

# 二氧化硅壁材包裹棕榈酸相变微胶囊的制备及性能研究

谭俊华\*, 渠靖, 欧鑫, 徐彭辉, 程宇轩  
(太原工业学院, 山西太原 030008)

**摘要:**以棕榈酸(PA)为芯材、九水合硅酸钠为硅源,在芯壁材质量比为1:1、反应温度为70℃条件下,采用溶胶-凝胶法成功制备PA@SiO<sub>2</sub>相变微胶囊。通过FT-IR、XRD、DSC及SEM等表征手段对相变微胶囊的组成、结构和相变性能进行分析。结果表明,芯材PA与壁材SiO<sub>2</sub>之间仅仅只是物理结合,并未发生化学反应产生新的物质。制得的PA@SiO<sub>2</sub>相变微胶囊具有典型的“核-壳”结构,球形粒子分散性良好,粒径较均匀;相变储热性能优异,包裹率可达87.5%。

**关键词:**溶胶-凝胶法;SiO<sub>2</sub>壁材;相变微胶囊;核壳结构;相变储热性能

**中图分类号:**TQ316.4+1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)08-0151-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.030

## Preparation and properties of silica encased palmitic acid phase change microcapsules

TAN Jun-hua\*, QU Jing, OU Xin, XU Peng-hui, CHENG Yu-xuan  
(Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** PA@SiO<sub>2</sub> phase change microcapsules are successfully prepared through the sol-gel method, with palmitic acid (PA) as core material, and sodium metasilicate nonahydrate as the silicon source when the mass ratio of core-shell material is 1:1, and the reaction temperature is 70℃. The composition, structure, and thermal properties of the microcapsules are analyzed by means of Fourier transformation infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), and scanning electron microscope (SEM). The results show that PA combines with SiO<sub>2</sub> physically, without any chemical reaction happened and no new substances produced. The prepared PA@SiO<sub>2</sub> phase change microcapsules have typical “core-shell” structure, in which spherical particles disperses well and have uniform particle size. It is found that PA@SiO<sub>2</sub> phase change microcapsules have excellent performance of phase change heat storage, and the encapsulation rate is up to 87.5%.

**Key words:** sol-gel method; SiO<sub>2</sub> shell material; phase change microcapsule; core-shell structure; phase change heat storage performance

相变储能是目前较成熟的储能技术之一,其能根据周围环境的温度变化而作出响应,吸收外界的热量或向外界放出热量而产生相转变,从而起到控制和调节周围环境温度的作用,有效提高能源利用效率,在太阳能蓄热、建筑节能、工业热回收等领域应用日益广泛<sup>[1-3]</sup>。相变微胶囊材料是将相变材料用其他有机或无机材料包覆起来形成的微/纳米级颗粒,由于相变材料被一层囊壁包覆,因而使用过程中产生的泄漏、相分离以及腐蚀性问题便可得到有效解决<sup>[4-5]</sup>。棕榈酸(Palmitic acid, PA)相变温度在65℃左右,具有较高的潜热、良好的化学稳定性、无毒、无腐蚀性、价格低廉等优点,适宜作为太阳能蓄热系统用相变材料<sup>[6]</sup>。PA含有羧基基团,与无机物基体的相容性好,如SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>

等,无机壳材的包覆能较好地解决有机壳材的力学性能和热稳定性较低的缺点<sup>[7-9]</sup>。利用可控沉积方式(如溶胶-凝胶、化学沉积等)使硅酸凝胶颗粒逐步沉降在芯材粒子表面,层层包裹形成相变微胶囊材料,能显著提高其力学性能和导热系数,具有较好的发展和应用前景<sup>[10-11]</sup>。以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,采用溶胶-凝胶法制备SiO<sub>2</sub>相变微胶囊壳材的研究较多,工艺条件也较为成熟。Fang等<sup>[12]</sup>以PA为芯材、正硅酸乙酯为硅源,通过溶胶-凝胶法制备SiO<sub>2</sub>壁材,同时加入阻燃组分,芯材均匀的分散在二氧化硅形成的多孔网络结构中,稳定性优异。Yuan等<sup>[13]</sup>以TEOS为硅源,采用溶胶-凝胶法制得硬脂酸(SA)/SiO<sub>2</sub>相变纳米球形胶囊,其潜热达到了160 J/g左右,通过3 000次热循环后,潜热也仅

收稿日期:2021-08-11;修回日期:2022-06-02

基金项目:山西省高等学校科技创新项目(2020L637);国家级大学生创新创业项目(2021GJ-011)

作者简介:谭俊华(1982-),女,硕士,副教授,主要从事新型相变储能材料的研究,通讯联系人,junhua\_tan@163.com。

降低了 5 J/g 左右,表明以二氧化硅为壳材制备的相变微胶囊具有较好的耐久性及储热性。Tang 等<sup>[14]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了形状稳定的二氧化硅/十八烷微胶囊相变材料,粒径为 500 nm~2 μm,熔融潜热为 227 kJ/kg,具有良好的热稳定性。尉菁华等<sup>[15]</sup>以 PA 为芯材、正硅酸乙酯 TEOS 为硅源,采用原位缩合制备 PA/SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊,实验结果表明,PA 芯材表面包覆 SiO<sub>2</sub>,显著提升了 PA 的热稳定性。然而由于常用的硅源 TEOS 毒性大、价格昂贵、合成工艺时间较长,不适于工业生产,因此利用更为环保的硅源制备二氧化硅壳材显得较为重要<sup>[16]</sup>。笔者采用更环保廉价的九水合硅酸钠为硅源、盐酸为催化剂,通过溶胶-凝胶法制备 PA@SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊材料,探究具体合成工艺条件及其对 PA@SiO<sub>2</sub> 的储热性能和微观形貌的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试验原材料

棕榈酸 (PA, 97%)、硅源偏硅酸钠九水化合物 (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB),均为分析纯,上海麦克林生化有限公司生产;聚氧乙烯辛基苯酚醚-10 (OP-10),纯度 ≥ 70%,天津市凯通化学试剂有限公司生产;沉淀剂由 37% 浓盐酸配制,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 溶胶-凝胶法制备 PA@SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊的反应机理

由于酸性硅溶胶经过水解后整体呈现负电性,因此会与乳化剂 CTAB 中所带的正电性亲水基团通过氢键等作用力发生吸引并紧密结合起来。最后通过硅溶胶间的缩聚反应在乳化剂外表面形成二氧化硅凝胶,最终形成二氧化硅包覆棕榈酸的相变微胶囊,具体反应机理如图 1 所示。

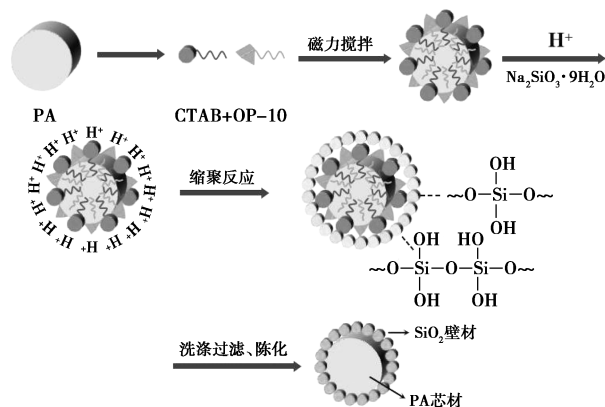


图 1 溶胶-凝胶法合成 PA@SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊的反应机理

### 1.3 酸性硅溶胶的制备

称取一定质量的九水合硅酸钠及量取 100 mL 去离子水加入四口烧瓶中,将四口烧瓶置于恒温水浴锅内,在 60℃ 下以 600 r/min 搅拌得到均一的硅酸钠的水溶液。取一定量配置好的 6 mol/L 的盐酸溶液,利用蠕动泵逐滴滴入四口烧瓶中,经过不断搅拌后溶液逐渐向透明状转变,直到 pH 达到 2~3 时停止滴加,得到均一的酸性硅溶胶,备用。

### 1.4 PA@SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊的制备

PA@SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊制备具体工艺步骤:取一定质量的表面活性剂 CTAB 和 OP-10,质量比为 1.5:1,总量为芯材质量的 10% 左右,溶于 100 mL 去离子水中,搅拌均匀待用;称取一定质量的棕榈酸置于四口烧瓶中,并将四口烧瓶放入水浴锅中,70℃ 将其熔化。将复合乳化剂滴入 PA 溶液中,边滴加边低速搅拌,待乳化剂滴加完毕后,将搅拌速度提高至 2 000 r/min,高速搅拌 40 min,使芯材 PA 被表面活性剂均匀覆盖,形成稳定均匀的水包油 (O/W) 体系。然后将制备好的酸性硅溶胶用蠕动泵缓慢滴入上述水包油 (O/W) 体系,滴速为 0.5 mL/min,水浴温度维持在 70℃。为保证硅酸溶胶在 PA 表面进行充分的缩聚反应,搅拌速率降为 300 r/min。在滴加结束后,再继续低速搅拌 2 h,逐渐形成以 SiO<sub>2</sub> 为壁材、棕榈酸为芯材的核-壳结构。其作用机理是由于酸性硅溶胶经过水解后整体呈现负电性,因此会与乳化剂 CTAB 中所带的正电性亲水基团通过氢键等作用力发生吸引并紧密结合起来。最后通过硅溶胶间的缩聚反应,在乳化剂外表面形成二氧化硅凝胶,最终形成二氧化硅包覆相变微胶囊<sup>[17]</sup>。将产物液体倒出并陈化 24 h,形成分层的相变微胶囊溶液;再用去离子水和热乙醇对产物进行数次洗涤,除去未反应和泄露出来的 PA 及其他杂质,置于干燥箱中 45℃ 干燥 10 h 后得到 PA@SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊白色粉末产物。

### 1.5 性能表征

利用 TD-3700 型 X 射线衍射仪分别对 PA@SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊和芯、壁材进行物相分析,扫描范围 5~70°,扫描速度为 5°/min。利用 TENSOR 27 型红外吸收光谱仪对用 KBr 压片法制备的试样进行测试,将研磨之后的样品置于油压机模具中,在 20 MPa 压力下压制 1 min 左右,得到半透明的测试薄片,测试波长为 600~4 000 cm<sup>-1</sup>。利用红外光谱仪分别对 PA@SiO<sub>2</sub> 相变微胶囊和芯、壁材进行测试。利用日本 JSM-7200F 型扫描电镜对 PA@SiO<sub>2</sub>

相变微胶囊以及  $\text{SiO}_2$  壁材的表面形貌进行表征。利用美国 FEI 透射电镜对  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊进行核壳结构分析与表征,在进行观测之前,将相变微胶囊材料用乙醇溶液进行稀释分散。利用 Q20 型差示扫描量热仪测量  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊的相变温度以及相变潜热,测试条件为  $\text{N}_2$  气氛下,温度范围  $30\sim 80^\circ\text{C}$ ,升降温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。计算合成相变微胶囊的包裹率  $R$  和储能效率  $E$ <sup>[18]</sup>:

$$R = (\Delta H_{m,\text{PA@SiO}_2} / \Delta H_{m,\text{PA}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$E = [(\Delta H_{m,\text{PA@SiO}_2} + \Delta H_{c,\text{PA@SiO}_2}) / (\Delta H_{m,\text{PA}} + \Delta H_{c,\text{PA}})] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\Delta H_{m,\text{PA@SiO}_2}$  和  $\Delta H_{c,\text{PA@SiO}_2}$  分别为制备的  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊材料的熔化焓值和凝固焓值; $\Delta H_{m,\text{PA}}$  和  $\Delta H_{c,\text{PA}}$  分别为芯材棕榈酸 PA 的熔化焓值和凝固焓值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 差热扫描量热 (DSC) 分析

由于储能效率和包裹率是评价相变微胶囊材料的关键因素和先决条件,因此通常先对合成的相变微胶囊进行 DSC 测试并评价其相变性能。PA 和  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊的 DSC 曲线如图 2 所示,  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊的相变性能如表 1 所示。由表 1 中可以看出,与纯 PA 相比,  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊的起融温度  $T_m$  较 PA 有所提前,说明二氧化硅可以有效地提高微胶囊的导热率,使热量提前传输到芯材发生融化。  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊的相变潜热均有所降低,相变温度范围 ( $T_c - T_m$ ) 较宽,这是由于无机  $\text{SiO}_2$  壳材的包覆减少了 PA 的含量,二氧化硅壁材限制 PA 分子的运动导致的。DSC 谱图显示 PA 的吸热峰与放热峰都存在略微的双峰,这是由于棕榈酸在吸放热过程前存在一个亚稳旋转相所致<sup>[19-20]</sup>。而包裹了  $\text{SiO}_2$  壁材的相变微胶囊的吸放热峰为单峰,说明其相变储热性能较好,熔化焓值和凝固焓值均在  $174 \text{ J/g}$  以上,包裹率和储能效率均较高。

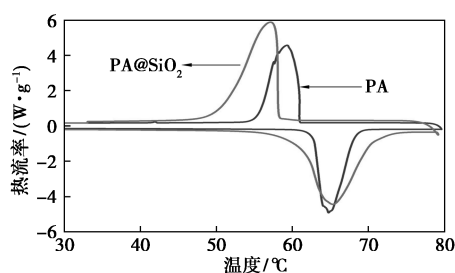


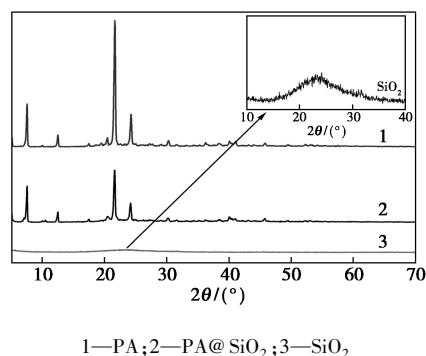
图 2 PA 与  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊的 DSC 曲线

表 1 PA 和  $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊材料的相变性能

样品	熔过程化		结晶过程		包覆效率 $R/\%$	储能效率 $E/\%$
	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$		
PA	64.75	199.0	59.32	200.5	—	—
$\text{PA@SiO}_2$	64.11	174.7	59.12	174.9	87.79	87.50

### 2.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

PA、 $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊以及  $\text{SiO}_2$  的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在  $2\theta$  为  $7.4^\circ$ 、 $21.8^\circ$  和  $24.3^\circ$  处为 PA 典型三强衍射峰<sup>[15]</sup>,具有明显的晶体结构。 $\text{SiO}_2$  在  $2\theta$  为  $20\sim 25^\circ$  之间有微微隆起的馒头型衍射峰,说明  $\text{SiO}_2$  没有形成晶体结构,而是无定形的非晶态。 $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊的谱图是 PA 和  $\text{SiO}_2$  两者谱图的集合,峰型基本保持不变,无新的物质出现,但 PA 衍射峰的强度在相变微胶囊中略有降低,这是由于 PA 被包裹于二氧化硅中,从而使其结晶的生长被限制到二氧化硅形成的狭窄范围之中,进而使晶体的生长受到一定程度的阻碍<sup>[19]</sup>。

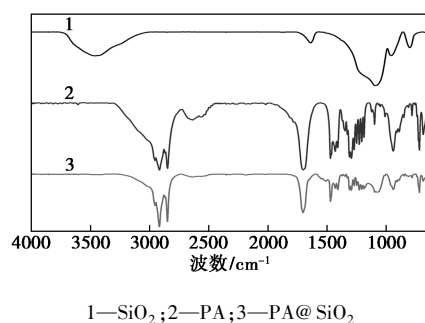


1—PA;2— $\text{PA@SiO}_2$ ;3— $\text{SiO}_2$

图 3 PA、 $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊及  $\text{SiO}_2$  的 XRD 谱图

### 2.3 红外光谱 (FT-TR) 分析

PA、 $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊及  $\text{SiO}_2$  的红外光谱图如图 4 所示。



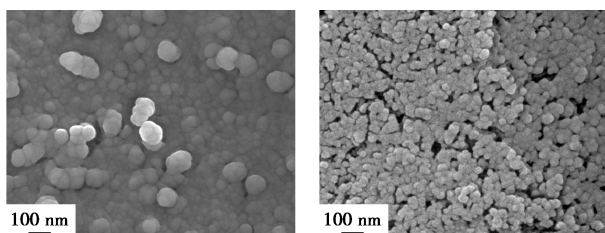
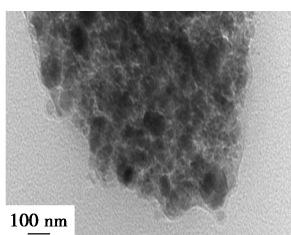
1— $\text{SiO}_2$ ;2—PA;3— $\text{PA@SiO}_2$

图 4 PA、 $\text{PA@SiO}_2$  相变微胶囊及  $\text{SiO}_2$  的红外光谱图

由图 4 谱线 1 中可见,位于  $3\ 100\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$  的吸收带以及  $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$  位置对应的吸收带是酸性硅溶胶中的自由水及  $\text{Si}(\text{OH})_4$  中的一 OH 的伸缩和弯曲振动特征峰。在  $1\ 080, 800\ \text{cm}^{-1}$  左右对应的明显吸收峰是由 Si—O—Si 键弯曲振动引起。由图 4 谱线 2 中可以看出,  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$  与  $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应的是棕榈酸中的一  $\text{CH}_3$  和一  $\text{CH}_2$  上 C—H 的对称伸缩振动峰;  $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$  以及  $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$  附近所对应的吸收峰为 C—H 的弯曲振动峰; 在  $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$  附近较强且尖锐的吸收峰对应着 C=O 的伸缩振动峰; 处于  $940\ \text{cm}^{-1}$  和  $720\ \text{cm}^{-1}$  附近的弱吸收峰由棕榈酸中的一 OH 通过面内、面外弯曲振动以及面内旋转振动所产生<sup>[21]</sup>。由图 4 谱线 3 中可以看出, PA 和  $\text{SiO}_2$  的主要吸收峰均出现在 PA@ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊的谱图中, 且谱线峰值没有发生偏移, 也未出现新的官能团, 表明芯材 PA 与壁材  $\text{SiO}_2$  未发生化学反应, 仅进行了物理包覆。这与 XRD 的分析结果一致。

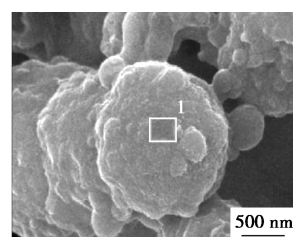
#### 2.4 PA@ $\text{SiO}_2$ 相变微胶囊微观形貌和结构分析

$\text{SiO}_2$  壁材与 PA/ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊的微观形貌如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出,  $\text{SiO}_2$  粒子具有球形结构, 粒径在  $100\ \text{nm}$  左右, 表面较为光滑, 但是团聚现象较为严重。这是由于形成  $\text{SiO}_2$  壁材的前驱体表面羟基自由基通过氢键与周围的粒子进行结合。由图 5(b) 中可以看出, PA@ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊中有大量的大小均一的球形粒子, 虽然也存在团聚现象, 但是整体分散相对较好, 单颗球形微胶囊直径可达到  $30\sim 40\ \text{nm}$ 。

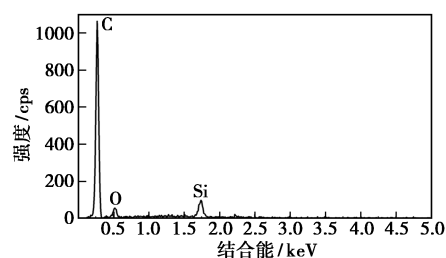
(a)  $\text{SiO}_2$  壁材的 SEM 图(b) PA@ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊的 SEM 图(c) PA@ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊的低倍 TEM 图图 5  $\text{SiO}_2$  壁材与 PA/ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊的微观形貌

由图 5(c) 中可以看出, 由于微胶囊粒径较小, 且制样时超声分散时间较短, 因此所得的 TEM 图未得到分散良好的单颗微胶囊小球, 但是该 TEM 照片中仍可观察到明显的“核-壳”结构。

对图 6(a) 条件下的 PA@ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊进行 EDS 元素定性分析, 结果如图 6(b) 所示。由图 6(b) 中可以看出, 其主要的元素为 C、O 和 Si, 还有少量的 Na 和 Cl 元素。其中主要元素 C、O、Si 的比例与相变材料芯壁材化合物的组成基本一致。



(a) SEM 图



(b) X-射线能谱图

图 6 PA@ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊 EDS 元素定性分析图

### 3 结论

(1) 以九水合硅酸钠为硅源、盐酸为催化剂、体系 pH 保持在  $2\sim 3$ , 在芯壁材质量比为  $1:1$ 、反应温度为  $70\text{℃}$  及控制酸性硅溶胶的滴速为  $0.5\ \text{mL}/\text{min}$  等条件下, 通过溶胶-凝胶法成功制备出 PA@ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊材料。

(2) 该工艺条件下制得 PA@ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊的相变性能较高, 覆盖率和储能效率均在  $87\%$  以上, 微胶囊粒子粒径均匀且分散性好, 具有明显的“核-壳”结构。

(3) XRD 及红外光谱分析结果表明, 芯材 PA 和  $\text{SiO}_2$  壁材二者结合为物理结合, 并未发生化学反应形成新的物质, 仅进行了物理包覆。

#### 参考文献

- [1] 王毅, 夏天东, 冯辉霞. 有机相变储热材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(3): 66-74.
- [2] 王鑫, 方建华, 刘坪, 等. 相变材料的研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(2): 2070-2075.

(下转第 160 页)

- (59):54589-54596.
- [12] Zhou W, Fang Y, Li P, *et al.* Ampholytic chitosan/alginate composite nanofibrous membranes with super anti-crude oil-fouling behavior and multifunctional oil/water separation properties [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(18):15463-15470.
- [13] Zhao S S, Tao Z, Chen L W, *et al.* An antifouling catechol/chitosan-modified polyvinylidene fluoride membrane for sustainable oil-in-water emulsions separation [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(4):63.
- [14] Ngh W S W, Teong L C, *et al.* Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4):1446-1456.
- [15] Priya S, Vinit K, Ashok K S, *et al.* Scalable fabrication of chitosan-grafted silica bionanocomposite for the superb sequestration of anionic dye from aqueous solution [J]. Emergent Materials, 2020, 3(6):871-879.
- [16] Li Y Q, Zhang H, Ma C, *et al.* Durable, cost-effective and superhydrophilic chitosan-alginate hydrogel-coated mesh for efficient oil/water separation [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 226:115279.
- [17] Jya B, Hwa B, Zta B, *et al.* 3D superhydrophobic sponge with a novel compression strategy for effective water-in-oil emulsion separation and its separation mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359:149-158.
- [18] Su C P, Yang H, Song S, *et al.* A magnetic superhydrophilic/oleophobic sponge for continuous oil-water separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309:366-373.
- [19] Zhao X, Wang X J, Lou T. Preparation of fibrous chitosan/sodium alginate composite foams for the adsorption of cationic and anionic dyes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 403:124054.
- [20] Choe H C, Kim S H, Chollhuan O, *et al.* A numerical study on the underwater apparent contact angle of oil droplets on microstructure surface [J]. Surface Review and Letters, 2020, 27(1):1950095.
- [21] Wang Y Q, He Y, Fan Y, *et al.* A robust anti-fouling multifunctional aerogel inspired by seaweed for efficient water purification [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 259:118153.
- [22] Pan Z H, Cao S J, Li J F, *et al.* Anti-fouling TiO<sub>2</sub> nanowires membrane for oil/water separation; Synergetic effects of wettability and pore size [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 572:596-606.
- [23] Guselnikova O, Barras A, Addad A, *et al.* Magnetic polyurethane sponge for efficient oil adsorption and separation of oil from oil-in-water emulsions [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 240:116627.
- [24] Zhang J P, Wu L, Zhang Y J, *et al.* Mussel and fish scale-inspired underwater superoleophobic kapok membranes for continuous and simultaneous removal of insoluble oils and soluble dyes in water [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(36):18475-18482.
- [25] Wu X Y, Zhao L, Li L L, *et al.* Characterization of the effect of anion on the complex of oat beta-glucan and congo red with UV-Vis absorption spectroscopy [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(36):18475-18482. ■
- .....
- (上接第 154 页)
- [3] 杨超, 张东, 李秀强. 相变材料微胶囊研究现状及应用 [J]. 储能科学与技术, 2014, 3(3):203-209.
- [4] 张兴祥, 王馨, 吴文健. 相变材料胶囊制备与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [5] 马艳红. 相变温度可调的储能微胶囊的制备及其性能研究 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [6] 张军强, 王花枝, 杨志涛, 等. 棕榈酸/SiO<sub>2</sub> 纳米胶囊的制备及其储热性能 [J]. 功能材料, 2019, 50(11):11065-11069.
- [7] 李清璠, 洪卫, 潘圣阳, 等. 相变储热微胶囊的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12):118-122.
- [8] 耿丽霞. 正十二醇/二氧化硅微胶囊相变材料的制备及热物性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [9] 谢望平, 汪南, 朱冬生, 等. 相变材料强化传热研究进展 [J]. 化工进展, 2008, (2):190-195.
- [10] Li B X, Liu T X, Hu L Y, *et al.* Fabrication and properties of micro-encapsulated paraffin@SiO<sub>2</sub> phase change composite for thermal energy storage [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 1:374-380.
- [11] 杨威, 徐本梁, 严顺洪, 等. 纳米二氧化硅粒径尺寸调控及其对表面化学修饰的影响研究 [J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(7):2321-2325.
- [12] Fang G Y, Li H, Chen Z, *et al.* Preparation and properties of palmitic acid/SiO<sub>2</sub> composites with flame retardant as thermal energy storage materials [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(7):1875-1881.
- [13] Yuan H M, Bai H, Zhang X, *et al.* Synthesis and characterization of stearic acid/silicon dioxide nano-encapsules for solar energy storage [J]. Solar Energy, 2018, 173(10):42-52.
- [14] Tang F, Liu L, Alva G, *et al.* Synthesis and properties of micro-encapsulated octadecane with silica shell as shape-stabilized thermal energy storage materials [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 160:1-6.
- [15] 尉菁华, 刘欢, 连慧琴, 等. 棕榈酸/二氧化硅相变微胶囊的制备及性能研究 [J]. 中国塑料, 2020, 34(2):1-8.
- [16] 童晓梅, 闫子英, 郝芹芹, 等. SiO<sub>2</sub> 包覆石蜡相变微胶囊的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(2):86-88.
- [17] 罗瑞涟. 二氧化硅壁材微胶囊相变储能材料制备与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [18] 刘志红, 吴唯, 张雪薇. HCPs 基/棕榈酸复合相变材料的制备及其储热性能 [J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2020, (3):360-367.
- [19] 何芳. 基于硅酸钠的二氧化硅包覆高级脂肪族烷烃相变微胶囊的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [20] 吴潘明, 王继芬, 张凯. SiO<sub>2</sub>/棕榈酸材料的制备及其热分析 [J]. 上海第二工业大学学报, 2016, 33(3):188-191.
- [21] Li J R, He L H, Liu T Z, *et al.* Preparation and characterization of PEG/SiO<sub>2</sub> composites as shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 118(11):48-53. ■