیل است: (۱) به دلیل کاهش جرم ماده تغییر فاز به همراه پوسته در نمونه نانوکپسول در مقایسه با PEG خالص و (۲) محدود شدن و کاهش بلورینگی PEG در نانوکپسول. همین موضوع درباره آنتالپی ذوب

اختیار مواد تغییر فاز قرار می‌گیرد. بدین ترتیب دمای ذوب نمونه کاهش پیدا می‌کند. این موضوع بر دمای شروع ذوب نیز اثرگذار است. در چرخه سرمایش، شروع بلورینگی PEG خالص حدود

جدول ۲- پارامتر حل‌پذیری مواد در دماهای مختلف [۳۱].

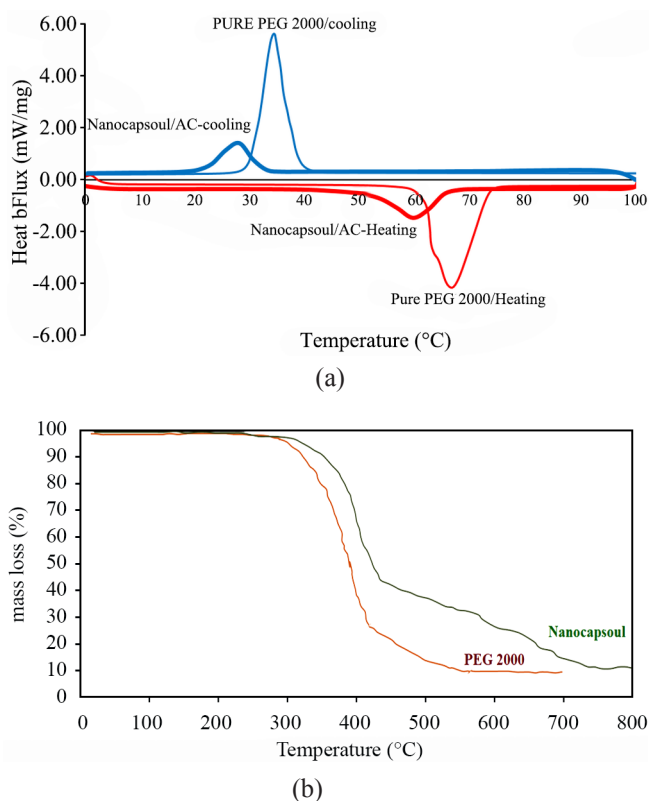
Table 2. Solubility parameter of materials at different temperatures [31].

Solubility parameter ($J^{1/2} m^{-3/2}$)	Temperatures (°)		
	25	80	5
Toluene	18.30	20.30	17.20
PS	17.90	18-19	12.10
PEG 2000	9.5-10	19.4±0.4	9.00



شکل ۷- سازوکار تشکیل ساختار هسته-پوسته در فرایند ته‌نشینی با گرادیان دما.

Fig. 7. Mechanism of core/shell structure formation in process of sedimentation with temperature gradient.



شکل ۸- نتایج آزمون DSC (a) و TGA (b) برای نمونه PEG خالص و PEG نانوکپسول‌دار شده.

Fig. 8. (a) DSC and (b) TGA test results for pure PEG and nano-encapsulated PEG samples.

نیز مطرح است. بنابراین، با بهنجار کردن آنتالپی ذوب و بلورش نانوکپسول نسبت به کسر وزنی هسته این پارامترها به ترتیب ۱۵۰/۵۲ و ۱۲۲/۲۸ J/g ماده تغییر فاز به دست می‌آید. از مقایسه اختلاف پیک دمای ذوب و انجماد، برای دو نمونه خالص و نانوکپسول مدنظر مشاهده می‌شود، اختلاف دمای بین این دو، در هر دو نمونه حدود ۳۲°C است. این موضوع نشان‌دهنده آن است که نانوکپسول‌دار کردن اثری بر پدیده ابرسرد نداشته است. دلیل ثابت ماندن ابرسرد ممکن است، وجود کامل نانوذرات کربن در پوسته باشد.

در شکل ۸ (b) نمودار تجزیه گرمایزن سنجی PEG2000 و نانوکپسول سنتزی نشان داده شده است. پایداری گرمایی PEG2000 و نانوکپسول در لحظه شروع کاهش وزن و تخریب گرمایی به ترتیب معادل ۲۸۵ و ۳۱۰°C است. در نمودار کاهش وزن نانوکپسول از دمای حدود ۴۳۰°C شیب کاهش وزن نسبت به PEG خالص کاهش پیدا کرده است. این کاهش شیب به دلیل افزایش مقاومت و پایداری گرمایی ناشی وجود پلی‌استیرن است. اثر وجود پلی‌استیرن در

جدول ۳- درصد اجزای نانوکپسول.

Table 3. Percentage of implementation of nanocapsules.

Component	Amount (wt%)	
Core	48.1	
Shell	51.8	AC: 7 PS: 93

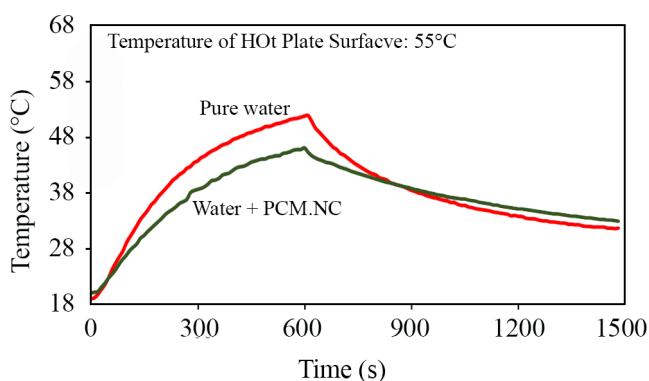
جدول ۴- نتایج آزمون DSC.

Table 4. The results of the DSC test

Sample	Melting					Crystallization					Super cooling (°C)
	T _{mp} (°C)	T _{mi} (°C)	T _{me} (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _{m,normal} (J/g)	T _{cp} (°C)	T _{ci} (°C)	T _{ce} (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _{c,normal} (J/g)	
PEG2000	66.93	58.40	76/24	181.14	181.14	34.67	41.1	27.75	159.56	159.6	31.93
PEG-PS-AC	59.63	48.11	68.06	72.40	150.52	28.08	33.09	19.55	58.82	122.28	31.55

می‌دهد. بنابراین، به دلیل طولانی بودن این روند، نمودار دمایی نمونه دارای نانوکپسول بیش از نمونه شاهد قرار گرفته و در روند کاهش دما نیز تأخیر وجود دارد.

در پژوهش Tumuluri و همکاران [۳۲] در سنتز و ارزیابی سیال انتقال گرما، کارایی بر اساس ضریب انتقال گرما ارزیابی شده است. در نتایج این پژوهش کارایی جذب انرژی گرمایی سامانه ۲۱٪ تا ۳۴٪ بیشتر از آب گزارش شده و تغییرات کارایی با مقدار بارگذاری نانولوله‌های کربن کنترل شده است. مشتاق و همکاران [۳۳] گزارش کردند، با افزودن ۵٪ وزنی سامانه میکروکپسول تغییر فاز به آب، ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب انتقال گرما جابه‌جایی به ترتیب حدود ۵۰٪ و ۲۴٪ افزایش داشته است. مقایسه کار پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد، سامانه مطالعه شده می‌تواند گزینه مناسبی برای سنتز سیال انتقال گرما باشد. باید در نظر گرفت، با افزایش درصد وزنی نانوکپسول در سیال می‌توان مقدار جذب انرژی گرمایی را افزایش داد و کنترل کرد.



شکل ۹- نتیجه تاریخچه دما-زمان حاصل از آب مقطر و آب مقطر دارای نانوکپسول.

Fig. 9. The result of temperature-time history obtained from distilled water and distilled water containing nanocapsules.

نانوکپسول از دمای ۴۳۵ تا ۷۰۰°C با افزایش مقاومت گرمایی سامانه نانوکپسول مشاهده می‌شود. بازده زغال نمونه نانوکپسول اندکی بیشتر از PEG خالص است که می‌تواند به وجود کربن در پوسته ارتباط داشته باشد. با توجه به اینکه در جو هوا کربن نیز با سرعتی کمتر از پلیمر تخریب می‌شود، از بازده زغال نمی‌توان درصد دقیق کربن در پوسته را ارزیابی کرد. با توجه به کاهش آنتالپی ذوب نانوکپسول نسبت به PEG خالص، بازده کپسول‌دار کردن به صورت درصد نسبت آنتالپی ذوب نانوکپسول به PEG خالص حدود ۴۰٪ محاسبه می‌شود. با همین منطق بازده بلورینگی معادل نیز حدود ۳۷٪ است. از طرفی با در نظر گرفتن مقادیر بهنجار شده آنتالپی ذوب و بلورش نسبت به کسر وزنی ماده تغییر فاز، بازده کپسول‌دار کردن حدود ۸۳٪ محاسبه می‌شود. با همین منطق بازده بلورینگی معادل نیز حدود ۷۷٪ است.

کارایی گرمایی سیال انتقال گرما

به منظور بررسی کارایی گرمایی سامانه تغییر فاز ساخته شده به عنوان سیال انتقال گرما، آزمون کارایی (تاریخچه دما-زمان) برای نمونه شاهد (آب مقطر) و آب مقطر دارای نانوکپسول PEG-PS-AC (به عنوان سیال انتقال گرما) در دماهای ۵۰، ۵۵، ۶۰، ۶۵ و ۷۰°C در شرایط مشابه انجام شد. بررسی اولیه نتایج نشان داد، کارایی این سیال در دمای ۵۵°C بیشتر از سایر دماها بود. بنابراین، در شکل ۹ نتایج این آزمون در دمای ۵۵°C نشان داده شده است. در نمودار تاریخچه گرمایی سیال انتقال گرما شیب نمودار از لحظه اول کمتر از نمونه آب شاهد است. دلیل این کاهش شیب را به ذخیره انرژی گرمایی درون نانوکپسول‌ها و نیز تغییر فاز PEG در محدوده دمایی حدود ۴۵-۵۵°C (دمای ذوب پلی‌اتیلن گلیکول ۲۰۰۰) موجود در نانوکپسول‌ها از حالت جامد به مایع می‌توان نسبت داد. از طرفی مساحت بین این دو نمودار نشانگر مقدار گرمای ذخیره شده در سیال انتقال گرما نسبت به آب شاهد است. در شکل ۹ مقدار جذب گرما در چرخه گرمایش سیال انتقال گرما حدود ۱۷٪ بیشتر از آب خالص است. همچنین، در بخش سرمایش، نانوکپسول تمام انرژی ذخیره شده را به محیط پس

نتیجه‌گیری

انتقال گرما با ۱٪ نانوکپسول در آب برای دمای کاربری 55°C مقدار انرژی جذب‌شده را ۱۷٪ بیشتر از آب خالص نشان داد. همچنین نتایج نشان داد، استفاده از روش ته‌نشینی با گرادیان دما موجب کنترل بهتر اندازه نانوکپسول‌ها شده و به دلیل سادگی فرایند و هزینه‌های کم، برای کاربردهای عمومی و صنعتی روش مناسبی است.

قدردانی

از دانشگاه تربیت مدرس و گروه مهندسی پلیمر برای حمایت از این پژوهش قدردانی و تشکر می‌شود.

علائم اختصاری

AC Activated carbon

DLS Dynamic light scattering

DSC Differential scanning calorimetry

FE-SEM Field emission scanning electron microscopy

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy

در پژوهش حاضر، با استفاده از کنترل حل‌پذیری اجزا با تغییرات دما، نانوکپسول ماده تغییر فاز با هسته PEG و پوسته پلی‌استیرن رسانای گرم‌شده به‌کمک کربن فعال با موفقیت سنتز شد. در این روش، برخلاف پیچیدگی‌های فرایندهای پلیمر شدن، تنها با کنترل هسته‌گذاری و ته‌نشینی هر یک از اجزا در دماهای مختلف و کنترل توالی جدایی فاز هسته و پوسته، ساختار نانوکپسول با قطر کمتر از ۲۵۰ nm به‌دست آمد. همچنین، نتایج آزمون کارایی گرمایی سیال

PCM Phase change material

PEG Poly(ethylene glycol)

PS Polystyrene

TGA Thermogravimetric analysis

مراجع

- Z., Zhu S., Zhao X., Huang L., and Zou D., Preparation and Thermal Performance of a Novel Alloy Microencapsulated Phase Change Material (MEPCM)/Ceramic Composite, *Int. J. Therm. Sci.*, **176**, 107478, 2022.
- Kalapala L. and Devanuri J.K., Influence of Operational and Design Parameters on the Performance of a PCM Based Heat Exchanger for Thermal Energy Storage—A Review, *J. Energy Storage*, **20**, 497-519, 2018.
- Xu B., Wei Z., Hong X., Zhou Y., Gan S., and Shen M., 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. Energy Storage*, **43**, 103251, 2021.
- Sari A., Saleh T.A., Hekimoğlu G., Tyagi V.V., and Sharma R.K., Microencapsulated Heptadecane with Calcium Carbonate as Thermal Conductivity-Enhanced Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *J. Molecul. Liquids*, **328**, 115508, 2021.
- Mo S., Zhang G., Li Y., Chen J., Jia L., Wang Z., and Chen Y., Copper-Coated Phase Change Nanocapsules with Improved Thermal Properties Synthesized by a Green Method, *Mater. Sci. Eng., B*, **296**, 116659, 2023.
- Kazemi A., Naseri I., and Bahramian A.R., Thermal Protection Performance of Carbon Aerogels Filled with Magnesium Chloride Hexahydrate as a Phase Change Material, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 525-535, 2014.
- Norooz Kermanshahi P. and Soares G.M.B., Production, Characterization and Application of Nano-Phase Change Materials: A Review, *Iran. J. Text. Nano-bio Modification*, **1**, 9-22, 2022.
- Chen S., Liu H., and Wang X., Pomegranate-Like Phase-Change Microcapsules Based on Multichambered TiO_2 Shell Engulfing Multiple n-Docosane Cores for Enhancing Heat Transfer and Leakage Prevention, *J. Energy Storage*, **51**, 104406, 2022.
- Kwon H.J., Cheong I.W., and Kim J.H., Preparation of n-Octadecane Nanocapsules by Using Interfacial Redox Initiation in Miniemulsion Polymerization, *Macromole. Res.*, **18**, 923-926, 2010.
- Jamshidi H. and Mahdavian A.R., Rol of Polymers in Developing Phase Change Materials for Energy Storage: A Review on Encapsulation Methods and Their Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 179-212, 2020.

11. Huang Y., Stonehouse A., and Abeykoon C., Encapsulation Methods for Phase Change Materials—A Critical Review, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **200**, 123458, 2023.
12. Latibari S.T., Mehrali M., Mehrali M., Afifi A.B.M., Mahlia T.M.I., Akhiani A.R., and Metselaar H.S.C., Facile Synthesis and Thermal Performances of Stearic Acid/Titania Core/Shell Nanocapsules by Sol–Gel Method, *Energy*, **85**, 635-644, 2015.
13. Ji W., Cheng, X., Chen, S., Wang, X., & Li, Y., Self-assembly fabrication of GO/TiO₂@ Paraffin Microcapsules for Enhancement of Thermal Energy Storage, *Powder Technol.*, **385**, 546-556, 2021.
14. Zhu Y., Chi Y., Liang S., Luo X., Chen K., Tian C., and Zhang L., Novel Metal Coated Nanoencapsulated Phase Change Materials with High Thermal Conductivity for Thermal Energy Storage, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **176**, 212-221, 2018.
15. Arshad A., Jabbar M., Yan Y., and Darkwa J., The Micro/Nano-PCMs for Thermal Energy Storage Systems: A State of Art Review, *Int. J. Energy Res.*, **43**, 5572-5620, 2019.
16. Sivanathan A., Dou Q., Wang Y., Li Y., Corker J., Zhou Y., and Fan M., Phase Change Materials for Building Construction: An Overview of Nano-/Micro-Encapsulation, *Nanotechnol. Rev.*, **9**, 896-921, 2020.
17. Alboudour S.A., Haddad Z., Sharaf O.Z., Alazzam A., and Abu-Nada E., Micro/Nano-Encapsulated Phase-change Materials (ePCMs) for Solar Photothermal Absorption and Storage: Fundamentals, Recent Advances, and Future Directions, *Prog. Energy and Combustion Sci.*, **93**, 101037, 2022.
18. Nikpourian H., Bahramian A.R., and Abdollahi M., On the Thermal Performance of a Novel PCM Nanocapsule: The Effect of Core/Shell, *Renew. Energy*, **151**, 322-331, 2020.
19. Hussain S.I. and Kalaiselvam S., Nanoencapsulation of Oleic Acid Phase Change Material with Ag₂O Nanoparticles-Based Urea Formaldehyde Shell for Building Thermal Energy Storage, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **140**, 133-147, 2020.
20. Karaipekli A., Erdoğan T., and Barlak S., The Stability and Thermophysical Properties of a Thermal Fluid Containing Surface-Functionalized Nanoencapsulated PCM, *Thermochimica Acta*, **682**, 178406, 2019.
21. Zhang K., Wang J., Xu L., Xie H., and Guo Z., Preparation and Thermal Characterization of n-Octadecane/Pentafluorostyrene Nanocapsules for Phase-change Energy Storage, *J. Energy Storage*, **35**, 102327, 2021.
22. Shi J., Wu X., Sun R., Ban B., Li J., and Chen J., Nano-Encapsulated Phase Change Materials Prepared by One-step Interfacial Polymerization for Thermal Energy Storage, *Mater. Chem. Phys.*, **231**, 244-251, 2019.
23. Yuan H., Bai H., Zhang X., Zhang J., Zhang Z., and Yang L., Synthesis and Characterization of Stearic Acid/silicon Dioxide Nanoencapsules for Solar Energy Storage, *Solar Energy*, **173**, 42-52, 2018.
24. Ayyaril S.S., Shanableh A., Bhattacharjee S., Rawas-Qalaji M., Cagliani R., and Shabib, A.G., Recent Progress in Micro and Nano-Encapsulation Techniques for Environmental Applications: A Review, *Result. Eng.*, **18**, 101094, 2023.
25. Song S., Qiu F., Zhu W., Guo Y., Zhang Y., Ju Y., and Dong L., Polyethylene Glycol/Halloysite@ Ag Nanocomposite PCM for Thermal Energy Storage: Simultaneously High Latent Heat and Enhanced Thermal Conductivity, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **193**, 237-245, 2019.
26. Li M., Mu B., Effect of Different Dimensional Carbon Materials on the Properties and Application of Phase Change Materials: A Review, *Appl. Energy*, **242**, 695-715, 2019.
27. Haghiri Madadi M., Bahramian A., and Hadizadeh Raeisi H., Improvement in Ablation and Thermal Properties of Ultra-Lightweight Silicone/Cork Composites Insulator Using Novolac Aerogel, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 517-529, 2018.
28. Hajizadeh A., Bahramian A.R., Seifi A., and Naseri I., Effect of Initial Sol Concentration on the Microstructure and Morphology of Carbon Aerogels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **73**, 220-226, 2015.
29. Fang Y., Liu X., Liang X., Liu H., Gao X., and Zhang, Z., Ultrasonic Synthesis and Characterization of Polystyrene/n-Dotriacontane Composite Nanoencapsulated Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Appl. Energy*, **132**, 551-556, 2014.
30. Chafidz A., Astuti W., Augustia, V., Novira, D. T., & Rofiah, N., Removal of methyl violet dye via adsorption using activated carbon prepared from Randu sawdust (Ceiba pentandra), *IOP Conference Series: Earth Environ. Sci.*, **167**, 012013, 2018.
31. Milne I., Ritchie R.O., Karihaloo B.L., *Comprehensive Structural Integrity*, Chapt. 3, Polymer Solubility and Compatibility, Elsevier Science, 1st ed., 2003.
32. Tumuluri K., Alvarado J.L., Taherian H., and Marsh C., Thermal Performance of a Novel Heat Transfer Fluid Containing Multiwalled Carbon Nanotubes and Microencapsulated Phase

- Change Materials, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **54**, 5554-5567, 2011.
33. Moshtagh M., Jamekhorshid A., Azari A., Bazai H., An Experimental Investigation of Convective Heat Transfer of Slurry Phase Change Material in a Tube with Butterfly Tube Inserts, *Amirkabir J. Mech. Eng. (Persian)*, **52**, 1561-1576, 2020.