

棕榈醇-棕榈酸-月桂酸@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿
复合材料的制备与表征

张浩^{*1, 3}, 杨小妮²

(1. 安徽工业大学 建筑工程学院, 马鞍山 243032; 2. 西安建筑科技大学 华清学院, 西安 710043;

3. 安徽工业大学 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 马鞍山 243002)

摘要: 以 Ce-La-TiO₂ 空心微球作为载体材料, 棕榈醇(H)-棕榈酸(PA)-月桂酸(LA)作为相变材料, 采用溶胶-凝胶法与真空吸附法制备 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料, 利用 UV-Vis、XRD、DSC、DVS 和 SEM 分析技术测试与表征其光响应性能、热性能、湿性能、组成成分和微观形貌。结果表明: H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料呈现均匀的球体, 粒径较小且分散较好, 实现 Ce 离子与 La 离子协同作用; 当 Ce(NO₃)₃·6H₂O 与 La(NO₃)₃·6H₂O 的质量比为 1:1 时, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有最优的光响应性能; H-PA-LA 与 (Ce-La-TiO₂) 空心微球的质量比为 1:2 时, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有最优热性能; 真空干燥箱的真空度为 0.07 MPa 时, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有最优湿性能。

关键词: 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸; Ce-La-TiO₂ 空心微球; 光-热-湿; 复合材料

中图分类号: TB332; TU522.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)06-1542-07

Preparation and characterization of hexadecanol-palmitic acid-lauric
acid@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites

ZHANG Hao^{*1, 3}, YANG Xiaoni²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, MaAnshan 243032, China;

2. Huaqing College, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710043, China;

3. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling,
Ministry of Education, Anhui University of Technology, MaAnshan 243002, China)

Abstract: The hexadecanol (H)-palmitic acid (PA)-lauric acid (LA)@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites were prepared experimentally by the sol-gel method and the vacuum adsorption method, with the Ce-La-TiO₂ hollow microspheres as the carrier material and H-PA-LA as the phase change material separately. The light response property, heat property, mositure property, composition and microstructure were tested and characterized by UV-Vis, XRD, DSC, DVS and SEM, respectively. The results show that the H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites present as uniform spheres, with small particle size and good dispersion, which promotes the coordinated effect of La ions and Ce ions. When the mass ratio of Ce(NO₃)₃·6H₂O to La(NO₃)₃·6H₂O is 1:1, the H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites can obtain the optimal light response property. When the mass ratio of H-PA-LA to Ce-La-TiO₂ hollow microspheres is 1:2, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites show the best heat property. When the vacuum degree of vacuum drying oven is 0.07 MPa, the H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites show the optimal

收稿日期: 2017-05-25; 录用日期: 2017-08-22; 网络出版时间: 2017-08-25 13:50

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170825.002>

基金项目: 中国博士后科学基金(2017M612051); 陕西省教育厅专项科学研究计划(16JK2092); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学)项目(KF17-08)

通讯作者: 张浩, 博士, 副教授, 研究方向为环保型建筑节能材料 E-mail: fengxu19821018@163.com

引用格式: 张浩, 杨小妮. 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1542-1548.

ZHANG H, YANG X N. Preparation and characterization of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6): 1542-1548 (in Chinese).

moisture property.

Keywords: hexadecanol-palmitic acid-lauric acid; Ce-La-TiO_2 hollow microspheres; photocatalytic-heat-mositure; composites

目前,将具有光催化性能的半导体材料应用于建筑节能领域,以达到净化环境、节能减排的作用,已经成为环境协调型复合材料研究的热点^[1-2]。 TiO_2 因具有高活性、高化学稳定性和无毒等特点被研究,其中以掺杂改性的方式和增加比表面积的形式提高其在可见光源下的反应活性与接触面积是研究的重点^[3-5]。DONG 等^[6]对光催化剂降解甲苯的研究结果表明,C 掺杂的 TiO_2 比 P25 对甲苯有更好的可见光催化降解活性,在可见光区表现出明显的吸收效果。Liu 等^[7]以溶胶-凝胶法和水热结晶法制得 N 掺杂纳米 TiO_2 溶胶,通过喷雾涂法使 N 掺杂纳米 TiO_2 溶胶形成薄膜催化材料,实验结果表明,N 掺杂使 TiO_2 的吸收光谱红移至可见光区,具有稳定的光催化活性。ROALES J 等^[8]将改性 TiO_2 复合薄膜在紫外光下降解挥发性有机物,结果表明,不同的复合改性方法对 TiO_2 光催化降解的效果有较大的影响。但是上述研究极少关注 TiO_2 三维网络结构可能具有的调湿性能^[9-10],及 TiO_2 粒子之间孔隙的毛细吸附作用可以实现有机相变物质的封装^[11-12],从而导致所研究的改性 TiO_2 在可见光源下只具有净化环境的作用,无法真正实现当今室内环境舒适度的新要求,即舒适的温湿度和良好的空气品质,从而极大地限制了其在建筑领域的实际应用。如何利用改性 N-半导体材料具有的三维网络结对有机相变物质进行包裹,实现对室内环境温湿度与空气品质协调作用,尚未见相关公开报道。

本文以镧系元素中具有较高活泼性能的 Ce 与 La 作为改性元素,利用 Ce-La 在 TiO_2 晶格中引入缺陷或改变结晶度,在能带中引入杂质能级,从而抑制电子-空穴对的复合^[13-14]。同时,以棕榈醇(Hexadecanol, H)-棕榈酸(Palmitic acid, PA)-月桂酸(Lauric acid, LA)作为有机相变材料,利用三种相变材料配置能满足适宜建筑要求的三元相变材料,以解决单一相变材料不能满足建筑相变温度的问题^[15-16]。采用溶胶-凝胶法^[17]和真空吸附法^[18]制备 H-PA-LA@(Ce-La-TiO_2)光-热-湿复合材料,利用 UV-Vis、XRD、DSC、DVS 和 SEM 等分析技术对 H-PA-LA@(Ce-La-TiO_2)光-热-湿复合材料^[19]的光响应性能、热性能、湿性能、组成成分和微观

形貌进行测试。上述研究实现材料的光响应性能、湿性能与热性能的复合,以达到同时调节室内温湿度和净化室内空气的目的^[20-21],为多功能环境协调型复合材料在建筑领域中研究与应用提供理论基础和技术支持。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

正硅酸四乙酯、钛酸四丁酯、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 均为 AR, 上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇,AR,天津市天力化学试剂有限公司;NaOH、HCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 均为 AR, 上海山浦化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮,AR, 玖碧克新材料科技(上海)有限公司;棕榈醇(Hexadecanol, H)、棕榈酸(Palmitic acid, PA)和月桂酸(Lauric acid, LA), 均为 AR, 天津市福晨化学试剂厂;实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

首先,将 50 mL 无水乙醇、20 mL 去离子水和 2.5 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于锥形瓶中,室温磁力搅拌 20 min 使之混合均匀;逐滴滴加 3 mL 正硅酸四乙酯和 30 mL 无水乙醇组成的混合液,控制在 30 min 滴完。滴完之后继续磁力搅拌 4 h 使之充分反应,将制备出的纳米 SiO_2 小球用无水乙醇离心洗涤 3 次,并且分散在 20 mL 无水乙醇中成为纳米 SiO_2 小球分散液。

其次,向纳米 SiO_2 小球分散液中依次加入 50 mL 无水乙醇、0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮和 0.03 g 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比不同),经过超声分散 30 min,使之成为分散均匀的混合液 A;将 1.5 mL 钛酸丁酯滴入 30 mL 无水乙醇中,搅拌均匀,形成混合液 B;同时将混合液 B 逐滴滴入混合液 A 中,控制 30 min 滴完,获得混合液 C。

然后,将混合液 C 缓慢升温至 75°C ,恒温回流并磁力搅拌 90 min,经过无水乙醇离心洗涤 5 次, 60°C 真空干燥,获得 TiO_2 - SiO_2 复合空心微球凝胶;将 TiO_2 - SiO_2 复合微球凝胶在 500°C 下进行煅烧,保温时间为 2 h,获得 TiO_2 - SiO_2 复合微球;将 TiO_2 - SiO_2 复合微球分散在 30 mL 去离子水中,加

入 50 mL 浓度为 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 然后中速磁力搅拌, 升温至 85°C , 反应 3 h 后, 用去离子水离心洗涤 4 次, 以去除 SiO_2 模板, 并置于 60°C 的真空干燥箱干燥, 获得 Ce-La- TiO_2 空心微球。

最后, 将 H、PA 和 LA 按质量分数比 30%、20%、50% 混合并称量放入烧杯中, 在 60°C 水浴条件下溶解并搅拌 2 h 使其分散均匀, 获得 H-PA-LA; 同时将 Ce-La- TiO_2 空心微球与一定量 H-PA-LA 进行混合, 置于温度为 50°C 真空恒温干燥箱中, 控制不同的真空度, 将 H-PA-LA 压入 Ce-La- TiO_2 空心微球的空腔中, 充分反应 1 h 后打开通气阀, 重复 3 次, 获得 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料。

1.3 性能测试及表征

采用日本岛津公司 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测试 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料的光响应性能; 采用美国 TA 2910 型差示扫描量热仪测试 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料的热性能; 采用英国 SMS 公司 DVS Intrinsic 型动态水分吸附分析仪测试 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料的湿性能; 采用德国 Bruker 公司 SMARTAPEX II 型 X 射线衍射仪测试 Ce-La- TiO_2 空心微球的组成成分; 采用日本日立公司 S4800 冷场发射型扫描电镜测试 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比对 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光响应性能的影响

图 1 为不同 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比对 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料光响应性能的影响。可以看出, H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料的光响应性能均出现不同程度的“红移”, 说明 Ce-La 共掺杂可以促使 TiO_2 内部形成新的能级, 降低 TiO_2 的带隙, 从而使能量较小的光子也能够捕获 e^- 和 h^+ , 进一步增加光子的利用效率, 增强 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料对可见光源的响应能力, 提高其光催化性能。

由图 1 还可以看出, 随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量比的增加, H-PA-LA@ (Ce-

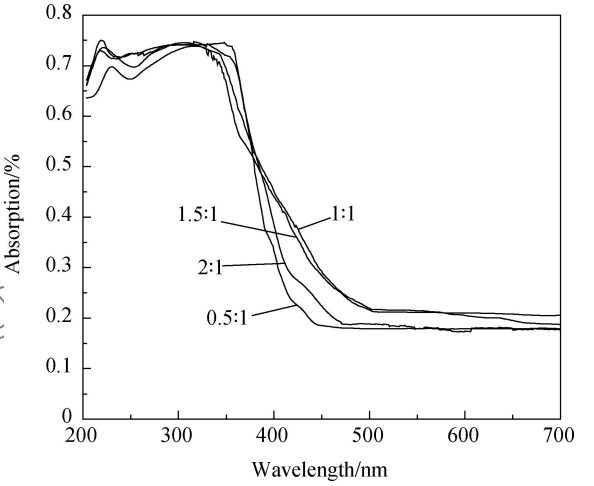


图 1 不同 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比对 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料光响应性能的影响
Fig. 1 Effects of different mass ratios of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the light response property of H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) photocatalytic-heat-moisture composites (H—Hexadecanol; PA—Palmitic acid; LA—Lauric acid)

La- TiO_2) 光-热-湿复合材料对可见光源的响应性能先增加后降低, 当 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 1 : 1 时, H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料对可见光源具有最佳的响应性能。这是由于 Ce 离子和 La 离子对 TiO_2 的掺杂属于浅能级掺杂方式, Ce 离子半径为 $0.093\sim 0.103\text{ nm}$, La 离子半径为 0.106 nm , 均大于 Ti 离子半径 0.075 nm , 当 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比适当时, Ce 离子与 La 离子协同作用才能更好地诱发 TiO_2 中新能级的产生, 形成更多的氧缺陷及晶格畸变, 提高 H-PA-LA@ (Ce-La- TiO_2) 光-热-湿复合材料的“红移”效果。当 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比过大或过小时, Ce 离子与 La 离子的协同作用均受到限制。

图 2 为不同 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量比的 Ce-La- TiO_2 空心微球的 XRD 图谱。可以看出, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 TiO_2 的掺杂使 Ce-La- TiO_2 空心微球均在 (101)、(004)、(200) 和 (105) 晶面出现锐钛矿型 TiO_2 特征峰, 同时没有出现 Ce 氧化物相与 La 氧化物相的特征衍射峰, 说明 Ce 离子与 La 离子均匀的分散在 TiO_2 晶格中。进一步分析图 2 可以看出, 不同 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比对 Ce-La- TiO_2 空心微球的衍射峰强度和峰

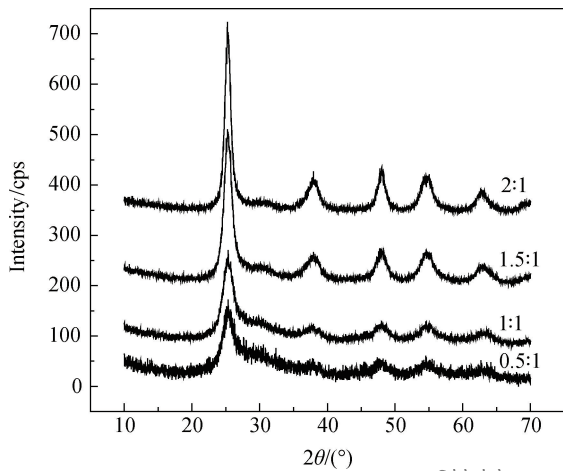


图 2 不同 Ce(NO₃)₃·6H₂O 与 La(NO₃)₃·6H₂O 质量比的 Ce-La-TiO₂ 空心微球 XRD 图谱

Fig. 2 Ce-La-TiO₂ hollow microspheres XRD patterns of different mass ratios of Ce(NO₃)₃·6H₂O to La(NO₃)₃·6H₂O

型有显著影响, 根据 $2\theta=25.3^\circ$ 的 (101) 晶面衍射峰强度和峰型及下两式

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d} = 3.4 \tan \theta \tag{1}$$

$$D_{\text{hik}} = k\lambda / (\beta \cos \theta) \tag{2}$$

其中: ϵ 为晶格畸变; β 为半高宽; θ 为衍射角; D_{hik} 为晶粒尺寸; k 为系数; λ 为发射波长, 计算得到的 Ce-La-TiO₂ 空心微球晶粒尺寸为 9~13 nm, 其中当 Ce(NO₃)₃·6H₂O 与 La(NO₃)₃·6H₂O 的质量比为 1:1 时, Ce-La-TiO₂ 空心微球晶粒尺寸最小, 即 9 nm, 说明合适的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 与 La(NO₃)₃·6H₂O 的质量比有利于 Ce-La-TiO₂ 空心微球细化晶体尺寸。因此, 当 Ce(NO₃)₃·6H₂O 与 La(NO₃)₃·6H₂O 的质量比为 1:1 时, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有最优的光响应性能。

2.2 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 相变调温性能的影响

表 1 为不同 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微

球的质量比对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料相变调温性能的影响。可以看出, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料在相变温度为 24.23~29.75℃ 之间, 均具有一定的相变调温性能, 说明 H-PA-LA 具有稳定的热性能, 并且 H-PA-LA 已经进入 Ce-La-TiO₂ 空心微球内。

由表 1 还可以看出, 随着 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球质量比的增加, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的相变潜热增加, 同时 Ce-La-TiO₂ 空心微球中相变材料质量分数也增加。对比 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比和 Ce-La-TiO₂ 空心微球中相变材料质量分数可以看出, 当 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比为 1:4、1:3 和 1:2 时, Ce-La-TiO₂ 空心微球中相变材料质量分数与 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比基本一致; 当 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比为 1:1 时, Ce-La-TiO₂ 空心微球中相变材料质量分数与 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比存在较大差异。这是由于 H-PA-LA 过量时, 超出了 Ce-La-TiO₂ 空心微球的包裹能力, 出现 H-PA-LA 泄漏。

图 3 为 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的 SEM 图像。可以看出, 当 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比为 1:4、1:3 和 1:2 时, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料呈现均匀的球体, 粒径较小且分散较好, 说明 H-PA-LA 较好地充填于 Ce-La-TiO₂ 空心微球, 有利于 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的相变调温性能。当 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比为 1:1 时, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料呈现明显的团聚, 粒径增大且表面出现附着物, 说明 H-PA-LA 过量, 超出 Ce-La-TiO₂ 空心微球的包裹能力, 泄漏出的 H-PA-LA 在 Ce-La-TiO₂ 空心微球表面堆积, 影响 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的相变调

表 1 不同 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料相变调温性能的影响

Table 1 Effects of different mass ratios of H-PA-LA to Ce-La-TiO₂ hollow microspheres on the phase change-temperature controlling property of H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites

Mass ratio of H-PA-LA to Ce-La-TiO ₂ hollow microspheres	Phase transition temperature/℃	Phase change enthalpy/(J·g ⁻¹)	Actual mass fraction of H-PA-LA in H-PA-LA@ (Ce-La-TiO ₂)/%
1:4	24.65—29.76	34.76	19.71
1:3	23.97—29.32	43.43	24.63
1:2	24.23—29.53	57.87	32.82
1:1	24.58—29.69	66.68	37.82

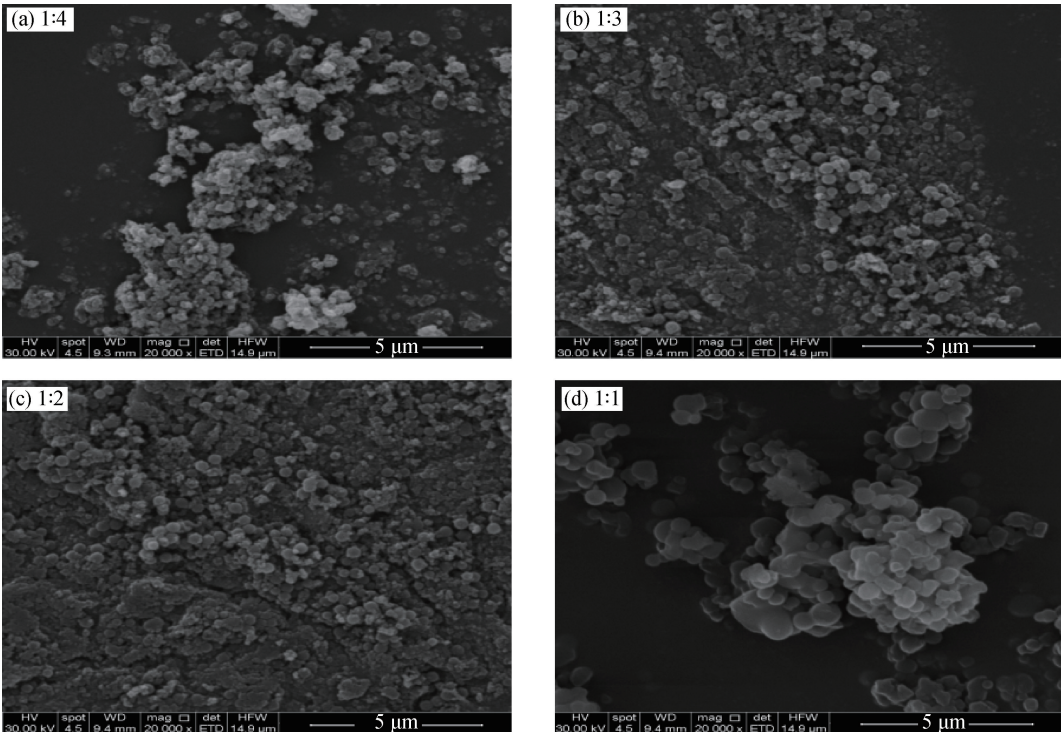


图 3 不同 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites with different mass ratios of H-PA-LA to Ce-La-TiO₂ hollow microspheres

温性能。因此，当 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比为 1 : 2 时，H-PA-LA@Ce-La-TiO₂ 光-热-湿复合材料具有最优的相变调湿性能。

2.3 真空度对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 储湿调湿性能的影响

表 2 为不同真空干燥箱的真空度对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料储湿调湿性能的影响。可以看出，H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料在相对湿度为 35 % ~ 85 % 之间时，均有一定的储湿调湿性能，说明 Ce-La-TiO₂ 空心微球的多孔结构具有稳定的湿性能。

由表 2 还可以看出，随着真空干燥箱的真空度增加，H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料

在相对湿度为 35 % ~ 85 % 之间的平衡含湿量均先增加后降低，当真空干燥箱的真空度为 0.07 MPa 时，H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料在相对湿度为 35 % ~ 85 % 之间的平衡含湿量最大。

图 4 为 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO) 光-热-湿复合材料的 SEM 图像。可以看出，当真空干燥箱的真空度为 0.03 MPa 时，H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料呈现明显的团聚现象，这是由于真空度较低，造成部分 H-PA-LA 没有填充于 Ce-La-TiO₂ 空心微球，在其表面残留，影响 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的储湿调湿性能。当真空干燥箱的真空度为 0.05 MPa 和 0.07 MPa 时，H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的团聚

表 2 不同真空干燥箱的真空度对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料储湿调湿性能的影响

Table 2 Effects of different vacuum of vacuum drying oven on the humidity storage-humidity controlling property of H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites

Vacuum of vacuum drying oven/MPa	Equilibrium moisture content/(g•g ⁻¹)					
	RH 35%	RH 45%	RH 55%	RH 65%	RH 75%	RH 85%
0.03	0.0105	0.0206	0.0276	0.0390	0.0545	0.0658
0.05	0.0347	0.0478	0.0574	0.0805	0.1078	0.1239
0.07	0.0356	0.0671	0.0813	0.1184	0.1458	0.1666
0.09	0.0182	0.0242	0.0299	0.0526	0.0734	0.1098

Note: RH—Relative humidity.

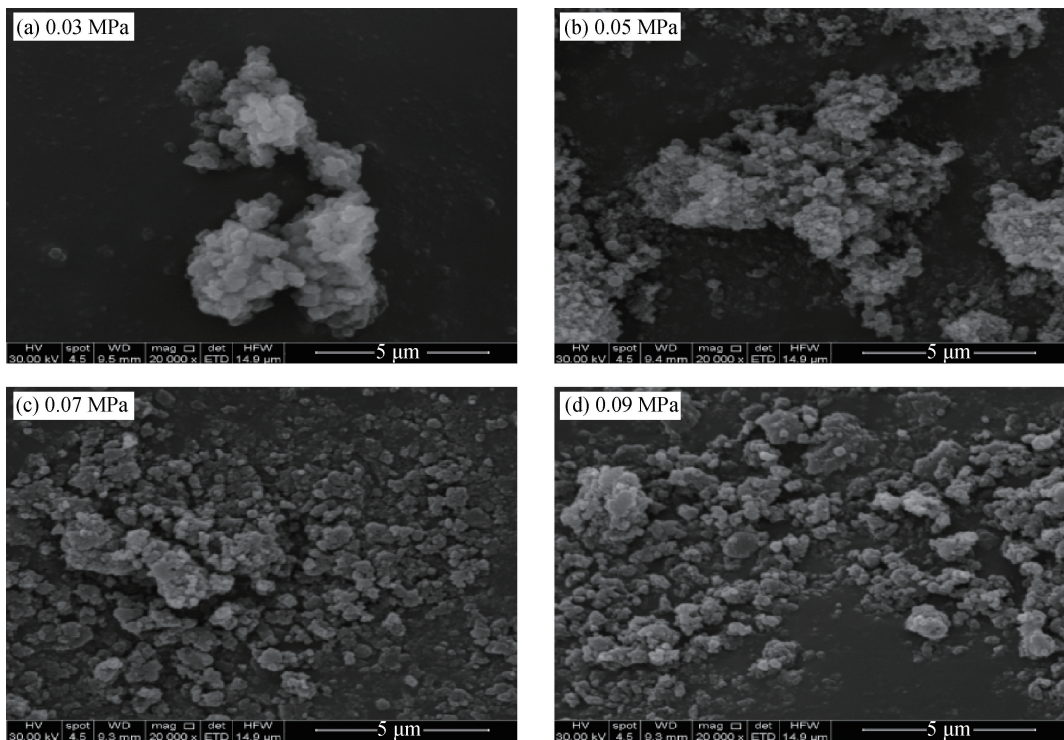


图 4 不同真空干燥箱的真空度 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-moisture composites with different vacuum of vacuum drying oven

现象明显好转, 分散性较好, 这是由于真空度增加, 能够提高 H-PA-LA 在 Ce-La-TiO₂ 空心微球中的充填率, 改善 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的储湿调湿性能。当真空干燥箱的真空度为 0.09 MPa 时, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料再次呈现明显的团聚现象及破损现象。这是由于真空度过大, 其负压造成部分 Ce-La-TiO₂ 空心微球结构破坏, 即空腔破坏, 导致 H-PA-LA 泄漏, 影响 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的储湿调湿性能。因此, 当真空干燥箱的真空度为 0.07 MPa 时, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有最优的储湿调湿性能。

3 结 论

(1) 当 Ce(NO₃)₃·6H₂O 与 La(NO₃)₃·6H₂O 的质量比为 1 : 1 时, 有利于 (Ce-La-TiO₂) 空心微球细化晶体尺寸; 同时 Ce 离子与 La 离子协同作用, 使棕榈醇 (Hexadecanol, H)-棕榈酸 (Palmitic acid, PA)-月桂酸 (Lauric acid, LA) @ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有最优的光响应性能。

(2) 当 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比为 1 : 2 时, Ce-La-TiO₂ 空心微球中相变材料质量分数和 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的

质量比基本一致; 材料呈现均匀的球体, 粒径较小且分散较好, 使 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有最优的相变调湿性能。

(3) 当真空干燥箱的真空度为 0.07 MPa 时, 材料的分散性最好, 能够提高 H-PA-LA 在 Ce-La-TiO₂ 空心微球中的充填率, 使 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有最优的储湿调湿性能。

参考文献:

[1] FUJISHIMA A, HONDA A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37-38.

[2] OLLIS D, PICHAT P, SERPONE N. TiO₂ photocatalysis-25 years[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99 (3-4): 377-387.

[3] YU C L, FAN C F, YU J M, et al. Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV light irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(1): 140-146.

[4] LI P, DENG S H, LI Y B, et al. First-principles study on neutral nitrogen impurities in zinc oxide[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2012, 25(1): 48-52.

[5] SALTHAMMER T, MENTESE S, MARUTZKY R. Form-

- aldehyde in the indoor environment[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2536-2572.
- [6] DONG F, GUO S, WANG H Q, et al. Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO₂ nanomaterials prepared by a green synthetic approach[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(27): 13285-13292.
- [7] LIU W X, JIANG P J, SHAO W H, et al. A novel approach for the synthesis of visible-light-active nanocrystalline N-doped TiO₂ photocatalytic hydrosol[J]. *Solid State Sciences*, 2014, 33: 45-48.
- [8] ROALES J, PEDROSA J, CANO M, et al. Anchoring effect on (tetra)carboxyphenyl porphyrin/TiO₂ composite films for VOC optical detection[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(3): 1974-1981.
- [9] 李魁山, 张旭, 韩星, 等. 建筑材料等温吸放湿曲线性能实验研究[J]. *建筑材料学报*, 2009, 12(1): 81-84.
LI Kuishan, ZHANG Xu, HAN Xing, et al. Experimental research of isothermal sorption curve of building materials [J]. *Journal of Building Materials*, 2009, 12(1): 81-84 (in Chinese).
- [10] 黄子硕, 于航, 张美玲. 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(2): 310-314.
HUANG Zishuo, YU Hang, ZHANG Meiling. Humidity-control materials and their humidity absorption and desorption rate variation[J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 2014, 42(2): 310-314 (in Chinese).
- [11] HE F, WANG X D, WU D Z. New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor[J]. *Energy*, 2014, 67(4): 223-233.
- [12] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2): 318-345.
- [13] 刘阳龙, 郑玉婴, 尚鹏博. 铈掺杂的 TiO₂ 的制备及光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(7): 699-705.
LIU Yanglong, ZHENG Yuying, SHANG Pengbo. Preparation, characterization and photocatalytic property of Eu-doped TiO₂ hollow microspheres[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(7): 699-705 (in Chinese).
- [14] 尚鹏博, 郑玉婴, 冀峰, 等. 锌离子掺杂的二氧化钛介孔空心微球的制备及光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(10): 2323-2331.
- SHANG Pengbo, ZHENG Yuying, JI Feng, et al. Zinc doped TiO₂ mesoporous hollow microspheres: Preparation and photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(10): 2323-2331 (in Chinese).
- [15] 付路军, 董发勤, 杨玉山, 等. 二元脂肪酸/SiO₂ 复合相变储能材料的制备与表征[J]. *功能材料*, 2013, 44(4): 548-551.
FU Lujun, DONG Faqin, YANG Yushan, et al. Preparation and characterization of binary fatty acid/SiO₂ composite phase change energy storage materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(4): 548-551 (in Chinese).
- [16] 于永生, 井强山, 宋方方. 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究[J]. *建筑材料学报*, 2013, 16(1): 97-101.
YU Yongsheng, JING Qiangsheng, SONG Fangfang. Study on the ternary phase change system of H/PA/LA[J]. *Journal of Building Materials*, 2013, 16(1): 97-101 (in Chinese).
- [17] 张浩, 黄凯, 黄新杰. Ce-TiO₂ 光催化涂料降解甲醛溶液的性能研究及预测模型[J]. *稀土*, 2014, 35(4): 18-24.
ZHANG Hao, HUANG Kai, HUANG Xinjie. Study on degradation effect of Ce-TiO₂ photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model [J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(4): 18-24 (in Chinese).
- [18] 张鸿, 武晓华, 王晓磊, 等. 月桂酸/十六醇/二氧化硅复合相变材料的结构与性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, 28(5): 672-675.
ZHANG Hong, WU Xiaohua, WANG Xiaolei, et al. Structure and properties of lauric acid/cetyl alcohol/silicon dioxide composite phase change material [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2010, 28(5): 672-675 (in Chinese).
- [19] 张浩, 杨小妮, 徐远迪, 等. 制备均匀粒度分布的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸@Ce-La/TiO₂ 光-热-湿复合材料[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(5): 1236-1243.
ZHANG Hao, YANG Xiaoni, XU Yuandi, et al. Preparation of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid @ Ce-La/TiO₂ photocatalytic-heat-mositure composites with uniform particle size distribution[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(5): 1236-1243 (in Chinese).
- [20] RAO Z H, WANG S F, ZHANG Z G. Energy saving latent heat storage and environmental friendly humidity-controlled materials for indoor climate[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 3136-3145.
- [21] HUYNH C K. Building energy saving techniques and indoor air quality: A dilemma[J]. *International Journal of Ventilation*, 2010, 9(1): 93-98.