

镁掺杂 SiO_2 有机-无机杂化材料的制备及热稳定性

杨 靖 王治刚 李 波 李红玑 郭英明 马嘉莹

(西安工程大学城市规划与市政工程学院, 西安 710048)

摘 要 以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镁源, 采用溶胶-凝胶法制备镁掺杂 SiO_2 有机-无机 ($\text{Mg}/\text{M}-\text{SiO}_2$) 杂化材料, 应用 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (FT-IR)、热重-微分热重 (TG-DTG)、扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 等技术对其进行测试表征, 考察镁掺杂对甲基化改性 SiO_2 材料物理化学结构的影响, 研究该样品在 N_2 气氛中的热稳定性。结果表明: 随着焙烧温度的增加, 该杂化材料中的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 吸收峰逐渐减弱。400℃ 焙烧 2h 和焙烧 4h 的样品中 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 吸收峰强度变化不大。所形成的凝胶材料中镁元素以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在, 其在 300℃ 分解为 $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, 经 400℃ 焙烧 4h 后可完全分解为 MgO , 此后保持良好的 MgO 形态。为了保持 $\text{Mg}/\text{M}-\text{SiO}_2$ 材料中 MgO 的形态和疏水性, 适宜的焙烧温度为 400℃ 焙烧 4h。

关键词 溶胶-凝胶法, 镁掺杂, 改性, 热稳定性, 杂化材料

Preparation and thermal stability of magnesium-doped SiO_2 organic-inorganic hybrid material

Yang Jing Wang Zhigang Li Bo Li Hongji Guo Yingming Ma Jiaying

(School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract Magnesium-doped SiO_2 ($\text{Mg}/\text{M}-\text{SiO}_2$) hybrid materials were prepared by sol-gel method using $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the magnesium source. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry-differential thermogravimetry (TG-DTG), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrum (EDS) analysis. The effect of magnesium doping on the physical and chemical structures of SiO_2 materials was discussed. The thermal stability of the sample in N_2 atmosphere was investigated. The results showed that, with the increase of calcination temperature, the absorption peak of $\text{Si}-\text{CH}_3$ in the hybrid material was weakened. The intensity of $\text{Si}-\text{CH}_3$ absorption peak in the samples calcined for 2h and 4h at 400℃ had little change. In the gel material, the magnesium element was present in the form of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, which can be decomposed into $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ at 300℃ and can be completely decomposed into MgO after calcination at 400℃ for 4h, and then a good MgO morphology is maintained. In order to keep the hydrophobicity of $\text{Mg}/\text{M}-\text{SiO}_2$ membranes, the suitable calcination temperature should be 400℃ for 4h.

Key words sol-gel method, magnesium doping, modification, thermal stability, hybrid material

近年来, SiO_2 材料因具有优良的热稳定性、化学稳定性和气体渗透性, 被认为最能接近工业应用^[1-2], 广泛应用于气体分离领域的研究^[3-4]。国内外有研究报道, 在镁掺杂的 SiO_2 材料中, 镁元素多数以 MgO 的形式存在, 因其具有价廉、环保、比表面积大、反应活性高等优点^[5], 在吸附剂^[6]、凝结剂^[7]、催化剂^[8]等应用领域备受关注。Kim 等^[9]以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镁源, 分别采用水热法、多元醇热分解法和溶胶-凝胶法结合超临界干燥研制了

MgO/SiO_2 复合材料, 发现用 3 种方法都能制备出 MgO 粒子。童刘等^[10]以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镁源, 分别采用混合法、湿混法和溶胶-凝胶法制备了 MgO/SiO_2 催化剂, 结果发现, 溶胶-凝胶法制备的催化剂在 X 射线衍射分析中并没有明显的 MgO 特征峰, 湿混法制备的催化剂在温度达到 673K 以上时, 催化剂前驱体才能完全分解, 所得催化剂中 MgO 和 SiO_2 混合较好, MgO 更加分散。Mao 等^[11]以硫酸镁为镁源, 采用浸涂法在玻璃衬底上经

基金项目: 国家自然科学基金(21573171); 陕西省重点研发计划(2017GY-121); 陕西省教育厅自然科学专项基金(18JK0359); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810709010)

作者简介: 杨靖(1976-), 女, 博士, 教授, 主要从事膜材料的制备及分离技术的研究。

500℃煅烧 30min 制备了镁掺杂的多孔 SiO₂ 涂层, 镁以 MgO 的形式存在于涂层中, 使得涂层的最大透射率得到有效提高。陈显坤等^[12]以 MgCl₂·6H₂O 为镁源, 采用化学沉积法在 600℃下煅烧 3h 合成了 MgO/SiO₂ 纳米复合材料, MgO 负载在 SiO₂ 表面, 所制复合材料对亚甲基蓝和 Cu²⁺ 有较好的吸附效果。孟仙等^[13]以 MgCl₂·6H₂O 为镁源, 采用浸渍-热分解法制备了 MgO/SiO₂ 陶瓷微滤膜, 发现当焙烧温度达到 600℃时, MgCl₂·6H₂O 可完全分解为 MgO, 此种陶瓷微滤膜具有较好的正电性能和达旦黄吸附性能。文献检索发现, 尽管国内外采用不同镁源和方法制备 MgO/SiO₂ 复合材料的报道众多, 但均是在亲水性 SiO₂ 材料中进行掺杂, 而有关在甲基化改性 SiO₂ 材料中掺杂镁的研究报道极少, 且对于镁前驱物分解的中间过程鲜有人系统论述^[14-15]。目前在气体分离领域, 采用化学修饰^[16]或金属/金属氧化物掺杂^[17-18]来提高 SiO₂ 膜的水汽稳定性, 取得了显著效果。因此, 本研究采用溶胶-凝胶法, 协同以上两种改性方法, 通过红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、热重-微分热重(TG-DTG)、扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)等表征手段, 研究镁掺杂型 SiO₂ 杂化材料在 N₂ 气氛中的热稳定性, 详细考察镁前驱物分解的中间过程以及镁的掺杂对 SiO₂ 材料物理化学结构的影响, 为镁掺杂型 SiO₂ 有机-无机杂化膜的制备和分离性能的提高提供依据。

1 实验部分

1.1 Mg/M-SiO₂ 杂化溶胶的制备

采用正硅酸乙酯(TEOS)、甲基三乙氧基硅烷(MTES)和无水乙醇(EtOH)为原料, 硝酸(HNO₃)为催化剂, 按摩尔比 $n(\text{TEOS}):n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{HNO}_3)=1:0.8:8:7:0.08$, 将 TEOS、MTES 和 EtOH 按比例混合, 用磁力搅拌器强烈搅拌 30min 后, 用恒压滴定漏斗逐滴加入 1.0mol/L HNO₃ 和水的混合物, 滴加完毕后将反应混合物在 60℃下回流搅拌 3h, 自然冷却至室温, 即制得甲基化改性 SiO₂ 溶胶, 记为“M-SiO₂ 溶胶”。按计算的含量, 将 2.4mol/L 的 Mg(NO₃)₂·6H₂O 溶液和一定量 EtOH 充分混合, 通过恒压滴定漏斗缓慢加入 M-SiO₂ 溶胶中, 并且在室温下强烈搅拌 40min, 即制得镁掺杂 SiO₂ 有机-无机杂化溶胶, 即“Mg/M-SiO₂ 溶胶”。其中, 镁的掺杂量以 Mg(NO₃)₂·6H₂O/TEOS 的摩尔比 n_{Mg} 计, 分别为 0、0.08、1.00

和 2.00。

1.2 Mg/M-SiO₂ 杂化材料的制备

将上述制备的不同 n_{Mg} 的 Mg/M-SiO₂ 溶胶倒入培养皿中, 在真空干燥箱中 30℃干燥成凝胶, 即不同 n_{Mg} 的 Mg/M-SiO₂ 凝胶材料, 然后将其放置到管式炉中焙烧, N₂ 气氛, 在设定焙烧温度下保温 2h 或 4h, 随后冷却至室温, 升降温速度均为 1℃/min, 即制得不同温度焙烧后的镁掺杂 SiO₂ 有机-无机杂化材料, 记作“Mg/M-SiO₂ 材料”。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max2200pc 型, 日本理学公司)对样品的物相结构进行分析测试, CuKα 靶, 扫描速度为 8°/min, 扫描范围为 4~100°; 采用红外光谱分析仪(FT-IR, Nicolet 5700 型, 美国 Thermo Electron 公司)测试样品的化学结构, KBr 压片法; 采用热重分析仪(TGA/SDTA851e 型, 瑞士万通公司)对样品进行热重-微分热重(TG-DTG)测试, N₂ 气氛, 升温速率为 5℃/min; 采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Quanta-450 型, 美国 FEI 公司)对样品进行形貌测试; 采用能谱仪(EDS, FEG X-MAX50 型, 英国牛津公司)对样品进行元素组成测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由于镁掺杂量较小时, XRD 测试响应信号不明显, 为了便于进行对比, 选择 $n_{\text{Mg}}=2.00$ 的 Mg/M-SiO₂ 材料进行分析。图 1(a)为 $n_{\text{Mg}}=2.00$ 的 Mg/M-SiO₂ 凝胶材料经不同温度焙烧后的 XRD 谱图。由图 1(a)可见, $2\theta=25^\circ$ 附近对应 SiO₂ 的非晶衍射包, 说明 SiO₂ 是以无定型态存在。在未焙烧的 Mg/M-SiO₂ 凝胶材料中, 出现的是 Mg(NO₃)₂·6H₂O(PDF No. 14-0101)的特征衍射峰, 在 300℃焙烧后出现了碱式硝酸镁 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂(PDF No. 26-1221)的特征峰, 说明在高温焙烧条件下, Mg(NO₃)₂·6H₂O 逐渐脱水、分解。当样品在 400℃焙烧 2h 后, 出现了 MgO(PDF No. 45-0946)的特征峰, 位于 $2\theta=42.9^\circ$ 、 62.3° 、 78.6° 、 37.0° 、 74.7° 处的衍射峰, 对应的晶面指数分别是(200)、(220)、(222)、(111)、(311), 为立方晶系结构, 而样品在 450℃焙烧 2h 后, Mg₃(OH)₄(NO₃)₂ 的衍射峰消失, 只出现了 MgO 的衍射峰。当焙烧温度增加到 500℃时, MgO 的特征峰强度变大, 且 MgO 衍射峰变得更加尖锐, 表明所形成的 MgO 结晶度很

高,在此之后 MgO 的晶型一直保持不变。当焙烧温度从 500℃ 继续升高到 700℃ 时, MgO 的衍射峰强度逐渐减小,这可能是因为所形成的 MgO 分散更加均匀,部分 MgO 分散进入到 SiO₂ 骨架结构中所致^[19]。上述结果表明,未焙烧的 Mg/M-SiO₂ 凝胶材料中的 Mg(NO₃)₂·6H₂O 在 300℃ 时分解为 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂,经 400℃ 焙烧 2h 后,中间产物 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂ 大部分分解为 MgO,在 450℃ 焙烧 2h 后可完全分解为 MgO,并且在 MgO(200) 处具有择优生长性。

图 1(b) 为不同 n_{Mg} 的 Mg/Mg-SiO₂ 凝胶材料经 400℃ 焙烧 4h 后的 XRD 谱图。在图 1(b) 中,可能由于镁的掺杂量小, $n_{\text{Mg}} = 0.08$ 的样品中并未出现任何镁的特征峰, $n_{\text{Mg}} = 1.00$ 的样品中只出现了 MgO 的特征峰,当 $n_{\text{Mg}} = 2.00$ 时, MgO 的特征峰强度增大。对比图 1(a) 可见,材料经 400℃ 焙烧 4h 后, Mg(NO₃)₂·6H₂O 也可以完全分解为 MgO。综上所述,可以推断出 Mg(NO₃)₂·6H₂O 的分解反应方程见式(1)和式(2)。

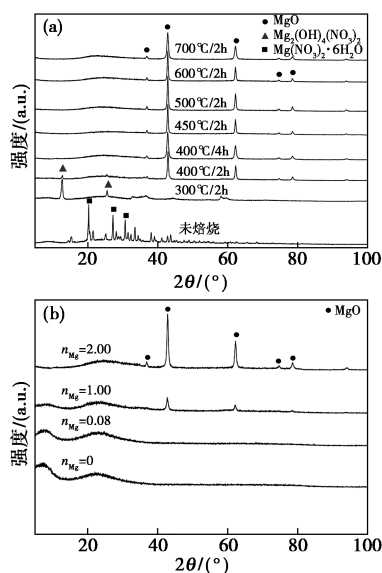
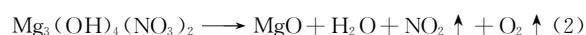
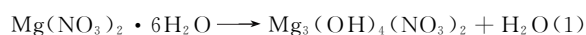


图 1 Mg/M-SiO₂ 材料的 XRD 谱图

[(a) $n_{\text{Mg}} = 2.00$; (b) 400℃ 焙烧 4h]

2.2 FT-IR 分析

$n_{\text{Mg}} = 2.00$ 的 Mg/M-SiO₂ 凝胶材料经不同温度焙烧后的 FT-IR 谱图见图 2(a)。在图 2(a) 中, 3411cm⁻¹ 处为吸附水 H—OH 的吸收峰^[20], 790cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—Si 对称伸缩振动, 1129~1092cm⁻¹ 的吸收峰归属于 Si—O—Si 的反对称伸缩振动^[21], 2976cm⁻¹ 处出现的峰对应于

—CH₃ 的伸缩振动, 1633cm⁻¹ 处出现的吸收峰表明了 Si—OH 的存在。1276cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—CH₃ 特征峰, 说明样品中有疏水基团 —CH₃ 成功连接到 Si 原子上。随着焙烧温度的升高, 1276cm⁻¹ 处的 Si—CH₃ 吸收峰和 1385cm⁻¹ 处的 NO₃⁻ 吸收峰强度逐渐减弱, 样品经 400℃ 焙烧 4h 后, NO₃⁻ 吸收峰消失, 当焙烧温度达到 600℃ 时, Si—CH₃ 吸收峰完全消失。结合图 1(a) 可知, 经过 400℃ 焙烧 4h 后, 样品中 Mg(NO₃)₂·6H₂O 可以完全分解。与 400℃ 焙烧 2h 相比, 焙烧 4h 的 Si—CH₃ 吸收峰强度变化不大。

不同 n_{Mg} 的 Mg/M-SiO₂ 凝胶材料经 400℃ 焙烧 4h 后的 FT-IR 谱图见图 2(b)。由图可见, 随着 n_{Mg} 的增大, 1276cm⁻¹ 处的 Si—CH₃ 吸收峰峰值基本不变, 但掺杂镁后对应的 Si—O—Si 吸收峰位置 (1128cm⁻¹ 处) 与掺杂镁之前 (1119cm⁻¹ 处) 相比均发生了蓝移, 可能是由于部分 MgO 进入 SiO₂ 骨架中引起的。

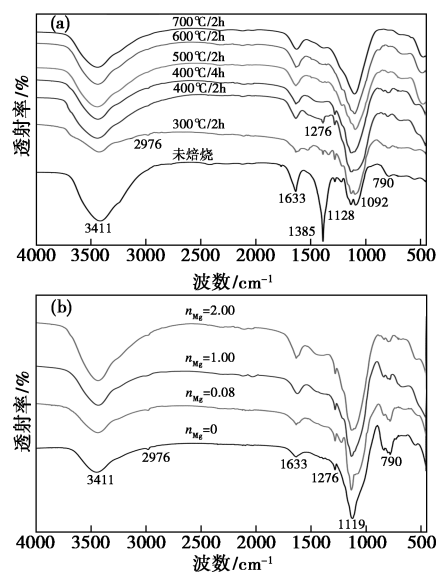


图 2 Mg/M-SiO₂ 材料的 FT-IR 谱图

[(a) $n_{\text{Mg}} = 2.00$; (b) 400℃ 焙烧 4h]

2.3 TG-DTG 分析

$n_{\text{Mg}} = 2.00$ 的 Mg/M-SiO₂ 凝胶材料的 TG-DTG 曲线见图 3。由图可见, 样品的质量损失分为 4 个阶段。第一阶段位于室温~130℃ 之间, 此阶段质量损失最大, 约为 32.7%, 这是由样品中的吸附水和乙醇的脱除所致, 在 DTG 曲线上 52℃ 和 91℃ 处对应有强的失重峰; 第二阶段为 130~200℃, 此阶段出现了明显的失重台阶, 质量损失率约为 8.8%, 主要是材料中部分未完全反应的有机物分解

所致,在 DTG 曲线上 144℃ 处出现了较弱的失重峰;第 3 个失重阶段发生在 200~470℃ 之间,失重率约为 29.4%,此阶段主要是样品中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分解和中间产物 $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ 分解形成 MgO 以及部分 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的分解所致,在 DTG 曲线上 345℃ 和 398℃ 处出现了较强的失重峰;第 4 阶段即 470~800℃,失重率约为 2.1%,这是由于样品中剩余 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的分解以及极少量 $\text{Si}-\text{OH}$ 的缩聚脱水所致,在 DTG 曲线上 580℃ 附近有弱的失重峰。

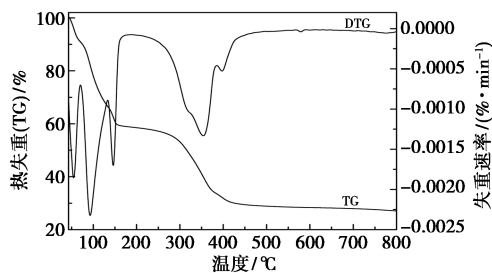


图3 $n_{\text{Mg}}=2.00$ 的 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 凝胶材料的 TG-DTG 曲线图

2.4 SEM 和 EDS 分析

$n_{\text{Mg}}=2.00$ 的 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 凝胶材料经不同温度焙烧 2h 后的 SEM 图见图 4。由图可知,未焙烧的凝胶材料团聚很明显,经 300℃ 焙烧后,样品团聚明显减小,且分散性明显变好。在焙烧温度逐渐升高到 700℃ 的过程中,可以看出所得 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 材料中颗粒越来越分散,团聚越来越小。

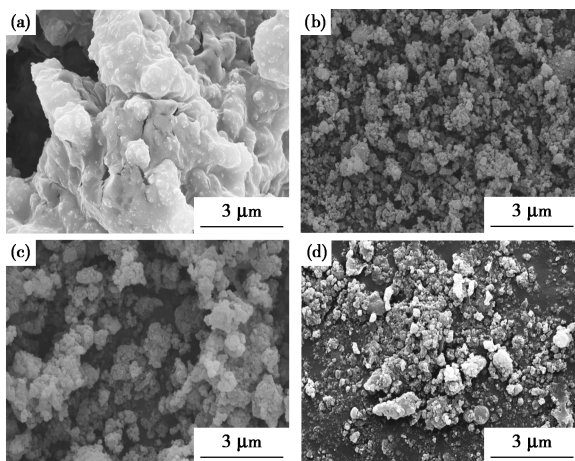


图4 $n_{\text{Mg}}=2.00$ 的 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 凝胶材料经不同温度焙烧 2h 后的 SEM 图
[(a) 未焙烧; (b) 300℃; (c) 400℃; (d) 700℃]

采用 EDS 测定来进一步确定 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 材料的元素组成,结果见图 5。由图可知, $n_{\text{Mg}}=2.00$ 的 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 凝胶材料经 400℃ 焙烧 2h 后,主要

有 C、O、Mg、Si 元素,各元素的原子分数分别为 7.35%、64.70%、13.97% 和 13.97%,这样原子含量比 Mg/Si 为 1:1,略小于理论值(1:0.9),这可能是由于部分镁嵌入 SiO_2 骨架中引起的。

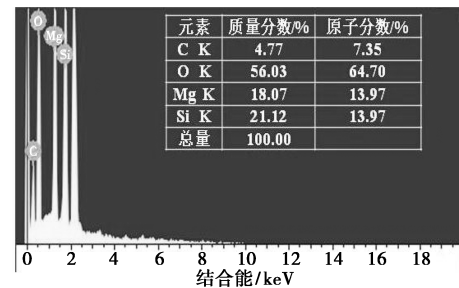


图5 $n_{\text{Mg}}=2.00$ 的 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 凝胶材料经 400℃ 焙烧 2h 后的 EDS 谱图

3 结语

采用溶胶-凝胶法,制备镁掺杂 SiO_2 有机-无机杂化材料,发现镁掺杂对 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 材料的化学结构影响不明显。随着焙烧温度的增加, $\text{Si}-\text{CH}_3$ 吸收峰逐渐减弱,在焙烧温度为 600℃ 时完全消失。 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 凝胶材料中镁元素以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在,其在 300℃ 脱水、分解形成中间产物 $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$,经 400℃ 焙烧 2h 后该中间产物大部分分解为 MgO ,在 400℃ 焙烧 4h 可完全分解为 MgO ,此后保持良好的 MgO 形态。因此,为了保持 $\text{Mg}/\text{M-SiO}_2$ 材料中 MgO 的形态和疏水性,适宜的焙烧温度为 400℃ 焙烧 4h。

参考文献

- [1] Kanezashi M, Yada K, Yoshioka T, et al. Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: preparation and gas permeation characteristics[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 348(15): 310-318.
- [2] Sheima J, Khatib, Oyama S T. Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD)[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 111(25): 20-42.
- [3] Kanezashi M, Sasaki H, Nagasawa H, et al. Evaluating the gas permeation properties and hydrothermal stability of organosilica membranes under different hydrosilylation conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 493(1): 664-672.
- [4] Karimi S, Korelskiy D, Mortazavi Y, et al. High flux acetate functionalized silica membranes based on in-situ co-condensation for CO_2/N_2 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520(15): 574-582.
- [5] Feng J, Zou L Y, Wang Y T, et al. Synthesis of high surface area, mesoporous MgO nanosheets with excellent adsorption

- capability for Ni(II) via a distillation treating[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 438(15): 259-267.
- [6] Joo H, Cho S J, Na K. Control of CO₂ absorption capacity and kinetics by MgO-based dry sorbents promoted with carbonate and nitrate salts[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 19: 194-201.
- [7] Wang J, Yu S J, Zhao Y S, et al. Experimental and theoretical studies of ZnO and MgO for the rapid coagulation of graphene oxide from aqueous solutions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 184(31): 88-96.
- [8] 纪婷婷, 杨晓萱, 王亚晶, 等. 不同方法制备的介孔 Ni/MgO 催化剂上水蒸汽重整苯酚制氢[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(9): 1131-1137.
- [9] Kim Y H, Tuan V A, Park K M, et al. Sulfur removal from municipal gas using magnesium oxides and a magnesium oxide/silicon dioxide composite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 197: 299-307.
- [10] 童刘, 刘宗章. MgO/SiO₂ 催化剂上乙醇制备 1, 3-丁二烯的研究[J]. *现代化工*, 2012, 32(10): 39-44.
- [11] Mao Q Q, Zeng D W, Xie C S. Mg-doped SiO₂ porous coating with high anti-reflection in the visible spectrum[J]. *Materials Letters*, 2014, 132: 214-217.
- [12] 陈显坤, 龚继来, 曾光明. MgO/SiO₂ 纳米复合材料同步吸附亚甲基蓝和 Cu²⁺ [J]. *化工环保*, 2016, 36(6): 617-624.
- [13] 孟仙, 邓橙, 朱孟府, 等. MgO/SiO₂ 陶瓷微滤膜的制备及对达旦黄吸附性能[J]. *膜科学与技术*, 2017, 37(3): 68-73.
- [14] 蒋婷, 江献财, 张晓飞, 等. 六水合硝酸镁增塑改性淀粉-聚乙烯醇复合膜的合成与性能[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(12): 2822-2826.
- [15] 尹锡俊, 龙能兵, 张祥洲, 等. 大孔 MgO/ZrO₂ 固体碱的制备及催化性能[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(4): 739-746.
- [16] Kumar N, Jyothirmayi A, Soma Raju K R C, et al. Effect of functional groups (methyl, phenyl) on organic-inorganic hybrid sol-gel silica coatings on surface modified SS 316[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6565-6572.
- [17] Ahn S J, Takagaki A, Sugawara T, et al. Permeation properties of silica-zirconia composite membranes supported on porous alumina substrates[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 526(15): 409-416.
- [18] Liang L, Wang D K, Dana L M, et al. Influence of sol-gel conditioning on the cobalt phase and the hydrothermal stability of cobalt oxide silica membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 475(1): 425-432.
- [19] 董国君, 李婷. MgO/ZrO₂ 的制备表征及催化合成碳酸二异辛酯[J]. *精细化工*, 2009, 26(2): 166-169.
- [20] Dolina E S, Vlasenkova M I, Parfenyuk E V, et al. Effect of trehalose on structural state of bovine serum albumin adsorbed onto mesoporous silica and the protein release kinetics in vitro[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2017, 527(20): 101-108.
- [21] Tong B, Cheng C, Khan M, et al. Double cross-linking PVA-SiO₂ hybrid membranes for alkali recovery[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 203-211.

收稿日期: 2018-04-12

修稿日期: 2019-01-25

(上接第 43 页)

- [8] 章学来, 杨阳. 月桂酸-正辛酸低温相变材料的制备和循环性能[J]. *化学工程*, 2013, 41(11): 10-14.
- [9] Zhang H, Gao X, Chen C, et al. A capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2016, 87: 138-145.
- [10] Siahpush A, O'Brien J, Crepeau J. Phase change heat transfer enhancement using copper porous foam[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2008, 130(8): 318-323.
- [11] Zhang Y P, Ding J H, Wang X, et al. Influence of additives on thermal conductivity of shape-stabilized phase change material [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(11): 1692-1702.
- [12] Zhang N, Yuan Y P, Du Y X, et al. Preparation and properties of palmitic-stearic acid eutectic mixture/expanded graphite composite as phase change material for energy storage[J]. *Energy*, 2014, 78: 950-956.
- [13] 袁亚光, 袁艳平, 张楠, 等. 月桂酸-棕榈酸-硬脂酸/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能[J]. *化工学报*, 2014, 65(S2): 286-292.
- [14] Zhang N, Yuan Y P, Wang X, et al. Preparation and characterization of lauric-myristic-palmitic acid ternary eutectic mixtures/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231: 214-219.
- [15] Yuan Y G, Yuan Y P, Zhang N. Preparation and thermal characterization of capric-myristic-palmitic acid/expanded graphite composite as phase change material for energy storage[J]. *Materials Letters*, 2014, 125: 154-157.
- [16] Liu C, Yuan Y P, Zhang N, et al. A novel PCM of lauric-myristic acid/expanded graphite composite for thermal energy storage[J]. *Materials Letters*, 2014, 120: 43-46.
- [17] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, et al. Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO₂ composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM) [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 99: 1254-1262.
- [18] 黄艳, 章学来. 十二醇-癸酸-纳米粒子复合相变材料传热性能[J]. *化工学报*, 2016, 67(6): 2271-2276.
- [19] 李云涛, 晏华, 汪宏涛, 等. 正癸酸-月桂酸-硬脂酸三元低共熔体系/膨胀石墨复合相变材料的制备与表征[J]. *材料导报*, 2017, 31(2): 94-99.
- [20] 丁晴, 方昕, 范利武, 等. 混合纳米填料对复合相变材料导热系数的影响[J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2015, 49(2): 333.

收稿日期: 2018-04-09

修稿日期: 2019-04-14