

表面功能化

多孔 Ni/CNT/Ni₃S₂ 复合薄膜体系的设计
及其光热海水淡化性能李琪¹, 李晓云¹, 魏娜¹, 宫李科¹, 李梦涵¹, 崔洪芝^{1,2}

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要: **目的** 针对目前水资源短缺的问题, 设计 Ni/CNT/Ni₃S₂ 复合薄膜, 并测试其光热海水淡化性能。**方法** 在多孔 Ni 网上, 采用化学气相沉积 (CVD) 和水热合成相结合的方法制备 Ni/CNT/Ni₃S₂ 复合薄膜, 并构建太阳能蒸发器。利用 SEM、TEM 对样品的微观形貌进行表征, 通过 XRD、XPS 分析样品的物相组成和表面元素, 利用紫外可见近红外光谱分析蒸发器的光吸收能力, 通过电感耦合等离子体光发射光谱仪检测海水淡化前后的离子浓度变化。**结果** 在制备的蒸发器中, Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器表现出优异的性能, 在整个太阳光谱能吸收 90.1% 的太阳光。在 1 个太阳的光照强度下, 蒸发速率高达 2.57 kg/(m²·h), 在不同质量分数的盐溶液中也具有很好的蒸发效果。此外, 淡化后的海水、污水中的离子浓度达到世界卫生组织对安全饮用水规定的标准。**结论** 多孔 Ni 基底具有大孔结构, 既能漂浮于水面上实现界面加热, 又能提供水的运输通道与蒸汽逸出通道, 有很好的耐腐蚀性和机械强度。CNT 和 Ni₃S₂ 具有优异的光热转换能力, 并且隔热层限制了热量向水体的传递, 提高了蒸发器的蒸发速率。制备的 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 太阳能蒸发器在海水淡化方面有很大的应用潜力。

关键词: 复合材料; 薄膜; 太阳能; 界面蒸发; 海水淡化

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)04-0354-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.04.031

Design of Porous Ni/CNT/Ni₃S₂ Composite Film
System for Solar DesalinationLI Qi¹, LI Xiao-yun¹, WEI Na¹, GONG Li-ke¹, LI Meng-han¹, CUI Hong-zhi^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China)

收稿日期: 2022-04-06; 修订日期: 2022-04-25

Received: 2022-04-06; Revised: 2022-04-25

基金项目: 国家自然科学基金 (U2106216, 51772176, 51971121, 52002228); 山东省重大创新工程 (2019JZZY010303, 2019JZZY010360)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (U2106216, 51772176, 51971121, 52002228); Major-Special Science and Technology Projects in Shandong Province (2019JZZY010303, 2019JZZY010360)

作者简介: 李琪 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 Ni 基多孔光热材料的制备及其海水淡化性能。

Biography: LI Qi (1998-), Female, Postgraduate, Research focus: preparation of Ni-based porous photothermal materials and seawater desalination properties.

通讯作者: 魏娜 (1988—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为光热材料的制备及海水淡化。

Corresponding author: WEI Na (1988-), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: preparation of photothermal materials and seawater desalination.

通讯作者: 崔洪芝 (1965—) 女, 博士, 教授, 主要研究方向为多孔结构功能一体化材料。

Corresponding author: CUI Hong-zhi (1965-), Female, Doctor, Professor, Research focus: porous structure and function integrated material.

引文格式: 李琪, 李晓云, 魏娜, 等. 多孔 Ni/CNT/Ni₃S₂ 复合薄膜体系的设计及其光热海水淡化性能[J]. 表面技术, 2023, 52(4): 354-362.

LI Qi, LI Xiao-yun, WEI Na, et al. Design of Porous Ni/CNT/Ni₃S₂ Composite Film System for Solar Desalination[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 354-362.

ABSTRACT: The shortage of fresh water resources has become one of the most serious global challenges faced by human beings in the 21st century. The interface solar desalination technology has received extensive attention due to its advantages of energy saving and environmental protection. By virtue of photothermal materials, interface solar desalination absorbs solar energy and converts it into thermal energy, which is heated at the air-water interface and condensed by steam to produce clean drinking water from polluted water. Well research progress has been made in carbon materials such as carbon nanotube, but the high thermal conductivity of CNT will cause a large heat loss. Through designing the combination of CNT and other materials, better water evaporation performance can be achieved.

CNT was grown by chemical vapor deposition (CVD). The quartz boat with porous Ni mesh was placed in a tube furnace, heated to 860 °C under N₂ atmosphere, and the mixed solution of acetonitrile and ferrocene was injected for 40 min to obtain Ni/CNT. 1.45 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O and 0.16 g thiourea were dissolved in 30 mL deionized water to obtain a homogeneous solution. The Ni/CNT and the uniform solution were placed in a 50 mL Teflon lined stainless steel autoclave, and maintained at 120 °C in an oven for 8, 10, 12, and 16 h, respectively. After drying, Ni/CNT/Ni₃S₂ was obtained. The surface morphologies and structure of samples were characterized by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The phase composition and surface elements of samples were recorded by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). UV-Vis-NIR spectroscopy was used to analyze the light absorption capacity of solar evaporator and electronic balance was used to record the evaporation of seawater. The change of ion concentration before and after seawater desalination was measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES).

Ni/CNT/Ni₃S₂ composite film was successfully prepared by CVD and hydrothermal synthesis on porous Ni mesh, and solar evaporator was constructed. CNTs were bent and wound on the porous Ni mesh, and Ni₃S₂ was uniformly coated on the CNTs. The best hydrothermal time for Ni₃S₂ preparation was 12 h. Porous Ni substrate has macroporous structure, which can not only float on the water surface to achieve interfacial heating, but also provide water transport channel and steam escape channel, with good corrosion resistance and mechanical strength. CNT and Ni₃S₂ have excellent photothermal conversion capacity. The Ni/CNT/Ni₃S₂-12 solar evaporator can absorb 90.1% sunlight in the whole solar spectrum. Under the illumination intensity of one sunlight, the evaporation rate of Ni/CNT/Ni₃S₂-12 solar evaporator is as high as 2.57 kg·m⁻²·h⁻¹. The Ni/CNT/Ni₃S₂-12 solar evaporator can still maintain a high evaporation rate during the 48 h cycle, showing good cycle stability and it also has a good evaporation effect in different mass fractions of salt solutions. The concentration of ions in desalinated seawater and sewage reaches the World Health Organization's (WHO) standard for safe drinking water, indicating that the Ni/CNT/Ni₃S₂-12 solar evaporator has great potential in practical application of desalination.

KEY WORDS: composites; thin films; solar energy; interfacial evaporation; desalination

随着全球范围内淡水资源短缺问题日益严峻,海水淡化技术得到了越来越高的重视,特别是太阳能海水淡化技术因其节能、环保等优点而获得了广泛的关注。但传统的太阳能海水淡化技术,光热转换效率低,热损失严重,限制了其发展和应用^[1]。近年来,界面太阳能海水淡化技术利用光热材料在空气-水界面将太阳能转化为热能,限制能量向外界的转换,抑制不必要的热量损失,大大提高了光热转换效率^[2-4],而高效的光热转换依赖于优异的太阳能光热材料。

目前,广泛报道的光热材料包括天然材料^[5-7]、碳基材料^[8-9]、金属纳米粒子^[10-12]、半导体材料^[13-14]、多孔聚合物^[15-16]等。碳材料中存在大量的共轭 π 键,对电子激发所需的能量较少,几乎可以捕获整个太阳光谱,具有很高的光吸收能力。同时,碳材料来源广泛,成本低,其自身性质使碳材料易于形成各种结构,能够与各类基底和光热材料结合^[17]。如将碳纳米管(CNT)薄膜和定性滤纸组装成一种膜蒸馏装置^[18],

可以有效地收集太阳能,在 1 个太阳光强(1 kW·m⁻²)下达到 1.31 kg/(m²·h)的蒸发速率。将超黑 CNT 设计成垂直阵列^[19],在 280~820 nm 内能达到 99% 以上的光吸收率,收集海水产生的水蒸气,符合饮用水的标准。因此本文选择 CNT 这一经典的碳材料进行研究,CNT 在光照下以晶格振动的形式产生热量,加热表面吸光层,提高表面温度。但 CNT 的热导率过高,蒸发过程中向外界散发热量,易造成不必要的热损失。另外,半导体材料也是目前海水淡化研究的热点,其价格低廉,易于制备,结构稳定^[20]。Xu 等^[21]制备的纳米级 Ni₃S₂@NF 表现出良好的太阳能吸收(93.13%),在 1 kW/m² 的光强下蒸发率最高达到 1.53 kg/(m²·h),由于蒸发器具有亲水性,长期光照易出现盐堆积现象,影响蒸发器的性能。在多孔 Ni 表面通过原位生长 Ni₃S₂^[22],能够在太阳能蒸发过程中达到良好的协同热管理,并产生清洁的水。本文将 Ni₃S₂ 负载到 CNT 上制备复合光热材料, Ni₃S₂ 的热

导率低于 CNT, 能够将热量局域在光热材料表面, 促进海水蒸发。

虽然太阳能蒸发器的设计取得了很大的进展, 但在材料的设计上仍存在一些不足^[23], 比如机械强度高的材料作为基材易碎, 长期光照导致太阳吸收体表面盐沉淀, 原材料成本高等问题。为了改善以上问题, 本文使用具有耐腐蚀性好、机械强度高的多孔 Ni 网作为光热材料的基底, 先采用化学气相沉积 (CVD) 法, 在多孔 Ni 网上制备 CNT, 再利用水热合成法制备 Ni_3S_2 , 搭建疏水 Ni/CNT/ Ni_3S_2 太阳能蒸发器。通过改变水热时间, 制备系列 Ni/CNT/ Ni_3S_2 太阳能蒸发器, 对其蒸发性能进行研究。

1 试验

1.1 材料

试验所用主要材料有: 二茂铁 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$, 纯度 99%)、乙腈 (CH_3CN , 纯度 99%)、丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 纯度 99.5%) 和无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 纯度 >99.7%) 购于成都科隆化工有限公司; 六水合硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 98.0\%$] 购自国药集团化学试剂有限公司; 硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 纯度 $\geq 99.0\%$) 购自天津瑞金特化工有限公司, 以上药品均为分析纯。多孔 Ni 网 (孔径为 0.15 mm) 购于康威丝网有限公司。

1.2 基底预处理

先将多孔 Ni 网裁成 2 cm×2 cm, 然后用丙酮、无水乙醇、3 mol/L 盐酸、去离子水分别超声清洗 5 min, 去除表面杂质和氧化物。经干燥后, 得到预处理的多孔 Ni 网。

1.3 薄膜制备

1.3.1 CNT 的制备

采用 CVD 法在管式炉中 860 °C 下生长 CNT。以乙腈为碳源, 二茂铁为催化剂, 将装有多孔 Ni 网的石英舟放入管式炉中, 在 N_2 (500 sccm) 气氛下加热, 升温至 860 °C 后, 调节 N_2 流量为 200 sccm, 同时注射乙腈和二茂铁的混合溶液 40 min, 关闭管式炉。待管式炉冷却至室温, 得到 Ni/CNT。

1.3.2 Ni_3S_2 的制备

将 1.45 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.16 g 硫脲溶于 30 mL 去离子水中, 超声搅拌得到均匀溶液。将 Ni/CNT 置于 50 mL 水热反应釜中, 倒入配制好的均匀溶液, 放到干燥箱中在 120 °C 下分别保存 8、10、12、16 h。反应釜自然冷却至室温, 用去离子水冲洗, 干燥后得到 Ni/CNT/ Ni_3S_2 , 将样品分别命名为 Ni/CNT/ Ni_3S_2 -8、Ni/CNT/ Ni_3S_2 -10、Ni/CNT/ Ni_3S_2 -12、Ni/CNT/ Ni_3S_2 -16。

1.4 材料表征

用 X 射线衍射仪 (Rigaku Ultima IV) 对样品的晶体结构进行表征, 扫描速度为 4 (°)/min。通过扫描电子显微镜 (SEM, Apreo S HiVac) 和透射电子显微镜 (TEM, FEI Talos F200) 分析样品的微观形貌。在 200~2 500 nm 内, 以 BaSO_4 粉体为参照, 用 Lambda 750 S 光谱仪记录紫外-可见-近红外漫反射光谱。吸光度由式 (1) 计算得到, 其中 T 和 R 分别为透射率和反射率。使用 DRE-III 型导热系数测试仪测量材料的热导率。利用红外成像仪 (Fluke TiS40) 记录样品的表面温度。用接触角分析仪 (JY-82B) 测定样品表面的水接触角。使用电感耦合等离子体光发射光谱仪 (ICP-OES, Agilent 720ES) 测量海水中的离子浓度。

$$A = 1 - R - T \quad (1)$$

1.5 太阳能海水淡化试验

太阳能海水淡化试验在室温 (≈ 25 °C) 下进行, 相对湿度约为 40%。采用氙灯 (CELHXF300, AM1.5) 作为太阳模拟器, 聚苯乙烯 (PE) 泡沫作为隔热层, Ni/CNT/ Ni_3S_2 作为太阳能吸收体, 与棉花共同搭建太阳能蒸发器, 将其漂浮在装有 80 mL 海水的聚四氟乙烯 (PTFE) 容器内进行性能测试。海水蒸发速率可由式 (2) 计算得到:

$$V = \frac{m}{At} \quad (2)$$

式中: m 为蒸发过程中水团变化量, kg; A 为太阳吸收器表面积, m^2 ; t 为太阳照射时间, h。

蒸发焓可由式 (3) 计算得到。

$$U_{\text{in}} = \Delta H_{\text{vap}} m_0 = \Delta H_{\text{equ}} m_g \quad (3)$$

式中: ΔH_{vap} 和 ΔH_{equ} 分别为水和样品的蒸发焓; m_0 和 m_g 分别为水和样品单位时间内的质量变化。

2 结果及讨论

2.1 样品的微观结构表征

由图 1a 可以看出, 原始多孔 Ni 网呈银白色, 表面光滑。在 CVD 制备过程中, 乙腈作为碳源, 高温下裂解出碳原子, 碳原子吸附在催化剂颗粒的表面, 在气流的作用下通过扩散析出, 在多孔 Ni 网表面长成 CNT^[24]。由图 1b、c 可见, CNT 弯曲缠绕生长, 样品表面变得粗糙, CNT 层的厚度约为 1.058 μm 。在水热合成过程中, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 反应分解, 在 Ni/CNT 表面形成 Ni_3S_2 ^[25]。图 1d 和 e 为 Ni/CNT/ Ni_3S_2 的低倍 SEM 图像, Ni_3S_2 包覆在 CNT 上, 在多孔 Ni 的骨架上生长异质结构, CNT/ Ni_3S_2 层的厚度约为 4.173 μm 。图 1f—i 分别为 Ni/CNT/ Ni_3S_2 -8、Ni/CNT/ Ni_3S_2 -10、Ni/CNT/ Ni_3S_2 -12、Ni/CNT/ Ni_3S_2 -16 的高倍 SEM 形貌。Ni/CNT/ Ni_3S_2 -8 的表面

相对较光滑 (见图 1f), 由于保温时间的增加, Ni/CNT/Ni₃S₂-10 和 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的 Ni₃S₂ 形成块状结构包覆在 CNT 上^[26]。Ni₃S₂ 由卷曲的纳米片组成, 这些纳米片相互连接。Ni/CNT/Ni₃S₂-16 表面出现簇

状结构, 与纳米片相连接 (见图 1i), 间隙的尺寸极小, 排列较为紧密。

图 2a 是 Ni/CNT/Ni₃S₂ 横截面的 EDS 图像 (区域 1 为环氧树脂镶嵌料), 检测到 Ni、C、S 3 种元素,

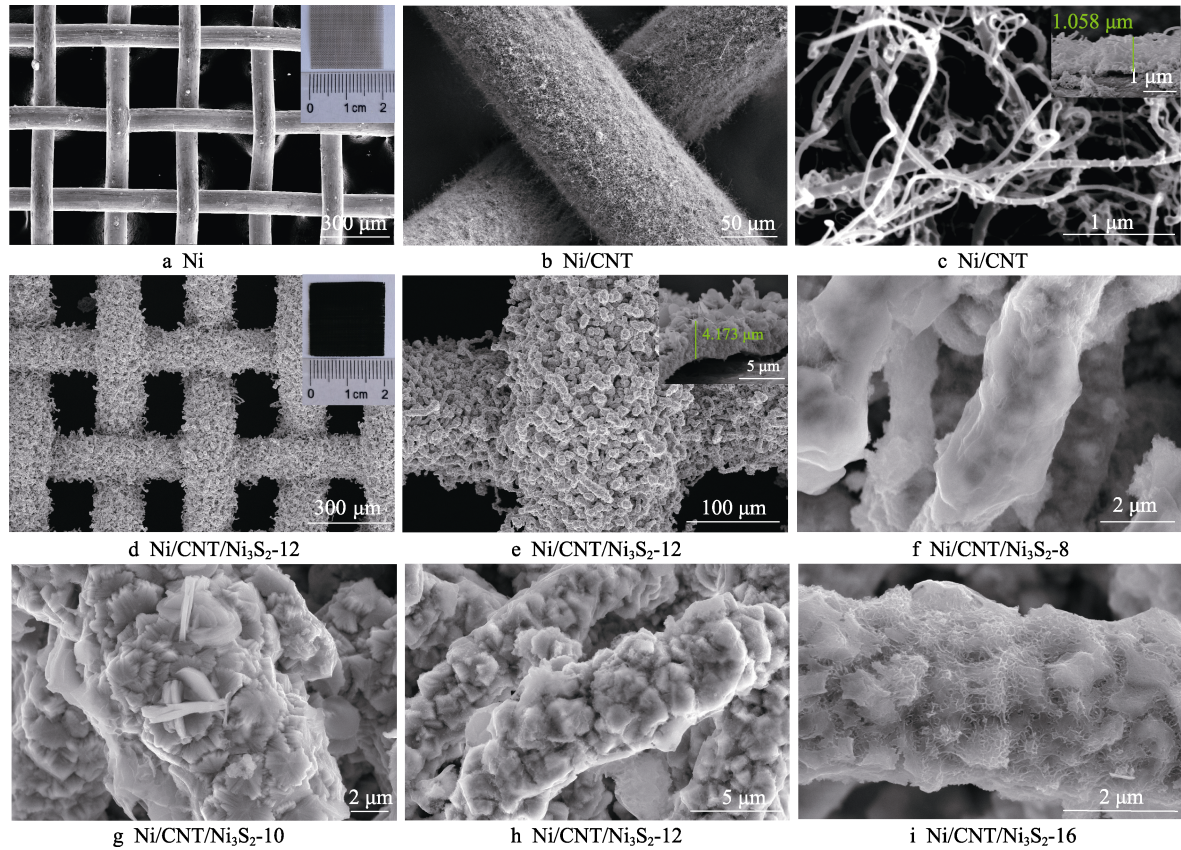


图 1 所制备样品的 SEM 形貌
Fig.1 SEM images of samples prepared: a) Ni; b-c) Ni/CNT; d-e) Ni/CNT/Ni₃S₂-12; f) Ni/CNT/Ni₃S₂-8; g) Ni/CNT/Ni₃S₂-10; h) Ni/CNT/Ni₃S₂-12; i) Ni/CNT/Ni₃S₂-16

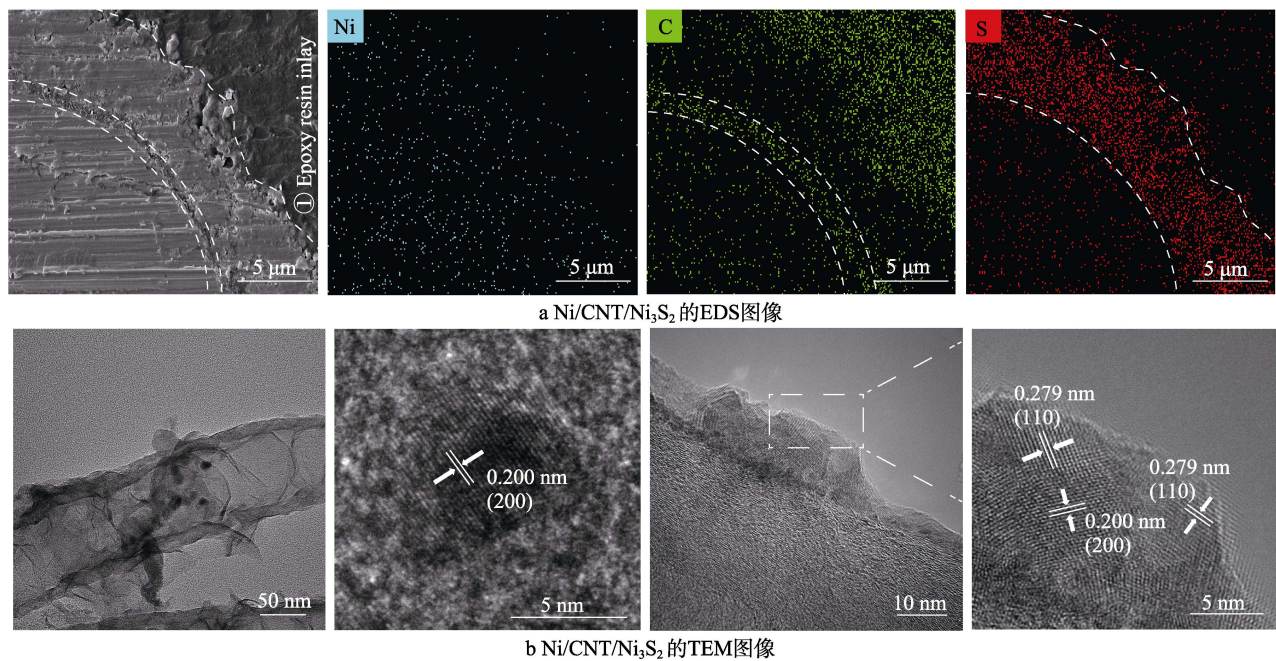


图 2 Ni/CNT/Ni₃S₂ 的 EDS 和 TEM 图像
Fig.2 EDS (a) and TEM (b) images of the Ni/CNT/Ni₃S₂

清楚地观察到 Ni_3S_2 紧紧包覆在CNT层,形成异质结。图2b是 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 的TEM图像,观察到CNT空心结构的存在,说明了碳纳米管的结构稳定性^[27-28]。TEM图像证实了CNTs和 Ni_3S_2 的良好结晶性,在CNT管壁上能观察到 Ni_3S_2 的存在,高分辨下的晶格条纹为0.200 nm和0.279 nm,分别对应 Ni_3S_2 的(200)晶面和(110)晶面^[29-30]。

通过XRD测试表征了样品的物相组成。从图3a、b可以看出, $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 在 44.6° 、 51.9° 、 76.5° 处的3个强衍射峰分别属于Ni的(111)、(200)和(220)晶面。在 21.7° 、 31.1° 、 37.7° 、 49.7° 、 55.1° 、 69.30° 、 73.0° 、 77.9° 附近的衍射峰分别对应于 Ni_3S_2 相的(101)、(110)、(003)、(113)、(122)、(131)、(214)、(401)晶面^[31]。利用XPS测试进一步研究样品表面的化学组成和化学键,如图3c所示。在 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 的全谱中,检测到Ni、S、O、C 4种元素的峰。材料表面O元素的存在是由于CNT表面有含氧基团(如羟基)以及从空气中吸附的氧气。Ni 2p、S 2p和C 1s的光谱如图3d—f所示。Ni 2p谱图中,检测到伴随2个振荡卫星峰的2对自旋轨道。结合能为855.5、873.2 eV的2个主要峰属于典型的 Ni_3S_2 的高价态Ni $2p_{3/2}$ 和低价态Ni $2p_{1/2}$ 的自旋轨道,其他2个结合能为861.5、879.6 eV的峰属于卫星峰^[32-33]。S 2p谱图在162.5、164.6 eV处的峰来自于S $2p_{3/2}$ 和S $2p_{1/2}$ 轨道,在168.4 eV处还检测到了S的卫星峰,表明S元

素的氧化态较高^[34]。在C 1s谱图中,位于286.1 eV的主峰属于碳的C—C键,在286.1、288.4 eV处的峰是由C—O和O—C=O键引起的^[35-36]。结合SEM和TEM试验结果,进一步证明 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 的成功合成。

2.2 蒸发器的光热蒸发性能

要获得高效的太阳能光热材料,一个重要的条件是有优异的光吸收能力。对材料的光吸收度、透射率和反射率进行测试,计算得到光吸收率。图4a为多孔Ni、 Ni/CNT 、 $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 和不同水热时间的 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 在200~2 500 nm内的吸光光谱。多孔Ni在200~2 500 nm内的平均光吸收率为48.3%,表明多孔Ni具有一定的光吸收能力,这与Ni本身的多孔结构有关。 Ni_3S_2 的禁带宽度为2.1 eV,属于较窄禁带宽度的半导体材料,可进一步增强200~600 nm的光吸收^[21]。通过计算得到 $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 、 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ -8、 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ -10、 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ -12和 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ -16的平均光吸收率,分别为48.8%、80.4%、84.1%、90.1%和71%,均高于多孔Ni的光吸收率。 Ni/CNT 的光吸收率最高,达到94.3%,表明CNT和 Ni_3S_2 都能增加对光的反射和多重散射^[19,37]。 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 的光吸收率略低于 Ni/CNT 的原因除了自身特性外,还与表面微观结构有关, $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 表面出现部分的块状结构,影响了光在样品内部的多重散射作用,因而不利于光的吸收。

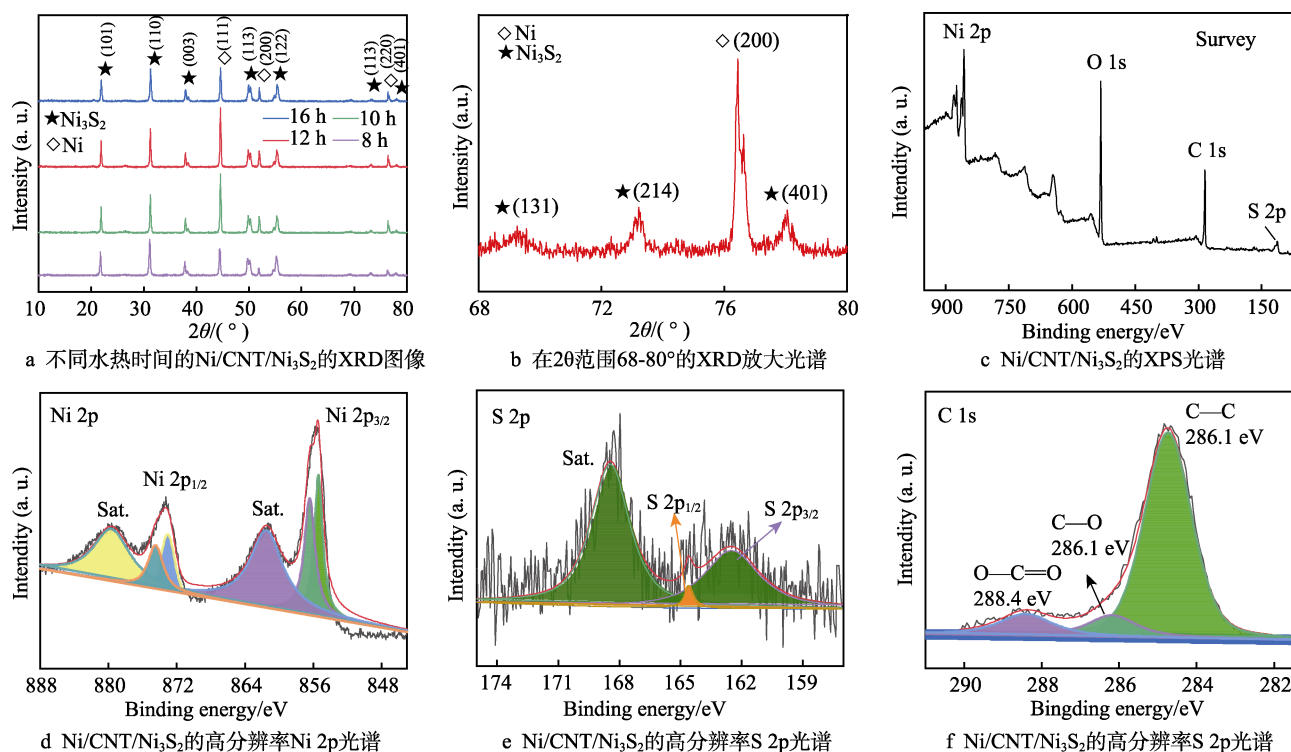


图3 $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 的结构表征

Fig.3 Structural characterization of $\text{Ni}/\text{CNT}/\text{Ni}_3\text{S}_2$: a) XRD image of different water heating time; b) magnified XRD spectra in the 2θ range of 68° - 80° ; c) XPS spectra; d) Ni 2p spectra of high resolution; e) S 2p spectra of high resolution; f) S 2p spectra of high resolution

图 4b、c 为 Ni 和 Ni/CNT/Ni₃S₂ 在光照下的光捕获示意图。光吸收能力与材料的结构和特性密切相关, 当光照射在多孔 Ni 表面时, 大多数的入射光照射到光滑的骨架上, 被直接反射到外界, 部分入射光能够被吸收, 或在内部多次反射后, 又被反射到外界, 导致多孔 Ni 具有较高的光反射率。由于 Ni/CNT/Ni₃S₂ 中 CNT 生长错综复杂, 同时与 Ni₃S₂ 纳米片组成多层结构, 当入射光照射在 Ni/CNT/Ni₃S₂ 的粗糙表面时, 会产生多重反射和层层散射, 使大多数的入射光被 Ni/CNT/Ni₃S₂ 吸收, 小部分光被反射和散射到外界, 提高了 Ni/CNT/Ni₃S₂ 的光吸收率。

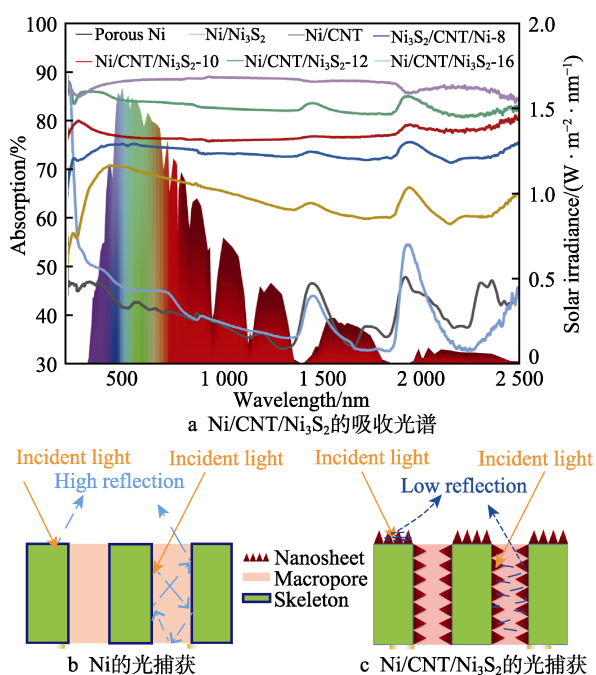


图 4 Ni/CNT/Ni₃S₂ 的光吸收性能

Fig.4 Light absorption properties of Ni/CNT/Ni₃S₂: a) solar absorption spectra of Ni/CNT/Ni₃S₂; b) schematic illustration for light trapping of Ni; c) schematic illustration for light trapping of Ni/CNT/Ni₃S₂

通过实时监测材料在蒸发过程中的体系质量变化, 对 Ni/CNT/Ni₃S₂ 复合材料的水蒸发性能进行研究。把 80 mL 黄海海水装入 100 mL 聚四氟乙烯容器中, 将 Ni/CNT/Ni₃S₂ 与脱脂棉、聚苯乙烯泡沫结合, 使其漂浮在海水表面进行水蒸发测试。2021 年 6 月 4 日, 将蒸发器放置在山东科技大学 (中国青岛) 的泰山广场, 监测环境温度、湿度、太阳光强和蒸发速率, 所得数据如图 5a 所示。在微风无云天气, 环境温度在 26~37 °C, 太阳光强在 0.3~0.9 kW/m²。蒸发器的最大蒸发速率为 2.36 kg/(m²·h), 此时 (上午 10 时) 太阳光强达到最大, 约为 0.9 kW/m², 蒸发速率与太阳强度的变化趋势一致。实验室模拟相同光强下的蒸发速率为 2.32 kg/(m²·h), 出现这种差异的原因可能是实际环境中微风会加速蒸发器上方的空气流动, 提高蒸发速率。同时实际环境中温度、湿度等因素处于变

化状态, 也会导致误差, 因此本文使用氙灯光源模拟太阳光在室内进行蒸发测试。室内蒸发装置的实物如图 5b 所示, 将整个容器放置在与计算机连接的电子分析天平上, 以实时监测记录蒸发过程中的质量变化。在一个太阳光强下, 测试海水、多孔 Ni、Ni/CNT、Ni/Ni₃S₂、Ni/CNT/Ni₃S₂-8、Ni/CNT/Ni₃S₂-10、Ni/CNT/Ni₃S₂-12 和 Ni/CNT/Ni₃S₂-16 的蒸发速率, 结果如图 5c 所示。海水的蒸发速率最低, 只有 0.38 kg/(m²·h), 多孔 Ni、Ni/CNT、Ni/Ni₃S₂、Ni/CNT/Ni₃S₂-8、Ni/CNT/Ni₃S₂-10、Ni/CNT/Ni₃S₂-12 和 Ni/CNT/Ni₃S₂-16 的蒸发速率分别为 1.27、2.13、1.45、2.23、2.30、2.57、1.94 kg/(m²·h), 其中 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的蒸发速率最高, 是海水的 6.7 倍。Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的光吸收率低于 Ni/CNT, 但蒸发速率却是最高。为探索这一问题, 利用导热系数测试仪测试 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 和 Ni/CNT 的热导率, Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的平均热导率[(0.814±0.04) W/(m·K)]低于 Ni/CNT 的平均热导率[(1.203±0.29) W/(m·K)], 表明 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 较 Ni/CNT 具有更好的隔热能力。在多孔 Ni 上负载 CNT, 使其具有高的光吸收能力, 构造热导率较低的 Ni/CNT/Ni₃S₂ 异质结构, 能有效限制热量向水体、环境的扩散, 减少热量的损失, 从而提高蒸发速率。

为了研究 Ni/CNT 和 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的光热转化能力, 在 1 个太阳光强下用红外热像仪实时记录蒸发器的表面温度变化。由图 5d 可知, 在光的照射下, Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的表面温度在 120 s 从 25.4 °C 迅速升到 34.4 °C。Ni/CNT 的初始表面温度为 30.7 °C, 120 s 后升到 43.8 °C, 在 30 min 温度达到 58.9 °C 后, 温度曲线基本保持平缓。充分证明了 Ni/CNT 和 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 有着优异的光热转化能力, 能够在短时间内迅速进行热响应^[38-39]。通过在黑暗条件下测量蒸发器的质量变化, 计算了 Ni/CNT 和 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的蒸发焓。如图 5e 所示, 黑暗条件下 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 在 1 h 内的质量变化为 0.30 kg/m², 高于纯海水 (0.13 kg/m²) 和 Ni/CNT (0.23 kg/m²), 计算出 Ni/CNT 和 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的蒸发焓分别为 1 283、943 kJ/kg, 均低于纯海水的蒸发焓 (2 256 kJ/kg)。水分子在液相中通过氢键连接, 在蒸发的过程中, 较低的蒸发焓降低了蒸汽产生的能量需求, 有利于蒸发速率的提高^[40-41]。因此, Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的表面温度会低于 Ni/CNT 的表面温度。

Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器在不同光强下的蒸发速率如图 5f 所示。Ni/CNT/Ni₃S₂-12 在 1 个太阳光强下的蒸发速率为 2.57 kg/(m²·h)。当光照强度增加到 3、5、7 个太阳光强时, 蒸发速率分别为 5.79、7.12 和 9.77 kg/(m²·h)。在光照强度增加的过程中, 由于在较高的表面温度下热损失较大, 导致蒸发速率略有下降。分别配制了质量分数为 3%、3.5%、4%、10% 的 NaCl 溶液来模拟不同海域的海水, 研究蒸发器在不

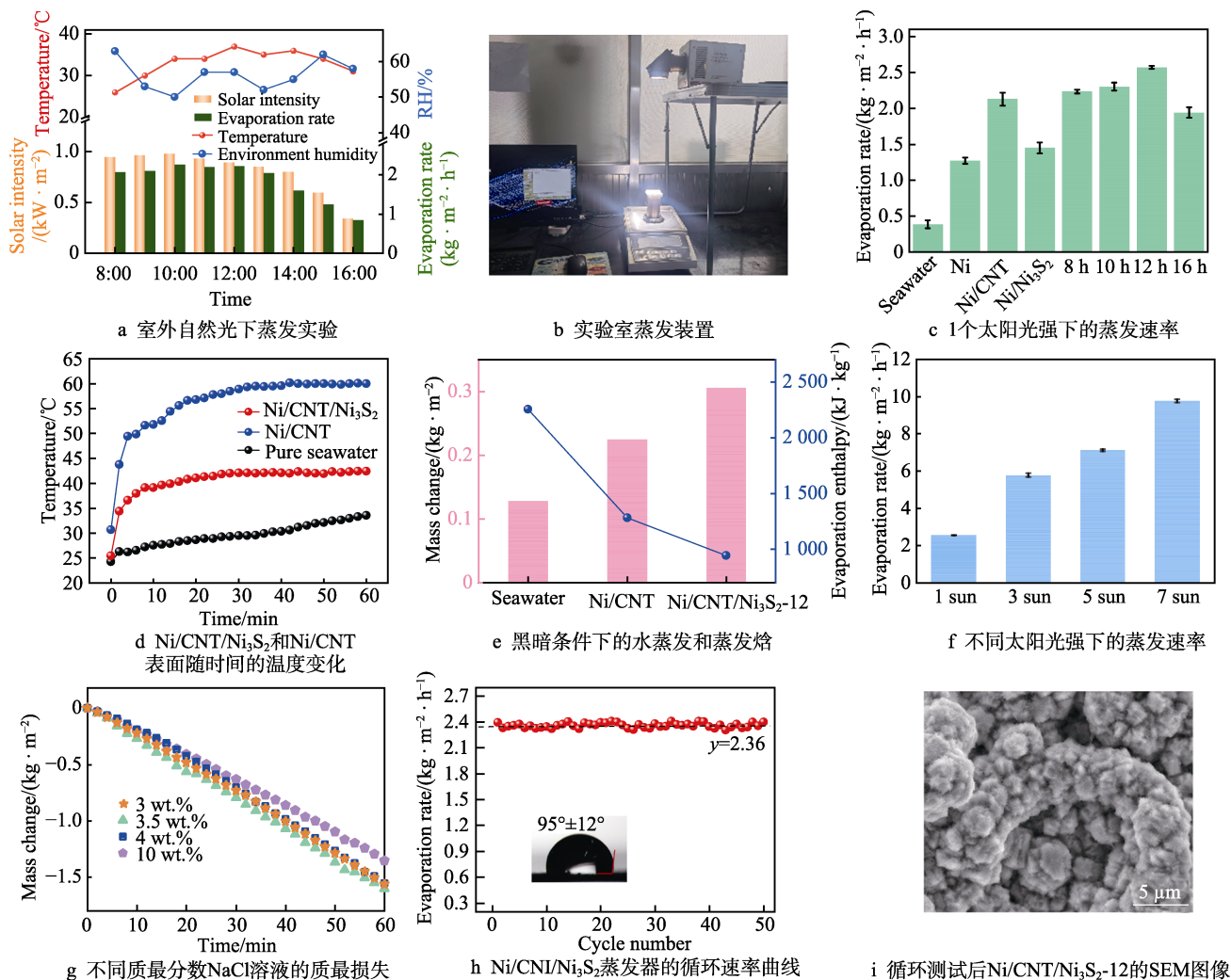


图5 蒸发器的光热蒸发性能

Fig.5 Photothermal evaporation performance of evaporator: a) outdoor solar evaporation test in natural sunlight; b) diagram of indoor evaporation device; c) evaporation rate of under the same light intensity; d) change curve of surface temperature of Ni/CNT/Ni₃S₂ and seawater; e) water evaporation in the dark and evaporation enthalpy; f) evaporation rates of under different light intensities; g) the evaporation mass change of NaCl solutions with different mass fractions; h) cyclic rate curve of Ni/CNT/Ni₃S₂ evaporator; i) SEM image of Ni/CNT/Ni₃S₂-12 after cycling test

同海域的蒸发性能。如图 5g 所示, 蒸发器在单位时间内的质量损失均在 1.52 kg/m^2 , 能够维持一个稳定的状态, 表明 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器可以应用在不同的海域, 在高浓度的盐水中也能稳定蒸发。除了清洁水的生产和蒸发速率外, 稳定性也至关重要, 为了测试 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的稳定性, 对蒸发器进行了 48 h 的循环测试 (见图 5h)。蒸发速率基本保持稳定, 平均蒸发速率为 $2.36 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。从图 5i 的 SEM 形貌可以看出, 循环测试后, Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的表面形貌没有发生变化, 说明蒸发器具有良好的循环稳定性。其中一个原因是 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 的接触角为 $95^\circ \pm 1.2^\circ$, 同时 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 表面较为粗糙, 表明蒸发器在长期蒸发的过程中保持疏水状态^[42], 盐分不会在蒸发器的表面累积, 因此 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器能够进行长期的使用。

2.3 蒸发器的海水淡化性能

为了进一步研究 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器的海水淡化性能, 在光照下收集界面水蒸发产生的冷凝水, 通过电感耦合等离子体光发射光谱仪对海水、冷凝水中的离子浓度进行检测。海水中主要的离子有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等 4 种, 在收集的冷凝水中, 4 种金属阳离子的浓度显著降低 (见图 6a), 远低于世界卫生组织对安全饮用水的要求 (100 mg/L), 表明 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器能够用于淡水净化。进一步探究 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器对水的净化, 如重金属离子的去除。模拟废水中 5 种离子 (Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+}) 的质量浓度为 100 mg/L , 淡化收集的冷凝水中离子的质量浓度分别下降到 0.0089 、 0.0089 、 0.0060 、 0.0020 和 0.0015 mg/L (见图 6b)。蒸发器对实际海水和模拟废水的离子去除率接近 100%, 表

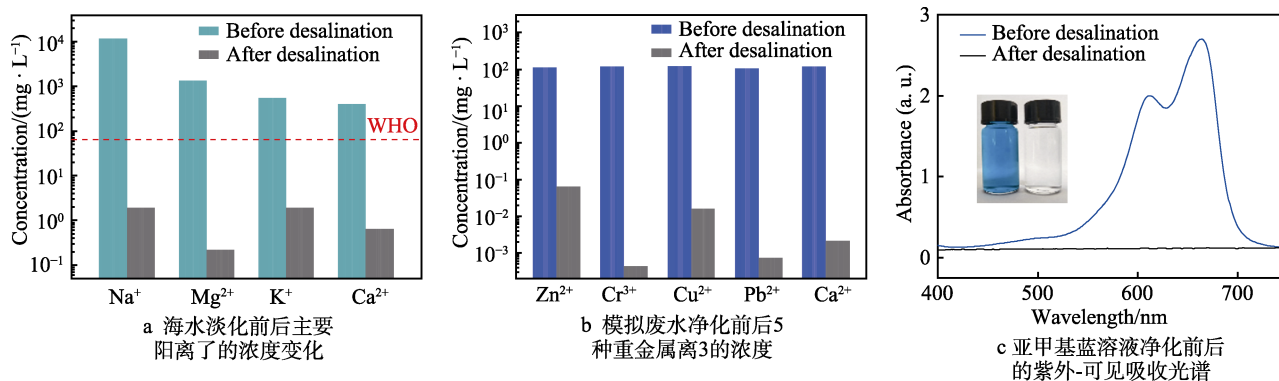
图 6 Ni/CNT/Ni₃S₂ 蒸发器的海水淡化性能

Fig.6 Desalination performance of Ni/CNT/Ni₃S₂ evaporator: a) concentration of main cations in seawater before and after desalination; b) concentrations of five heavy metal ions before and after wastewater purification; c) UV-vis spectra of Methylene Blue solution before and after desalination

明蒸发器对废水具有较好的净化效果。此外,利用有机染料亚甲基蓝水溶液(20 mg/L)进一步测试蒸发器在染料废水中的净化能力。染料溶液经过净化后变得无色透明(见图 6c),特征吸收峰均消失,吸光度接近于 0,表明 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器对染料废水也有很好的净化能力^[43-44]。

3 结论

1) 通过 CVD 和水热合成相结合的方法,制备了 Ni/CNT/Ni₃S₂ 复合薄膜,光在粗糙表面以及多孔结构传播时产生强烈的光散射和捕获, Ni/CNT/Ni₃S₂ 可以吸收 90.1% 的太阳光,具有良好的光吸收能力。

2) 搭建的 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器具有优异的光热转换能力,能迅速将光转化为热量,蒸发速率高达 2.57 kg/(m²·h)。48 h 循环后,仍能维持较高的蒸发速率,没有发现盐沉淀现象,在保持一定机械强度的同时,表现出良好的循环稳定性。

3) 淡化后海水中各主要离子的浓度显著降低,在海水淡化和污水净化方面具有很大的潜力。制备的 Ni/CNT/Ni₃S₂-12 蒸发器工艺简单,稳定可控,为海水淡化的研究提供了新的思路。

参考文献:

- [1] WANG Kai, CHENG Zhong-fa, LI Peng-fei, et al. Three-Dimensional Self-Floating Foam Composite Impregnated with Porous Carbon and Polyaniline for Solar Steam Generation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 581: 504-513.
- [2] SHAO Bo, WU Xuan, WANG Yi-da, et al. A General Method for Selectively Coating Photothermal Materials on 3D Porous Substrate Surfaces towards Cost-Effective and Highly Efficient Solar Steam Generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(46): 24703-24709.
- [3] GONG Li-ke, LI Cheng-zhi, WEI Na, et al. Highly

Efficient Solar Evaporator Based on Graphene/MoO_{3-x} Coated Porous Nickel for Water Purification[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119139.

- [4] 韩传龙, 李益飞, 张卫康, 等. 多功能木材表面太阳能海水淡化装置性能的研究[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 74-83.
- HAN Chuan-long, LI Yi-fei, ZHANG Wei-kang, et al. Performance of Solar Seawater Desalination Device of Multi-Functional Wood Surface[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 74-83.
- [5] FANG Jing, LIU Jie, GU J, et al. Hierarchical Porous Carbonized Lotus Seedpods for Highly Efficient Solar Steam Generation[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(18): 6217-6221.
- [6] FANG Qi-le, LI Tian-tian, CHEN Zai-ming, et al. Full Biomass-Derived Solar Stills for Robust and Stable Evaporation to Collect Clean Water from Various Water-Bearing Media[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(11): 10672-10679.
- [7] LIU Jie, LIU Qing-lei, MA Dong-ling, et al. Simultaneously Achieving Thermal Insulation and Rapid Water Transport in Sugarcane Stems for Efficient Solar Steam Generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(15): 9034-9039.
- [8] DAO V D, CHOI H S. Carbon-Based Sunlight Absorbers in Solar-Driven Steam Generation Devices[J]. Global Challenges, 2018, 2(2): 1700094.
- [9] HU Xiao-zhen, XU Wei-chao, ZHOU Lin, et al. Tailoring Graphene Oxide-Based Aerogels for Efficient Solar Steam Generation under one Sun[J]. Advanced Materials, 2017, 29(5): 1604031.
- [10] ZHOU Lin, TAN Ying-ling, JI Deng-xin, et al. Self-Assembly of Highly Efficient, Broadband Plasmonic Absorbers for Solar Steam Generation[J]. Science Advances, 2016, 2(4): e1501227.
- [11] CHEN Jin-xing, FENG Ji, LI Zhi-wei, et al. Space-Confining Seeded Growth of Black Silver Nanostructures for Solar Steam Generation[J]. Nano Letters, 2019, 19(1): 400-407.

- [12] WU Dan-dan, QU Dan, JIANG Wen-shuai, et al. Self-Floating Nanostructured Ni²⁺/NiOx/Ni Foam for Solar Thermal Water Evaporation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8485-8490.
- [13] SHI Y, LI Ren-yuan, JIN Yong, et al. A 3D Photothermal Structure Toward Improved Energy Efficiency in Solar Steam Generation[J]. *Joule*, 2018, 2(6): 1171-1186.
- [14] QIN Zhen, SUN Hang, TANG Ya-nan, et al. Bioinspired Hydrophilic-Hydrophobic Janus Composites for Highly Efficient Solar Steam Generation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(16): 19467-19475.
- [15] LIU Xing-hang, MISHRA D D, WANG Xian-bao, et al. Towards Highly Efficient Solar-Driven Interfacial Evaporation for Desalination[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 17907-17937.
- [16] KOSPA D A, AHMED A I, SAMRA S E, et al. Flexible CuO-rGO/ PANI Thermal Absorber with High Broadband Photoresponse and Salt Resistance for Efficient Desalination of Oil-Contaminated Seawater[J]. *Desalination*, 2022, 528: 115612.
- [17] 李习标, 关昌峰, 阎华, 等. 碳基材料光热水蒸发研究进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(8): 21-27.
LI Xi-biao, GUAN Chang-feng, YAN Hua, et al. Research Progress on Carbon Based Material for Solar Steam Generation[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(8): 21-27.
- [18] MIAO En-dong, YE Meng-qi, GUO Cheng-long, et al. Enhanced Solar Steam Generation Using Carbon Nanotube Membrane Distillation Device with Heat Localization[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 149: 1255-1264.
- [19] YIN Zhe, WANG Hui-min, JIAN Mu-qiang, et al. Extremely Black Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays for Solar Steam Generation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 28596-28603.
- [20] 江代君, 郑臻, 吴炎琳, 等. 界面光热蒸发器的研究进展[J]. *太阳能*, 2021(11): 19-28.
JIANG Dai-jun, ZHENG Zhen, WU Yan-lin, et al. Research Progress of Interfacial Photothermal Evaporation Devices[J]. *Solar Energy*, 2021(11): 19-28.
- [21] XU Hong-bo, YU Kai-lun, PAN Meng-yao, et al. A Mechanically Durable, Excellent Recyclable 3D Hierarchical Ni₃S₂@Ni Foam Photothermal Membrane[J]. *Green Energy & Environment*, 2020(10): 226346348.
- [22] JIANG Hui-ling, AI Lun-hong, CHEN Mei, et al. Broadband Nickel Sulfide/Nickel Foam Based Solar Evaporator for Highly Efficient Water Purification and Electricity Generation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(29): 10833-10841.
- [23] PENG Fang-jun, XU Jie, BAI Xiao-li, et al. A Janus Solar Evaporator with 2D Water Path for Highly Efficient Salt-Resisting Solar Steam Generation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 221: 110910.
- [24] 李克训, 马江将, 赵亚丽, 等. 垂直定向碳纳米管的化学气相沉积法制备及其应用进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(21): 27-32.
LI Ke-xun, MA Jiang-jiang, ZHAO Ya-li, et al. Advances in Fabrication and Application of Vertically Aligned Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition[J]. *Materials Review*, 2016, 30(21): 27-32.
- [25] TANG Chun, PU Zong-hua, LIU Qian, et al. Ni₃S₂ Nanosheets Array Supported on Ni Foam: A Novel Efficient Three-Dimensional Hydrogen-Evolving Electrocatalyst in both Neutral and Basic Solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(14): 4727-4732.
- [26] YU Jing, DU Yue, LI Qian-qian, et al. *In-Situ* Growth of Graphene Decorated Ni₃S₂ Pyramids on Ni Foam for High-Performance Overall Water Splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 772-779.
- [27] TESSEMA A A, WU Chang-mou, MOTORA K G, et al. Highly-Efficient and Salt-Resistant Cs_xWO₃@g-C₃N₄/PVDF Fiber Membranes for Interfacial Water Evaporation, Desalination, and Sewage Treatment[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 211: 108865.
- [28] LIU Zi-xiao, ZHONG Qiu-ping, WU Nai-yan, et al. Vertically Symmetrical Evaporator Based on Photothermal Fabrics for Efficient Continuous Desalination through Inversion Strategy[J]. *Desalination*, 2021, 509: 115072.
- [29] KONG De-zhi, CHENG Chuan-wei, WANG Ye, et al. Three-Dimensional Co₃O₄@C@Ni₃S₂ Sandwich-Structured Nanoneedle Arrays: Towards High-Performance Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(31): 16150-16161.
- [30] WANG Lei, BAI Xiao-yu, ZHAO Ting, et al. Facile Synthesis of N, S-Codoped Honeycomb-Like C/Ni₃S₂ Composites for Broadband Microwave Absorption with Low Filler Mass Loading[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 126-134.
- [31] JIAN Juan, YUAN Long, QI Hui, et al. Sn-Ni₃S₂ Ultrathin Nanosheets as Efficient Bifunctional Water-Splitting Catalysts with a Large Current Density and Low Overpotential[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40568-40576.
- [32] ZHOU Sheng-ping, HU Ai-ping, LIU Dong-ning, et al. Building Three-Dimensional Carbon Nanotubes-Interwoven Ni₃S₂ Micro-Nanostructures for Improved Sodium Storage Performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 339: 135938.
- [33] NIU Yan-li, LI Wei, WU Xiu-ju, et al. Amorphous Nickel Sulfide Nanosheets with Embedded Vanadium Oxide Nanocrystals on Nickel Foam for Efficient Electrochemical Water Oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(17): 10534-10542.

(下转第 398 页)