

引用格式: 李伟, 唐杰斌, 杨晓琴, 等. 可降低水潜热的太阳能蒸发器的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 743-752.

LI W, TANG J B, YANG X Q, *et al.* Research Progress of Solar Evaporators Reducing Latent Heat of Water[J]. Materials China, 2024, 43(8): 743-752.

可降低水潜热的太阳能蒸发器的研究进展

李 伟¹, 唐杰斌^{1,2}, 杨晓琴¹, 卢 茜¹, 宋兆萍¹

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东 济南 250353)

(2. 济南大学 前沿交叉科学研究院, 山东 济南 250022)

摘 要: 淡水资源短缺是全球面临的重大问题, 利用太阳能界面蒸发技术进行海水淡化是近年来发展的一种绿色解决方案。蒸发速率是太阳能界面蒸发技术重要的衡量指标, 由于自然界太阳光的强度是一定的, 蒸发速率主要受限于水的蒸发潜热。太阳能蒸发器是太阳能界面蒸发系统的核心元件, 利用太阳能蒸发器材料的化学基团和物理结构降低水的蒸发潜热成为提升太阳能界面蒸发速率的重要途径。首先对太阳能界面蒸发技术和太阳能蒸发器进行简要介绍, 然后对可降低水潜热的太阳能蒸发器的研究应用进行详细总结, 重点对太阳能蒸发器降低水的蒸发潜热的机制进行分析归纳, 最后对可降低水潜热的太阳能蒸发器的发展进行展望, 以期为可降低水潜热的太阳能蒸发器的后续研发提供参考, 进一步提升太阳能界面蒸发技术在海水淡化领域的竞争力。

关键词: 太阳能蒸发器; 界面蒸发; 蒸发潜热; 海水淡化

中图分类号: TK519 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)08-0743-10

Research Progress of Solar Evaporators Reducing Latent Heat of Water

LI Wei¹, TANG Jiebin^{1,2}, YANG Xiaoqin¹, LU Xi¹, SONG Zhaoping¹

(1. State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology

(Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

(2. Institute for Advanced Interdisciplinary Research (iAIR), University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: The shortage of fresh water resources is a major problem facing the world. Seawater desalination using the technology of solar-driven interfacial evaporation is a green solution developed in recent years. Evaporation rate is an important index of solar-driven interfacial evaporation. Because the intensity of natural sunlight is constant, evaporation rate is mainly limited by the latent heat of water evaporation. Solar evaporator is the core component of solar interfacial evaporation system. Reducing the latent heat of water evaporation through the chemical groups and physical structure modulations of solar evaporator materials turns into an important way to improve the solar interfacial evaporation rate. In this review, the technology of solar-driven interfacial evaporation and the knowledge of solar evaporator were briefly introduced firstly. And then, solar evaporators which can reduce the latent heat of water evaporation were presented in detail. In addition, the mechanism of reducing the latent heat of water evaporation with solar evaporators was analyzed and summarized. The prospect and future challenges of solar evaporators with the ability of reducing latent heat were discussed finally, so as to provide reference for the follow-up research and development of solar evaporators with the ability of reducing latent heat, and further enhance the competitiveness of solar-driven interfacial evaporation in the field of seawater desalination.

Key words: solar evaporator; interfacial evaporation; latent heat of evaporation; seawater desalination

收稿日期: 2022-05-08 修回日期: 2022-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51902133, 21506105); 山东省自然科学基金项目(ZR2019BB029); 齐鲁工业大学生物基材料与绿色造纸国家重点实验室开放基金项目(GZKF202132)

第一作者: 李 伟, 男, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 宋兆萍, 女, 1982 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: zsong@qlu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202205008

1 前 言

太阳能是一种丰富可持续的资源, 人类对太阳能利用的探索从未止步。太阳能界面蒸发是近年来提出的一种高效利用太阳能的方式^[1], 区别于传统的蒸发加热方

式, 太阳能界面蒸发是将太阳能光热转换集中在蒸发界面, 避免了体积加热, 最小化了光热材料的使用量, 大幅提升了系统的蒸发效率和响应速率^[2]。由于这些优势, 太阳能界面蒸发被认为是一种有前景的可替代传统的整体加热的蒸发方式, 可用于海水淡化^[3]、污水净化^[4]、蒸汽发电^[5]等。太阳能蒸发器是太阳能界面蒸发系统的核心元件, 承担着水的吸收传输、光的吸收与光热转化、水的蒸发等重要功能^[6]。蒸发速率是太阳能界面蒸发技术重要的衡量指标, 太阳能界面蒸发的蒸发速率(m)可以由式(1)^[7]进行计算:

$$m = \frac{q_{\text{solar}} \eta_{\text{sv}}}{h_{\text{lv}}} \quad (1)$$

式中: q_{solar} 为太阳光辐照强度, η_{sv} 为热利用效率, h_{lv} 为单位质量水蒸发的相变热, 包括显热和潜热。

在已知的溶剂中, 水的蒸发潜热最高, 25 °C 时体相水的蒸发潜热为 2444 kJ · kg⁻¹。自然界太阳光的强度是固定的, 不受人为控制, 在晴朗的正午, 户外阳光的强度可以达到 1 个标准太阳光强度 (1000 W · m⁻²)。根据式(1)可知, 在 1 个标准太阳光强度 (简称为 1 sun) 的光照下, 体相水的蒸发速率理论上最大只能达到 ~1.47 kg · m⁻² · h⁻¹^[8]。为突破这一蒸发速率极限, 推进太阳能界面蒸发的工业化应用, 科研工作者将目光投向了降低水的蒸发潜热。因此, 可降低水的蒸发潜热的太阳能蒸发器成为太阳能界面蒸发领域的近期研究热点。本文将对可降低水的蒸发潜热的太阳能蒸发器的最新研究应用进展进行综述, 以期在太阳能界面蒸发的研究应用领域发挥一定的参考和推动作用。

2 太阳能界面蒸发及太阳能蒸发器

淡水资源短缺是全球面临的共同难题, 海水淡化是解决这一难题的重要途径^[9]。现行的工业化的海水淡化方式 (反渗透、电渗析等) 需要耗费大量的能源^[10], 能源紧张和温室气体排放问题促使人们亟需发展一种环保、低能耗的海水淡化技术。太阳能是绿色环保、丰富可再生的清洁能源, 每年仅中国大陆便可接收 3300~8400 MJ · m⁻² 的太阳能辐射能量^[11], 充分利用这些能量便可极大地缓解我国的能源危机^[12]。太阳能界面蒸发技术被认为是有望解决水资源短缺的绿色方案, 太阳能蒸发器是太阳能界面蒸发系统的核心元件, 决定着太阳能界面蒸发的速率和效率。

2.1 太阳能界面蒸发

在界面蒸发以前, 人们已经开展了大量研究来提高光热效率。Neumann 等^[13]通过将金属纳米粒子分散在大体积水源中, 开发了一种体相加热系统, 在这种类型的设计中, 光吸收效率显著提高。但因在此过程中整个系统均被加热, 所以在这种系统中热损失仍然很大^[14] (见图 1a^[2])。太阳能界面蒸发是通过合理的系统设计和界面工程, 在顶部实现高效的光热转换, 将底部水体传输到热蒸发表面, 使得蒸发现象只存在于热蒸发表面, 最大程度地减少热量的损失 (见图 1b^[2])。相较于传统的加热整个水体的体相加热策略, 太阳能界面蒸发减少了能量的损失, 更多的能量被用来对抗蒸发的冷却效应, 为水的蒸发提供动力, 并且在使用周期与回收上也远优于体相加热^[6]。

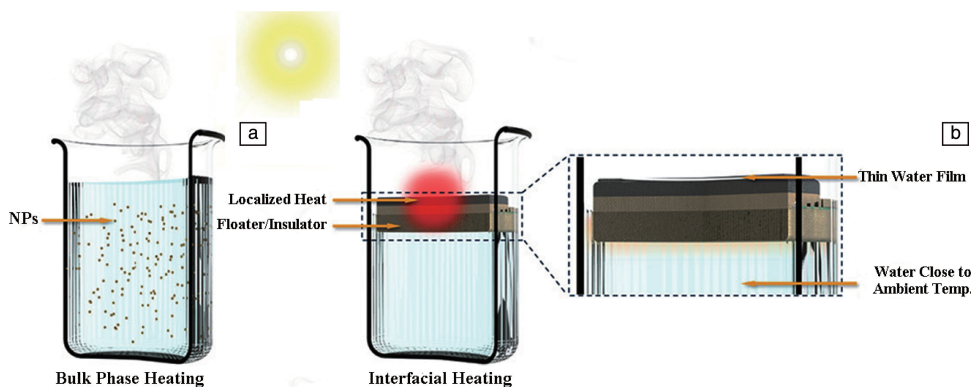


图 1 体相蒸发(a)与界面蒸发(b)示意图^[2]

Fig. 1 Schematic diagram of bulk evaporation (a) and interfacial evaporation (b)^[2]

2.2 太阳能蒸发器

太阳能蒸发器一般分为光热转换结构、蒸发结构、输水结构与隔热结构^[15-17]。光热转换结构是太阳能蒸发的关键结构, 光热转换材料的性能直接影响太阳能蒸发

器光热转换效率的高低。光热转换结构往往同时承载着蒸发功能, 因此, 蒸发结构通常与光热转换结构合为一体。根据设计的需求与实际应用, 主要的光热转换材料包括半导体材料^[18]、碳基材料^[19]、等离子体材料^[20]、

纳米复合材料^[21]等。当光热转换材料直接浮在水面时(图 2a)^[6],转化的太阳能会加热水体的上部,加大了热量的损失。适当的隔热设计对于界面蒸发来说具有很重要的意义,可以将热量集中在空气-水蒸发界面、减少热损失以及提高蒸发效率^[7]。隔热材料与光热转换材料的结合方式有 2 种,一种是将光热转换材料放在隔热层上(见图 2b)^[6],这样主要的热损失便转移到顶面,阻碍了从光热转换材料到底部体相水的热传导,并且在某种程度上阻碍了对流;另一种为光热转换材料不与水面直接接触(见图 2c)^[6],在这种装置中通过热辐射损失的能量可以用来加热水,通过热传导损失的能量可以消除,但蒸发表面与底部体相水隔离,水的供应对于太阳能界面

蒸发来说便至关重要。用于供水的通道可以按其设计结构分为 3 类,分别为 1D、2D 和 3D 结构,通过结合不同的维度,可以控制水的运输速度和调节含水量。1D 水通道^[22]可以有效地抑制热损失,实现较高的热能利用率,但水的传输速率较低,会限制水的产量。当隔热结构与输水结构分离时,一般采用 2D 水通道^[23],2D 水通道一般位于隔热结构的两侧,最大限度地减少传导散热,但水传输速率受侧面水传输材料毛细作用的影响。3D 水通道^[24]也是如今应用最多的水传输方式,较多的孔隙提供了较高的水传输速率,但因孔隙与水体直接接触,不可避免地会增加传导散热。3 种水传输结构各有优劣,在选择使用时应根据实验的需要来进行选择。

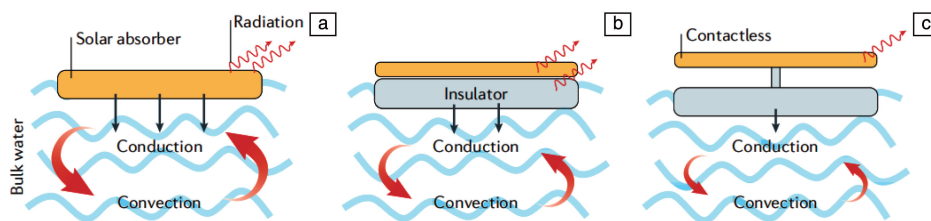


图 2 太阳能蒸发器的组合方式^[6]: (a) 光热转换材料直接浮在水面, (b) 光热转换材料放在隔热材料上, (c) 光热转换材料不与水面直接接触

Fig. 2 Combination mode of solar evaporator^[6]: (a) photothermal conversion materials float directly on water, (b) photothermal conversion materials are placed on the insulation material, (c) photothermal conversion materials are not in contact with water

3 可降低水潜热的太阳能蒸发器

蒸发速率是衡量太阳能界面蒸发能力的重要指标。在自然界中,在固定区域太阳光的强度是一定的,蒸发速率主要受限于水的蒸发潜热。降低水的蒸发潜热是提升太阳能界面蒸发速率的重要途径。目前,已经涌现出许多低潜热太阳能蒸发器,根据蒸发器使用的主要材料不同,已报道的可降低水潜热的太阳能蒸发器可分为水凝胶型、半导体型、纤维素型,如表 1 所示。下面对其进行分别进行介绍。

3.1 水凝胶型低潜热太阳能蒸发器

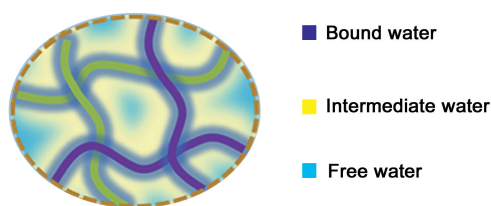
水凝胶型太阳能蒸发器在界面蒸发应用中较为广泛,在蒸发器的聚合物分子网络周围通常存在 3 种水的状态,即结合水、中间水和自由水,如图 3 所示^[25]。紧贴聚合物网络的水由于水合作用,水分子与聚合物分子链形成强有力的结合,此部分水被称为结合水。在远离聚合物网络的地方,水分子与聚合物网络的分子链之间没有相互作用,可以自由活动,类似体相水一般的存在,这部分水被称为自由水。在自由水和结合水之间的水,水分子与聚合物分子链之间存在弱的相互作用,这部分水被称为中间水。改变水凝胶内部组成,增加亲水基团,可以使得水分子之间的氢键作用遭到破坏,转而与水凝胶

表 1 不同类型低潜热太阳能蒸发器的比较

Table 1 Comparison of different types of low latent heat solar evaporators

低潜热太阳能蒸发器类型	优点	缺点
水凝胶型 ^[25-32]	凝胶工艺灵活,制备方法、凝胶结构、化学基团可控可调;可以灵活添加吸光材料、功能材料,结构稳定	部分凝胶强度较低,容易滋生细菌,不利于储运;部分凝胶合成工艺复杂,成本较高
半导体型 ^[33-37]	广泛的光吸收;化学性能稳定;具有可调节的能带,可以提高太阳能蒸发器的光热转换性能	生产要求较高,成本高;导热系数相对较大,易造成热传导损失;多为粉末或片状,需要与其它载体复合,难以单独构筑蒸发器
纤维素型 ^[38-41]	环保可再生,成本较低;具有优异的亲水性;导热系数低,热损失小	机械强度相对较低;稳定性相对较弱,在强酸、强碱中耐久性差

的聚合物分子链之间形成氢键,使得水凝胶的聚合物分子链周围形成更多的中间水状态。由于水分子与聚合物分子链之间形成的氢键作用力小于自由水(体相水)中水分子之间的氢键作用力,因此,蒸发中间水需要的能量小于蒸发自由水消耗的能量,从而减少了水凝胶中水蒸

图 3 聚合物分子链网络周围水的状态示意图^[25]Fig. 3 Schematic diagram of water states around polymer network^[25]

发的能量需求。通过改变水凝胶内部组成,如聚合物网络的多孔结构、交联密度、功能添加剂和聚合物浓度等,可调节水的状态,提高中间水的占比便可减少水从水凝胶中蒸发的能量需求^[26]。Guo 等^[27]指出可以通过结合不同的离子来实现水氢键网络的扰动,使得外层水分子与离子形成氢键,控制系统能量增强或减弱。具有亲水官

能团的水凝胶便可以通过氢键或静电力捕获水分子,调节氢键网络与分子间的力,最终调节水的状态和相变行为^[28]。

Zhao 等^[29]制备了一种基于聚乙烯醇和聚吡咯的分级纳米结构凝胶(hierarchically nanostructured gel, HNG),该水凝胶由内部间隙、微米通道和分子网格组成(见图 4a)。研究证明,HNG 分子网格中的水具有较低的蒸发潜热,在 1 个太阳光下蒸发速率可达 $3.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Guo 等^[30]制备了抗菌水凝胶(anti-bacterial hydrogels, ABHs)(见图 4b),由于高太阳能热转换与可水合壳聚糖聚合物骨架的降低水蒸发潜热的协同作用,在 1 个太阳光下,ABHs 的平均水蒸发速率可达 $3.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,太阳能能量转换效率约为 91%。Sun 等^[31]报道了一种新型的双层太阳能蒸发器(Ag-PSS-AG/AG),由银纳米粒子(Ag NPs)和聚(对苯乙烯磺酸钠)(PSS)修饰的琼脂糖凝胶(AG)

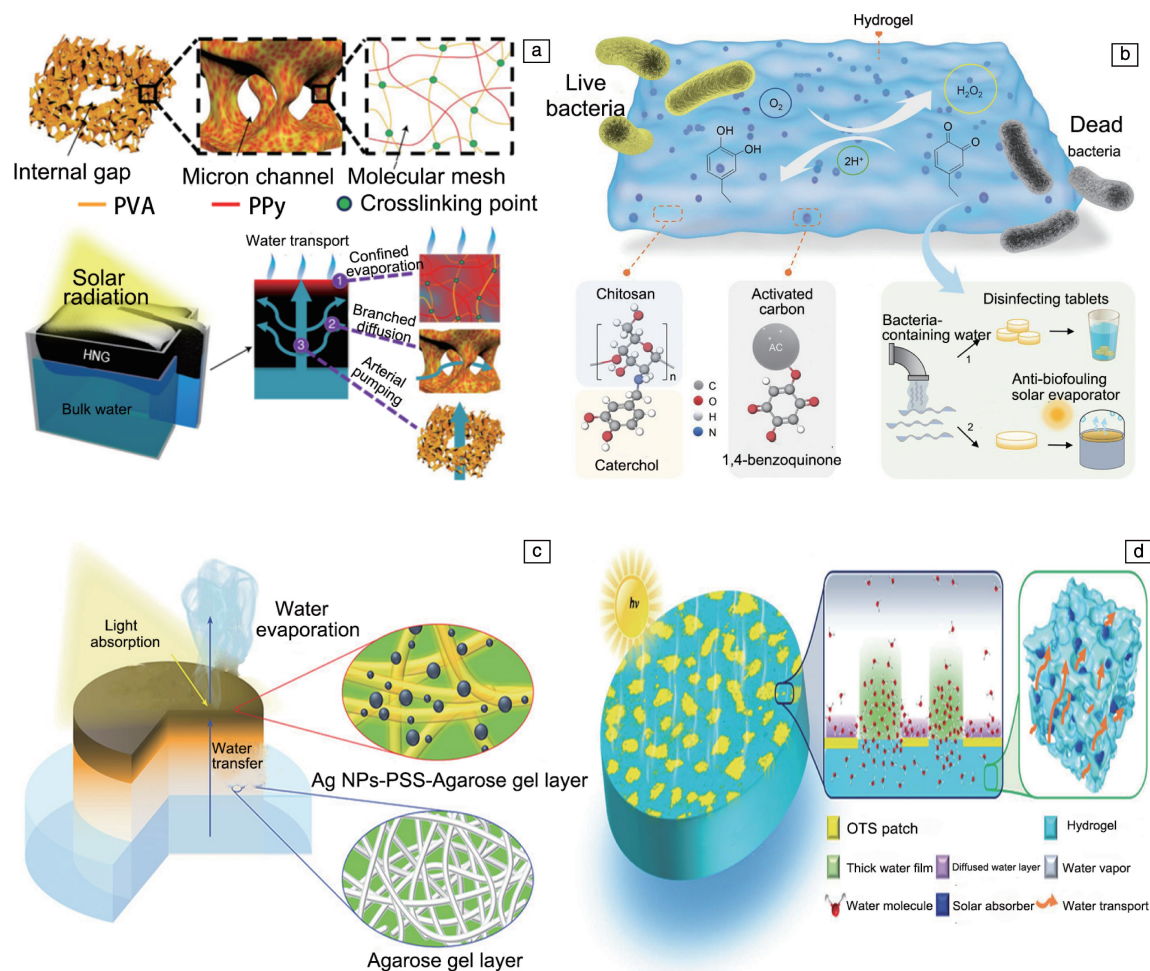


图 4 水凝胶型低潜热太阳能蒸发器: (a) 分级纳米结构凝胶(HNG)太阳能蒸发器^[29]; (b) 抗菌水凝胶(ABH)太阳能蒸发器^[30]; (c) Ag-PSS-AG/AG 太阳能蒸发器^[31]; (d) 斑块表面水凝胶(PSHs)太阳能蒸发器^[32]

Fig. 4 Hydrogel type low latent heat solar evaporator: (a) hierarchically nanostructured gel (HNG) solar evaporator^[29]; (b) antibacterial hydrogel (ABH) solar evaporator^[30]; (c) Ag-PSS-AG/AG solar evaporator^[31]; (d) patch surface hydrogel (PSHs) solar evaporator^[32]

组成(见图4c)。该太阳能蒸发器具有两层凝胶的协同效应,两层凝胶分别具有高的集光性能与输水性能,在1个太阳光下蒸发速率可达 $2.10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 并且有92.8%的太阳能热效率。Guo等^[32]展示了斑块表面水凝胶太阳能蒸发器(见图4d),它能够在1个太阳光下以93%的效率达到 $4.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 的蒸发速率,这种高蒸发速率是因为两个润湿区域产生了协同作用,亲水区域中水层厚度的增加使水分子快速逸出,相对较长的接触线保证了疏水区域水的大量蒸发。

3.2 半导体型低潜热太阳能蒸发器

除了水凝胶型低潜热太阳能蒸发器,通过合理的设计,半导体型太阳能蒸发器也可以达到降低水蒸发潜热的目的。Liu等^[33]通过含铜电纺织物的原位硫化制备了分级聚丙烯腈@硫化铜织物太阳能蒸发器(见图5a),大量的CuS纳米片在织物表面组装成超结构,通过多次反射增强光捕获效果,在1个太阳光下蒸发速率可达

$2.27 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。分级聚丙烯腈@硫化铜织物太阳能蒸发器水蒸发潜热为 $1956.32 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,相比纯水的蒸发潜热($2406.17 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)明显降低。Zhang等^[34]制备了一种 Fe_3Si 气凝胶/三聚氰胺泡沫太阳能蒸发器(见图5b)。在1个太阳光下蒸发速率高达 $2.08 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,超过了传统的光热蒸发速率理论极限。测试了介孔 Fe_3Si 气凝胶/三聚氰胺泡沫太阳能蒸发器水蒸发潜热为 $1520 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,远低于纯水的蒸发潜热,猜测这主要是由于在介孔通道中限制了小型水团的输送,从而降低了水的蒸发潜热。

Zhou等^[35]制备了纳米纤维@导电金属有机框架膜(cellulose nanofibre @ conductive metal-organic framework, CCM)太阳能蒸发器(见图5c)。发现其中水的蒸发潜热始终低于纤维素膜和体相水的蒸发潜热,在1个太阳光下蒸发速率可达 $2.42 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。根据红外光谱推测,水被限制在CCM膜中,在CCM膜中形成水团簇,水分

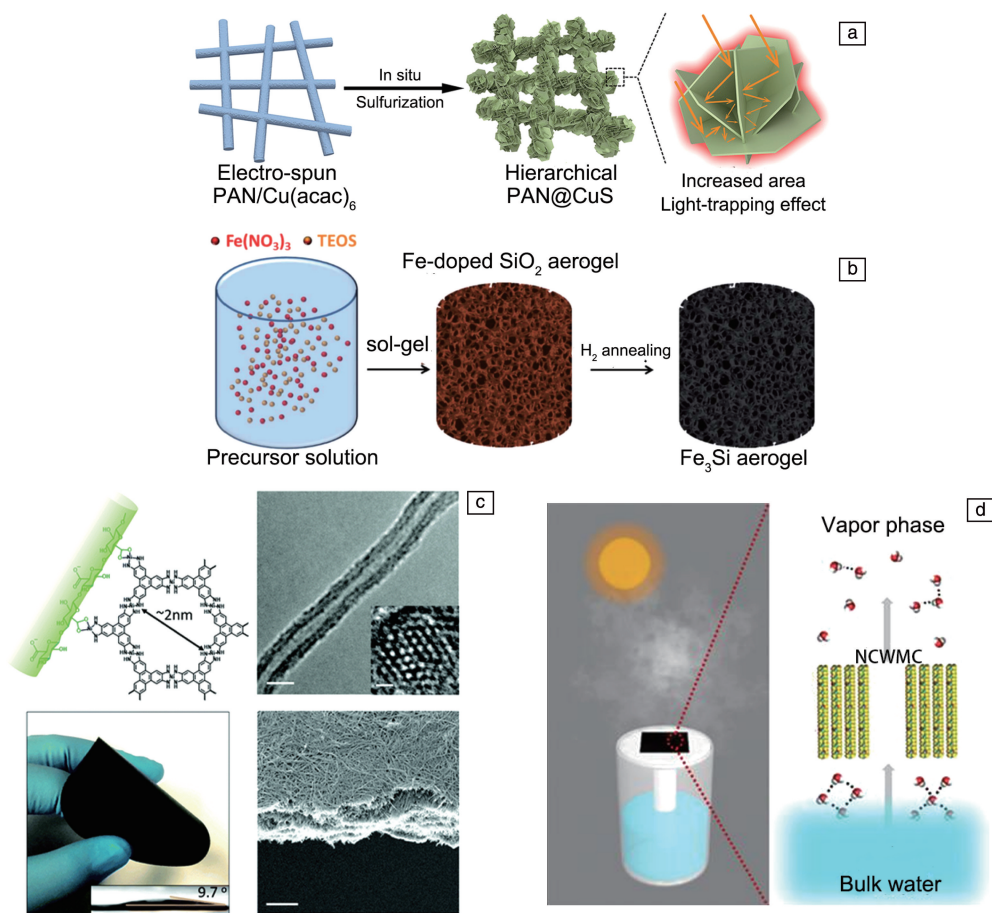


图5 半导体型低潜热太阳能蒸发器: (a) 多级聚丙烯腈@硫化铜织物太阳能蒸发器^[33]; (b) Fe_3Si 气凝胶太阳能蒸发器^[34]; (c) 纳米纤维@导电金属有机框架膜(CCM)太阳能蒸发器^[35]; (d) 纳米复合水分子通道(NCWMC)系统装置及蒸发示意图^[37]

Fig. 5 Semiconductor type low latent heat solar evaporator: (a) polyacrylonitrile @ copper sulfide fabric solar evaporator^[33]; (b) Fe_3Si aerogel solar evaporator^[34]; (c) cellulose nanofibre @ conductive metal-organic framework (CCM) solar evaporator^[35]; (d) nano-confined water molecule channel (NCWMC) system installation and evaporation diagram^[37]

子以水团簇的形式从 CCM 膜中蒸发,而不是像在体相水和纤维素膜中,以单个大分子的形式蒸发。Chen 等^[36]将一种超稳定的无定形 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ 纳米复合材料设计成中空多层结构(hollow multishelled structure, HoMS)用于太阳能蒸发,在 1 个太阳光下蒸发速率高达 $4.02 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。平衡态模拟表明, HoMS 中的纳米孔通过在蒸发过程中将水分子修饰为水团簇来降低水实际蒸发潜热,从而对水扩散产生限制作用。Lu 等^[37]制作了一种疏水性纳米复合水分子通道(nano-confined water molecule channel, NCWMC)太阳能蒸发器(见图 5d),通过优化蒸发器的结构来帮助水分子以团簇的形式蒸发,降低水的蒸发潜热,此结构说明了 1D 单分子结构有利于水分子以水团簇的形式从水中释放出来,从而降低蒸发潜热。

3.3 纤维素型低潜热太阳能蒸发器

除了水凝胶型和半导体型的低潜热太阳能蒸发器,纤维素型太阳能蒸发器在降低水的蒸发潜热方面也有应用。Koh 等^[28]通过 3D 打印技术用可水合塑料以再生纤

维素的形式制备了太阳能蒸发器。该太阳能蒸发器由水传输基底和光吸收表面组成(见图 6a),在 1 个太阳光下,蒸发速率高达 $3.01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。为了揭示蒸发潜热降低的机理,使用了拉曼散射光谱和分子动力学模拟研究了体相水和纤维素中水的结构,揭示了水结构和蒸发潜热之间的特殊关系,水分子在纤维素中比在体相中形成了更多的氢键。Zang 等^[38]展示了一种混合纳米纤维水凝胶还原的氧化石墨烯(nanofibrous hydrogel-reduced graphene oxide, NHrG)膜太阳能蒸发器(见图 6b)。NHrG 膜太阳能蒸发器在 1 个太阳光下的蒸发速率为 $1.85 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,能量转换效率高达 95.4%,实验证明多孔膜中存在中间水,使水的蒸发潜热降低。

Tang 等^[39]通过调节烧焦木材表面的亲水性和调整木材在水面上的高度来构建基于木材的 3D 太阳能蒸发器(见图 6c)。在光吸收层中形成毛细水,使潜热从 2444 下降到 $1769 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,在 1 个太阳光下,蒸发速率为 $1.93 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,加上环境能量收集能力,蒸发速率

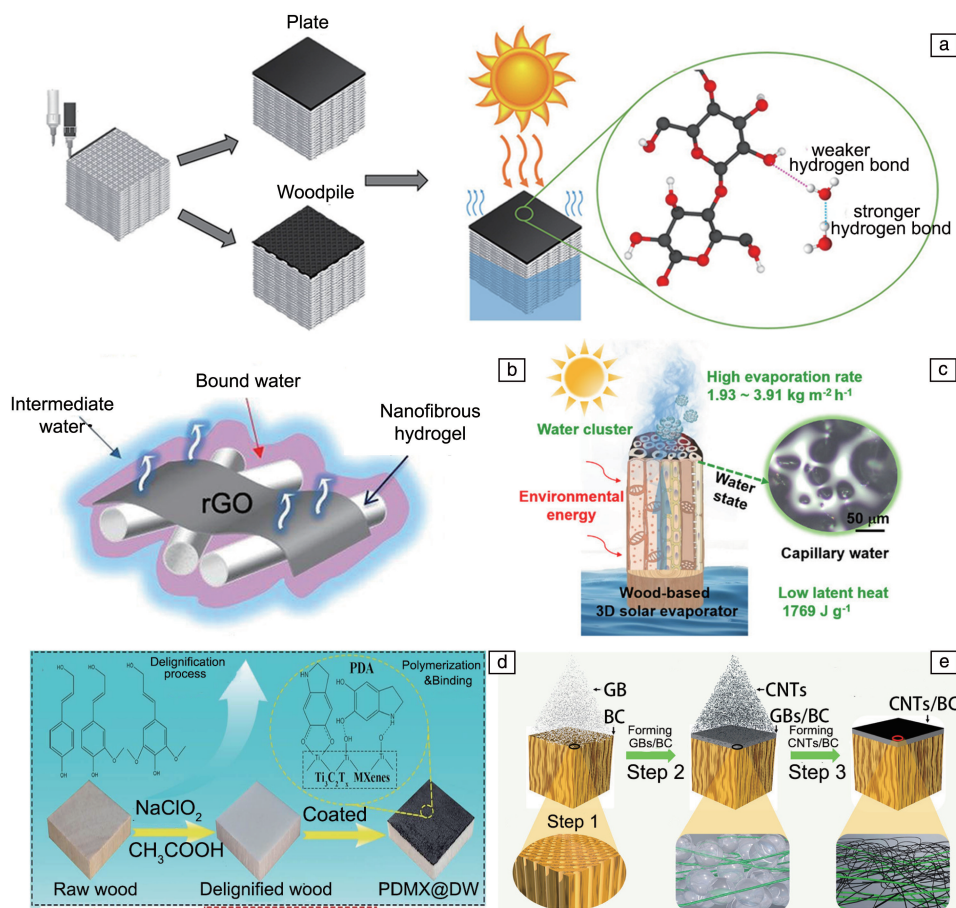


图 6 纤维素型低潜热太阳能蒸发器: (a) 3D 打印的再生纤维素太阳能蒸发器^[28]; (b) NHrG 太阳能蒸发器^[38]; (c) 基于木材的 3D 太阳能蒸发器^[39]; (d) PDMX@DW 太阳能蒸发器^[40]; (e) 木质基材仿生多层级太阳能蒸发器^[41]

Fig. 6 Cellulose type low latent heat solar evaporator: (a) 3D printed recycled cellulose solar evaporator^[28]; (b) nanocellulose hydrogel-reduced graphene oxide (NHrG) solar evaporator^[38]; (c) wood-based 3D solar evaporator^[39]; (d) PDMX@DW solar evaporator^[40]; (e) biomimetic hierarchical solar steam generator (HSSG) on wood substrate^[41]

达到 $3.91 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Chen 等^[40]通过选择性地从木质纤维素的细胞壁中去除木素,构建了具有高水合纤维素网络的脱木素木材(delignified wood, DW)。将聚多巴胺(PDA)和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene (MX)通过多巴胺聚合过程沉积在 DW 表面,获得了 PDMX@DW 太阳能蒸发器(见图 6d),在 1 个太阳光下,蒸发速率为 $2.08 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。差式扫描量热(DSC)和黑暗条件下的蒸发实验结果表明,由于木质素的脱除,PDMX@DW 太阳能蒸发器表现出较低的蒸发潜热。利用拉曼光谱分析和密度泛函理论计算研究纤维网络中水分子的结构,发现高含量的弱氢键中间水是蒸发潜热降低最可能的原因。Guan 等^[41]制备了高效可持续的分层太阳能蒸发器(hierarchical solar steam generator, HSSG)(见图 6e),该 HSSG 通过将多级多功能细菌纤维素(BC)纳米复合材料与木材的天然多孔结构相结合,降低了其中水的蒸发潜热。通过测量黑暗条件下的蒸发速率,可知 HSSG 蒸发器中水的等效蒸发潜热为 $997 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,其蒸发潜热降低的原因是蒸发器中 BC 水凝胶的三维纤维素网络有助于降低水的蒸发潜热。

4 水的蒸发潜热降低机制

深刻分析水的蒸发潜热的降低机制,对太阳能蒸发器的开发具有非常重要的指导意义。本节综合文献中给出的蒸发潜热降低的相关解释,结合研究团队在低潜热太阳能蒸发器的研发工作和思考,将太阳能界面蒸发中水的蒸发潜热降低机制归纳为水分子团簇蒸发机制和氢键调控机制。

4.1 水分子团簇蒸发机制

在太阳能界面蒸发中,可以通过合理的材料与结构设计,诱导水分子以水团簇的形式进行蒸发。例如纳米材料可以通过水的孤对 π 轨道相互作用与氢键的作用将水分子限制在纳米尺寸的孔中,这种限制导致表面驱动相变,从而移动相界^[42]。将这一点运用到界面蒸发过程中,设计合理的纳米结构,使“体相水”以水团簇的形式运输至表面,合理地控制水运输的速率,使得光热蒸发在材料表面以“局部多处”的形式发生,使水分子以水团簇的形式蒸发,此时需要打开的氢键数少于单个水分子蒸发时的氢键数,能量的需求相应降低。由此可知,水既可以以单个分子的状态蒸发,也可以以几个到几十个水分子组成的小分子水团簇的状态蒸发。当水分子被限制在分子网格中时,它们更可能作为小水团簇而不是单个水分子脱离聚合物网络。根据这一特点,再加以合理的材料结构设计,便可以达到降低水蒸发潜热的目的。如前所述,Chen 等^[36]的研究发现,无定形 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$

HoMS 的微/纳米结构通过水分子团簇蒸发机制降低了水蒸发期间的能量消耗(见图 7a)。对其水蒸发过程进行了分子动力学模拟,HoMS 中存在的中等大小的通道($1 \sim 2 \text{ nm}$)显著增强了水的蒸发。经过 DFT-Monte Carlo 分析表明,在所有样品中,在 500°C 条件下反应 60 min 生成的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ -HoMS-500-60 在 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 范围内具有最大的孔径分布,这些纳米尺寸的孔可以促进水以水团簇的形式蒸发,实现了蒸发潜热的降低。

Lu 等^[37]为了解 NCWMC 加速太阳能界面蒸发的基本机制,对封闭系统中的蒸发过程进行了分子动力学模拟(见图 7b),在 NCWMC 系统的气相中可以观察到大量的水团簇,表明水蒸发潜热的降低,而体相水(bulk water, BW)系统的气相中只有少量的水团簇。统计结果表明,200 ps 期间 NCWMC 系统中蒸发的水分子明显多于 BW 系统。Zhao 等^[29]指出,限制在 HNG 分子网格中的水的蒸发潜热小于体相水的蒸发潜热,黑暗条件下的蒸发测试和差示扫描量热实验都表明了蒸发潜热降低。为了解释这种蒸发潜热的降低,他们对体积水、HNG3 和 HNG1 中的中间水进行拉曼光谱分析,3 种水与游离水的比值分别为 $0.22:1$ 、 $0.71:1$ 、 $0.79:1$,表明 HNG 中含有大量的中间水促进蒸发;为了证明水分子团簇的蒸发,将非挥发性电解质氯化锂放入蒸发的体积水中,结果表明,在 HNG 蒸发冷凝水中 Li^+ 浓度与体积水中 Li^+ 浓度呈正相关,而传统蒸发冷凝水中 Li^+ 浓度较低,说明 HNG 蒸发系统中水是成团簇蒸发的(见图 7c)。

4.2 氢键调控机制

体相水具有很高的蒸发潜热,主要是因为水分子之间存在氢键结合,当水分子之间的氢键的键长较短、键角较大时,氢键作用力很强,蒸发时,想要打破氢键便需要较高的能量^[27]。经研究发现,与水分子有强烈相互作用的材料可以改变水的状态和相变行为,材料中亲水基团通过氢键或静电作用捕获水分子^[27],将大量水分子间的氢键转换为材料与水分子之间的氢键,材料与水分子之间的氢键比水分子之间的氢键键长长、键角小,打破该氢键所需的能量要小得多。由此便可起到降低水的蒸发潜热的效用,所以采用能够激活水分子的材料是实现快速高效水蒸发的理想选择,激活水分子的材料一般要求具有亲水官能团,如羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、酰胺基($-\text{CONH}-$)和磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)等^[28]。

Guo 等^[27]指出,水凝胶中的可调结构单元,包括聚合物/单体骨架、交联剂和官能团等,能够构建独特的水凝胶网络,可以激活大量游离水,使水以中间水的形式存在(见图 8a),中间水与聚合物网络或相邻水分子相互

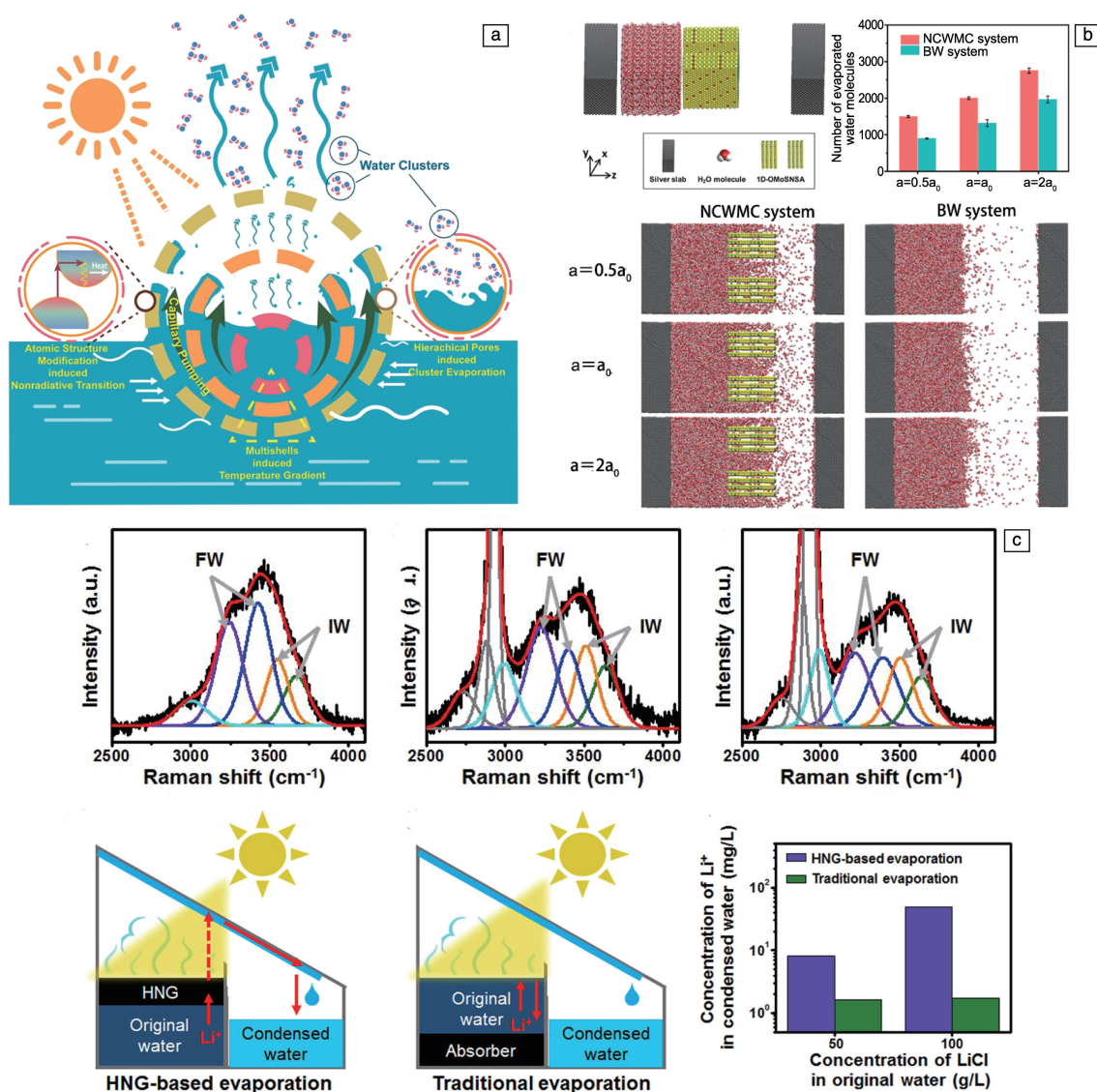


图 7 水分子团簇蒸发机制的示意图与分析: (a) 无定形 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ HoMS 的高效太阳能蒸发示意图^[36]; (b) 基于 NCWMC 的蒸发过程的分子动力学模拟结果^[37]; (c) HNG 中水的存在状态分析与水分子团簇蒸发的结果验证^[29]

Fig. 7 Schematic diagram and analysis of evaporation mechanism of water clusters: (a) schematic diagram of efficient solar evaporation of amorphous $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ hollow multishelled structure (HoMS)^[36]; (b) molecular dynamics simulation result of evaporation process based on NCWMC^[37]; (c) analysis of the presence state of water in HNG and verification of water cluster evaporation^[29]

作用的氢键少于 4 个, 具有较低的蒸发潜热, 在自然光条件下, 水凝胶网络可以为快速蒸发提供大量中间水, 实现降低水的蒸发潜热的目的。Liu 等^[33]制作的分层聚丙烯腈@硫化铜织物(PAN@CuS), 在 CuS 纳米片的界面上, S 原子暴露在脊上, Cu 原子嵌入凹槽中。相比氧原子与水分子之间的氢键, 暴露的 S 原子与水分子之间的氢键要弱得多, 因此, PAN@CuS 织物显示出较低的水蒸发潜热(见图 8b)。Koh 等^[28]制备了可水合塑料新型材料太阳能蒸发器, 指出弱的局部结合是蒸发潜热降低的可能原因。与水分子之间的氢键相比, 纤维素链倾向

于产生较弱的纤维素-水氢键, 链长较长, 线性键角较小(见图 8c 与图 8d)。纤维素这些较弱的键合水分子的位置, 蒸发后可以通过聚合物网络的再水合来替代, 可以持续地提供较弱的纤维素-水结合, 实现整个蒸发过程中水蒸发潜热的降低。

5 结 语

利用太阳能界面蒸发技术进行海水淡化不仅能够缓解淡水资源短缺, 而且可以节约能源。体相水的高蒸发潜热阻碍了太阳能界面蒸发速率的进一步提升, 随着对

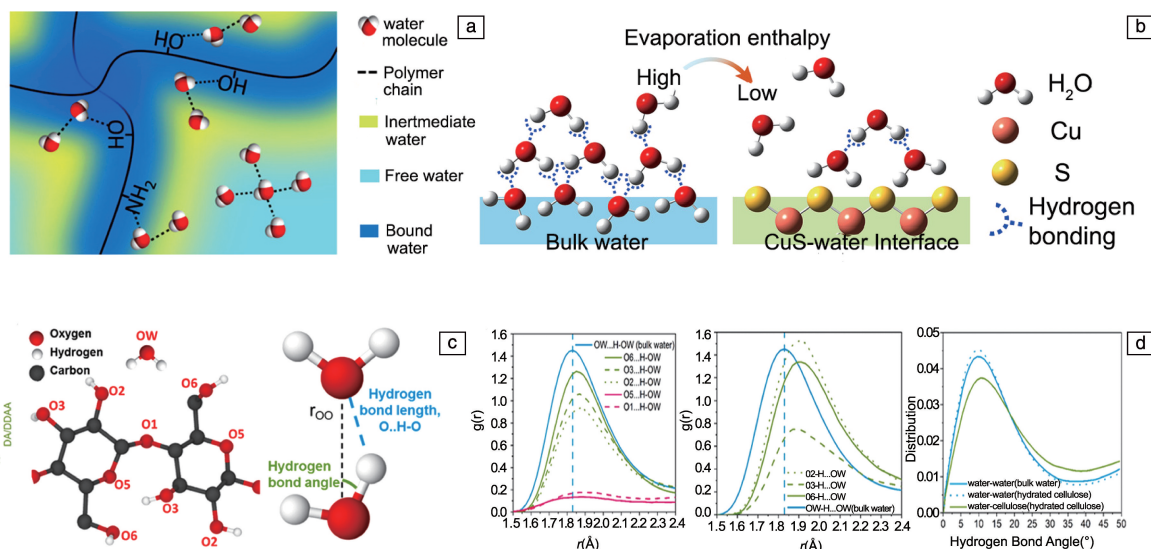


图8 通过调控氢键降低水蒸发潜热的原理图: (a) 聚合物链周围存在3种形式的水, 具有不同的氢键^[27]; (b) 分层 PAN@ CuS 织物的界面水蒸发潜热降低原理示意图^[33]; (c) 水和纤维素分子中氧的原子编号与氢键长度和角度描述示意图, (d) 纤维素与水之间氢键的分析图^[28]

Fig. 8 Schematic diagram of hydrogen bond regulation to reduce latent heat of water evaporation: (a) three forms of water around the polymer chains with different hydrogen bonds^[27]; (b) schematic diagram of interfacial water evaporation enthalpy reduction of layered PAN@ CuS fabric^[33]; (c) schematic descriptions of oxygen atomic numbers and hydrogen bond lengths and angles between water and cellulose molecules, (d) analysis diagram of hydrogen bond between cellulose and water^[28]

太阳能界面蒸发技术研究的日益增多, 科研工作者发现可以通过太阳能蒸发器光热材料的化学基团和结构设计实现界面蒸发中水的蒸发潜热的降低。有关降低水的蒸发潜热的太阳能蒸发器的研究报道不断涌现, 为太阳能界面蒸发技术的工业化竞争力提升带来了新机遇。

除了降低水的蒸发潜热, 提升太阳能界面蒸发速率的另一种途径是利用环境能量。对于立体太阳能蒸发器, 除了顶部的光热转换层吸收太阳辐射之外, 蒸发器的侧面也可以从周围环境中捕获能量。在太阳光辐照强度较低时, 或者蒸发器的顶部面积较小时, 环境能量输入对蒸发速率的影响更为明显。关于太阳能界面蒸发中水的蒸发速率超越理论极限的解释, 环境能量输入和蒸发潜热降低有时难以截然分开。因此, 在验证蒸发潜热降低时, 应尽量避免环境能量输入的影响, 可以通过用隔热且不透气的材料将蒸发器的侧面进行充分包覆等方法减少蒸发器的环境能量输入和侧面蒸发, 同时利用不同检测手段多重验证水的蒸发潜热降低。

虽然关于水的蒸发潜热的降低机制目前尚未形成统一的理论, 但相信随着进一步深入研究, 在理论的指导下, 通过降低水蒸发潜热将出现更加有效的太阳能蒸发器, 使太阳能界面蒸发技术拥有更强的市场竞争力和更广的应用范围。

参考文献 References

- [1] ZHAO L Y, WANG L, SHI J D, *et al.* ACS Nano[J], 2021, 15 (3): 5752–5761.
 - [2] PANG Y S, ZHANG J J, MA J J, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2020, 5(2): 437–445.
 - [3] SHI Y, LI R Y, JIN Y, *et al.* Joule[J], 2018, 2(6): 1171–1186.
 - [4] KABEEL A E, EL-AGOUZ S A. Desalination[J], 2011, 276(1–3): 1–12.
 - [5] LIU G H, CHEN T, XIU J L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(2): 513–531.
 - [6] ZHAO F, GUO Y H, ZHANG X Y, *et al.* Nature Reviews Materials [J], 2020, 5: 388–401.
 - [7] TAO P, NI G, SONG C Y, *et al.* Nature Energy[J], 2018, 3: 1031–1041.
 - [8] LI X Q, LI J L, LU J Y, *et al.* Joule[J], 2018, 2(7): 1331–1338.
 - [9] CHEN J X, YIN J L, LI B, *et al.* ACS Nano[J], 2020, 14(12): 17419–17427.
 - [10] BRAUN G, KLEFFNER C. Chemie Ingenieur Technik[J], 2019, 91(10): 1400–1408.
 - [11] 路绍琰, 吴丹, 马来波, 等. 科技导报[J], 2021, 39(19): 66–73.
- LU S Y, WU D, MA L B, *et al.* Science & Technology Review[J], 2021, 39(19): 66–73.

- [12] 曹畅, 杜传梅. 中国科技信息[J], 2021(Z1): 63–64.
CAO C, DU C M. China Science and Technology Information[J], 2021(Z1): 63–64.
- [13] NEUMANN O, URBAN A, DAY J, *et al.* ACS Nano[J], 2013, 7(1): 42–49.
- [14] YU Z, GU R, TIAN Y, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2022, 32(17): 2108586.
- [15] GAO M M, ZHU L L, PEH C K, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2019, 12(3): 841–864.
- [16] WANG X, GAN Q M, CHEN R, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(21): 7753–7761.
- [17] CHEN J H, ZHANG D N, HE S, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2020, 66(10): 157–162.
- [18] WANG G, FU Y, GUO A K, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2017, 29(13): 5629–5635.
- [19] GUAN W X, GUO Y H, YU G H. Small[J], 2021, 17(48): 2007176.
- [20] ZHU M W, LI Y J, CHEN F J, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2017, 8(4): 1701028.
- [21] KHAJEVAND M, AZIZIAN S, JALEH B. Separation and Purification Technology[J], 2021, 284: 120278.
- [22] LIU H D, ZHANG H T, HONG Z X, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 42: 115–121.
- [23] PENG F J, XU J, BAI X L, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2021, 221: 110910.
- [24] DUAN H L, WANG Y D, YAN Y J, *et al.* Energy Technology[J], 2022, 10(4): 2101020.
- [25] ZHOU X Y, ZHAO F, GUO Y H, *et al.* Science Advances[J], 2019, 5(6): 5484.
- [26] GUO Y H, YU G H. Accounts of Materials Research[J], 2021, 2(5): 374–384.
- [27] GUO Y H, BAE J, FANG Z W, *et al.* Chemical Reviews[J], 2020, 120(15): 7642–7707.
- [28] KOH J J, LIM G J H, CHAKRABORTY S, *et al.* Nano Energy[J], 2020, 79: 105436.
- [29] ZHAO F, ZHOU X Y, SHI Y, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2018, 13: 489–495.
- [30] GUO Y H, DUNDAS C M, ZHOU X Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 33(35): 2102294.
- [31] SUN Z Y, WANG J J, WU Q L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(29): 1901312.
- [32] GUO Y H, ZHAO X, ZHAO F, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(7): 2087–2095.
- [33] LIU Z X, ZHOU Z, WU N Y, *et al.* ACS Nano[J], 2021, 15(8): 13007–13018.
- [34] ZHANG F Y, LI Y G, BAI X H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(64): 23263–23269.
- [35] ZHOU S Y, QIU Z, STROMME M, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2021, 14(2): 900–905.
- [36] CHEN X B, YANG N L, WANG Y L, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 34(7): 2107400.
- [37] LU Q C, SHI W X, YANG H Z, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(42): 2001544.
- [38] ZHANG L L, SUN L G, ZHANG S C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 422: 129998.
- [39] TANG J B, ZHENG T, SONG Z P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12(16): 18504–18511.
- [40] CHEN Y, YANG J, ZHOU L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2021, 9(27): 15482–15492.
- [41] GUAN Q F, HAN Z M, LING Z C, *et al.* Nano Letters[J], 2020, 20(8): 5699–5704.
- [42] TOMO Y K, ASKOUNIS A, IKUTA T, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(3): 1869–1874.

(编辑 惠 琼)

引用格式: 张卫刚, 孙杨, 郑敏, 等. 直流等离子体球化钨粉制备及其性能研究[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 753-759.

ZHANG W G, SUN Y, ZHENG M, *et al.* Preparation and Performance Study of Tungsten Powder by Direct-Current Plasma Spheroidization[J]. Materials China, 2024, 43(8): 753-759.

直流等离子体球化钨粉制备及其性能研究

张卫刚, 孙 杨, 郑 敏, 高 岭, 刘 璐,
汪 舸, 王娅辉, 杨肖肖

(西安优耐特容器制造有限公司, 陕西 西安 710201)

摘 要: 直流电弧等离子体具有核心温度高、环境清洁等特点, 且制备出的粉体球形度高、球化率高, 成为增材制造用高质量粉体规模化生产的重要技术。以不规则钨粉为原料, 采用直流电弧等离子体球化技术制备球形钨粉, 研究不同送粉速率及送粉气流量对球化后粉末颗粒性能的影响, 证明不规则钨粉球化过程中的 3 种转变机制, 并在较大送粉气流量下, 采用直流电弧等离子体球化技术原位合成了纳米颗粒附着的球形钨粉。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、激光粒度仪、粉末流动性测试仪对球化后钨粉颗粒的形貌、物相、粒径分布、流动性及松装密度等进行分析表征。结果表明: 经直流电弧等离子体球化后钨粉颗粒物相未发生变化, 呈现出单一钨相, 送粉速率为 $8 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 制备的钨粉颗粒表面光滑且球化率可达到 98% 以上, 粒径分布相较于原料粉末变窄。球化后钨粉的流动性最高, 达到 $5.35 \text{ s} \cdot 50 \text{ g}^{-1}$, 相较原料钨粉减少了 13.18 s; 松装密度由 5.37 提高到 $11.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 提高了 117.3%。

关键词: 直流电弧等离子体; 钨粉; 球化率; 送粉气流量; 球化机制

中图分类号: TG146.4⁺11 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)08-0753-07

Preparation and Performance Study of Tungsten Powder by Direct-Current Plasma Spheroidization

ZHANG Weigang, SUN Yang, ZHENG Min, GAO Ling, LIU Lu,
WANG Ge, WANG Yahui, YANG Xiaoxiao
(Xi'an United Pressure Vessel Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: Direct-current arc plasma has the characteristics of high core temperature and clean environment, and the prepared powders have high sphericity and spheroidization rate, making it an important technology for the large-scale production of high-quality powders for additive manufacturing. In this paper, spherical tungsten powder was prepared by direct-current arc plasma spheroidization technology using irregular tungsten powder as raw material. The effects of different feeding rates and powder delivery gas flow rate on the properties of spheroidized powder particles were studied. Three transformation mechanisms in the process of spheroidizing irregular tungsten powder were proved. Under a large powder delivery gas flow rate, spherical tungsten powder with nanoparticles was synthesized *in-situ* by direct-current plasma spheroidization technology. The morphology, phase, particle size distribution, flowability and apparent density of spheroidized tungsten powder particles were analyzed and characterized by scanning electron microscope, X-ray diffraction, laser particle size analyzer and powder flowability tester. The results show that the phase of tungsten powder particles does not change after direct-current plasma spheroidization, presenting a single tungsten phase. The tungsten powder particles prepared at a feeding rate of $8 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ have a smooth surface and a spheroidization rate of more than 98%, and the particle size distribution is narrower than that of raw tungsten powder. The flowability of spheroidized tungsten powder reaches $5.35 \text{ s} \cdot 50 \text{ g}^{-1}$, which is 13.18 s less than that of raw tungsten powder. The apparent density is increased from 5.37 to $11.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, which is increased by 117.3%.

Key words: direct-current arc plasma; tungsten powder; spheroidization rate; powder delivery gas flow rate; spheroidization mechanism

收稿日期: 2024-04-18 修回日期: 2024-06-13

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2024GX-YBXM-360, 2024GX-YBXM-184, 2024ZG-JBGS-12); 西安市科技计划项目(2024JH-CLYB-0053)

第一作者: 张卫刚, 男, 1982 年生, 高级工程师

通讯作者: 孙 杨, 男, 1997 年生, 工程师

Email: sy@sust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202404023