



宽带吸收和高阻盐光热转换 NiCoP@NF 多级结构材料的制备与性能

黄 豪^a, 朱 罕^{a,b}, 陆双龙^{a,b}, 段 芳^{a,b}, 杜明亮^{a,b}

(江南大学, a. 化学与材料工程学院; b. 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘 要: 为实现低成本且高效的海水淡化, 通过水热反应和化学气相沉积在泡沫镍(NF)上构筑层次化结构, 原位生长了海胆状磷化镍钴(SU-NiCoP)和纳米花状磷化镍钴(FL-NiCoP), 制备了多级结构材料。利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)、能谱分析(EDS)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见-近红外吸收光谱(UV-vis-NIR)和红外热成像(IR)等分析了该多级结构材料的微观形貌、晶体结构、表面化学状态和光热转换性能。结果表明: 多级结构材料具有多孔结构和粗糙表面, 使入射太阳光在其内部产生多次散射, 并在空气/水界面将其转化为热量; 在一个太阳光照强度下(1000 W/m^2), 多级结构材料的全光谱吸收率最高可达 98.0%、蒸发速率最高达到 $1.51 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 太阳光-蒸汽转换效率分别达到了 81.7% 和 96.1%; 疏水处理进一步提高了该太阳能光热转换蒸发器的高阻盐性, 可以在高质量分数(质量分数 10%)的 NaCl 溶液中长时间保持蒸发性能, 赋予该材料优异的循环稳定性和高阻盐性。

关键词: 过渡金属磷化物; 纳米结构; 海水淡化; 光热转换; 疏水性; 光吸收

中图分类号: TK513

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 09-0705-09

Preparation and properties of photothermal conversion NiCoP@NF hierarchical structure material with wide-band absorption and high salt resistance

HUANG Hao^a, ZHU Han^{a,b}, LU Shuanglong^{a,b}, DUAN Fang^{a,b}, DU Mingliang^{a,b}

(a. School of Chemical and Material Engineering; b. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In order to realize low-cost and efficient sea water desalination, a hierarchical structure was built on nickel foam (NF) by hydrothermal reaction and chemical vapor deposition, sea-urchin-like NiCoP (SU-NiCoP) and nanoflower-like NiCoP (FL-NiCoP) were grown in-situ and a hierarchical structure material was prepared. The microstructure, crystal structure, surface chemistry and photothermal conversion properties of this hierarchical structure material were analyzed by means of field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy spectrum analysis (EDS), X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-visible-near infrared absorption spectrum (UV-vis-NIR) and infrared thermal imaging (IR), etc. The results show that this hierarchical structure material has porous structure and a rough surface, which can cause the incident sunlight in it to have multiple scattering and convert it into heat at the air/water interface. Under the solar irradiation intensity of 1000 W/m^2 , the highest full-spectrum absorption rate of the hierarchical structure material is up to 98.0%, the highest evaporation rate is $1.51 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the solar-to-steam

efficiencies reach 81.7% and 96.1% respectively. Hydrophobic treatment further promotes the high salt resistance of this solar photothermal conversion evaporator, which can maintain evaporation properties in NaCl solution with a high mass fraction (10%) for a long time, endowing this material with excellent cyclic stability and high salt resistance.

Key words: transition metal phosphide; nanostructure; sea water desalination; photothermal conversion; hydrophobic; light absorption

0 引言

随着人类社会的快速发展和水污染的日益加剧,淡水资源短缺成为人类面临的挑战。海洋面积占地球表面的71%,因此海水淡化被认为是应对淡水短缺危机最具潜力的方法^[1-4]。目前,人们开发利用了反向渗透、多级闪蒸和多效蒸馏等各种海水淡化技术,然而,但这些技术往往需要较高的投资和高能耗,限制了其应用和推广^[5-7]。太阳能光热转换材料具备可持续性、成本低以及环境友好性,因此太阳能驱动的水蒸发已成为当前最有前景的海水淡化方式之一。太阳能光热转换材料能够有效吸收太阳光并转化为热量,并通过独特的界面蒸发方式,将太阳能局域化传导到水中,可以进一步促进光的利用。因此,研究具有更高的光吸收、低导热系数和良好孔隙率的光热材料以便快速输送水,对于构建高效的太阳能光热转换系统必不可少^[8-10]。

迄今,研究人员已经开发了多种光热材料,包括等离子体粒子^[11]、过渡金属氧化物^[12]、碳基材料^[13]、聚合物材料^[14]和半导体材料^[15]等。其中,碳基材料特别是石墨烯由于其独特的性能,如优异的热稳定性,得到了广泛地研究。如 Yin 等^[13]选择以陶瓷纤维负载炭黑和活性炭的复合材料,构建了性能稳定的太阳能水蒸发器,由于其隔热设计及多孔水通道结构设计,该蒸发器的最大蒸发速率达到了 $1.70 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,太阳光-蒸汽转换效率达到了 91.8%。但是以往报道的太阳能蒸汽转换装置往往原材料昂贵、碳基材料功能化制造工艺复杂,甚至会造成一定的环境污染,限制了其广泛应用。由金属氧化物和硫族、磷族化合物等组成的半导体光热纳米材料因制备成本低、光稳定性好、吸收光谱可调控、近红外区吸光系数大等优点,近年来受到了广泛关注^[12-15]。Ying 等^[16]选择以过渡金属硫化物为光热材料,聚苯胺的玻璃纤维膜为基底,通过水热及气相沉积反应原位生长了具有垂直结构的 NiCo_xS_y 纳米片,制备了具备良好自清洁性能且抗盐能力强的界面蒸发器,其蒸发速率可达 $1.30 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,太

阳光-蒸汽转换效率达到 78.7%。过渡金属磷化物作为一种典型的半导体材料,具有窄带隙、热稳定及结构稳定的特点,被广泛应用于光催化及光热催化领域,是一种潜在的理想光热转换材料^[17]。在实际的海水淡化过程中,由于盐分会随着蒸发过程的不断进行而结晶,从而抑制了水分的运输甚至破坏蒸发器的结构。因此,需要从光热材料的吸光性能、水通道结构化及非器件的环境适应性等方面提升器件的太阳光-蒸汽转换效率。

本文通过一种低成本、简便、易于规模化的合成方法,设计了一种高效的界面蒸发器系统。典型的太阳能蒸发器通常包括上下两层:上层的光吸收部分用于吸收光并将其转化为热能;下层为提供水通道的绝热层,保证供水和热量局域化传导。本文通过在泡沫镍上原位生长海胆状 NiCoP (Sea-urchin-like NiCoP , SU- NiCoP) 和纳米花状 NiCoP (Nanoflowers-like NiCoP , FL- NiCoP),形成了 $\text{NiCoP}@\text{NF}$ 高效光吸收层,下层的泡沫镍和聚乙烯泡沫塑料则提供高速水通道。此外,经过疏水处理的 FL- $\text{NiCoP}@\text{NF}$ 界面蒸发器的阻盐能力得到提高,使其在盐水中的蒸发速率保持稳定,这对开展大规模海水淡化、缓解水污染问题具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验试剂

盐酸(HCl ,分析纯);乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99%,分析纯);六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%,分析纯);六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%,分析纯);尿素(H_2NCONH_2 , 99%,分析纯);氟化铵(NH_4F , 96%,分析纯);次磷酸钠(NaH_2PO_2 , 99%,分析纯);十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS , 85%,分析纯)和乙酸(CH_3COOH , 99%,分析纯),均从国药集团化学试剂有限公司购买。孔径为 0.2 mm 的泡沫镍购自天津分公司亿隆实验设备有限公司,所有化学品均直接使用,无需进一步纯化。

1.2 NiCo 前驱体的制备

将泡沫镍($3.0 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$)浸入 25 mL 丙酮

中,超声处理 10 min。丙酮处理后,将 NF 浸入 25 mL HCl(3.0 mol/L)中 15 min,以去除 NF 表面的惰性 NiO 层。随后用去离子水和乙醇冲洗数次,在 60 °C 的真空烘箱中干燥。将 0.58 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.58 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.37 g NH_4F 和 0.48 g 尿素溶解在 60 mL 去离子水中,搅拌 30 min 形成均质溶液。将预处理过的 NF 和上述溶液转移到高压釜中,然后在 120 °C 下加热 12 h。用去离子水和无水乙醇洗涤数次最终得到的海胆状镍钴前驱体 (Hydroxide Supported NiCo, NiCo-OH@NF),然后在 60 °C 的真空烘箱中干燥 24 h。使用相同的方法在加入 0.29 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.58 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的条件下制备了出纳米花状的 NiCo-OH@NF,不加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备了氢氧化镍样品。

1.3 NiCoP 纳米结构的制备

通过化学气相沉积方法制备海胆状和纳米花状 NiCoP 纳米结构 (SU-NiCoP@NF 和 FL-NiCoP@NF)。将 NiCo 氢氧化物置于管式炉中,并将 500 mg NaH_2PO_2 作为磷源放置在 NiCo 氢氧化物的气流上游侧。加热前使用氩气清洗 30 min。将炉子在氩气气氛下以 5 °C/min 的加热速率加热到 350 °C,并保温 2 h。待冷却至室温后用乙醇和去离子水洗涤样品数次。使用相同的方法制备 Ni_2P @NF 样品。

1.4 样品表面疏水化处理

将乙酸溶解在 30 mL 乙醇中,控制溶液的 pH 值大约为 4。再向上述混合物中加入 0.5 mL 十六烷基三甲基硅烷 (HDTMS),搅拌 3 h,得到疏水溶液。然后,将上述疏水溶液喷涂在已制备的 FL-NiCoP@NF 样品上,最后在 60 °C 的真空烘箱中干

燥 24 h,得到 FL-NiCoP@NF 疏水样品。

1.5 NiCoP@NF 多级结构材料的光热转换性能表征

在进行测试之前,先将模拟器打开设定至指定强度,直到光强度稳定。然后,将检测器 (HM-PM100) 放置在工作区域以测量光强度。将多级结构材料放置于提前制备好的蒸发器上,使用电子分析天平瞬时记录太阳能蒸发器材料的质量变化,通过单位时间内的水蒸发量来计算蒸发速率和太阳光—蒸汽转换效率。通过红外热像仪 (FLIR, E6) 记录红外图像和实时温度。水蒸气蒸发速率计算式为:

$$v = \frac{m_1 - m_0}{s \times t} \quad (1)$$

其中: v 是 FL-NiCoP@NF 的蒸发速率, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m_0 和 m_1 分别指水蒸发前后太阳能蒸发器的质量, kg ; s 代表被测样品的面积, m^2 ; t 是水分蒸发的时间, h 。

太阳光—蒸汽转换效率计算式为:

$$\eta = \frac{v h_{lv}}{E_{in}} \quad (2)$$

其中: h_{lv} 是水从液相向气相转换的蒸发焓, J/g ; E_{in} 是相应的入射光功率密度, $\text{kJ m}^2/\text{h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 NiCoP@NF 多级结构材料的制备和结构设计

图 1 为 NiCoP@NF 多级结构材料的制备路线图。首先通过水热反应在泡沫镍表面生长出海胆状和纳米花状的 NiCo-OH@NF;然后,经过一步气相沉积反应,将 CoNi 前驱体磷化成具有优异光热性能的 SU-NiCoP@NF 和 FL-NiCoP@NF。

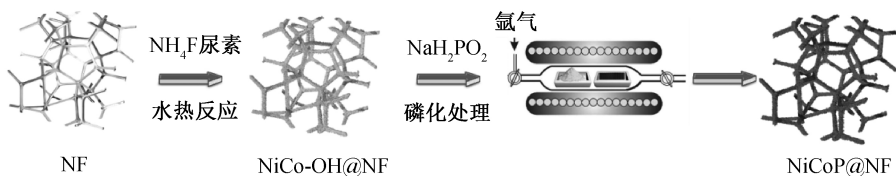


图 1 NiCoP@NF 多级结构材料的制备路线图

2.2 NiCoP@NF 多级结构材料的微观形貌分析

采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察所制备的 NiCoP@NF 多级结构材料的结构形貌,如图 2 所示。从图 2(a)可见,纯 NF 呈现出粗糙的表面和多孔的网络结构,图 2(b)展示了通过水热反应得到的 NiCo 前驱体形貌,图 2(c)和 2(d)则分别展示了海胆状和纳米花状的 SU-NiCoP@NF 和 FL-

NiCoP@NF 形貌,表明了多级结构的成功合成。

采用透射电子显微镜 (TEM) 进一步表征了所制备的 NiCoP@NF 的形貌和结构,如图 3 所示。从图 3(a)和图 3(c)可见,海胆状 NiCoP 纳米球 (SU-NiCoP@NF) 的 TEM 图像表明, NiCoP 纳米球是由平均直径为 20 nm 的海胆状 NiCoP 纳米线构成。高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 显示出明

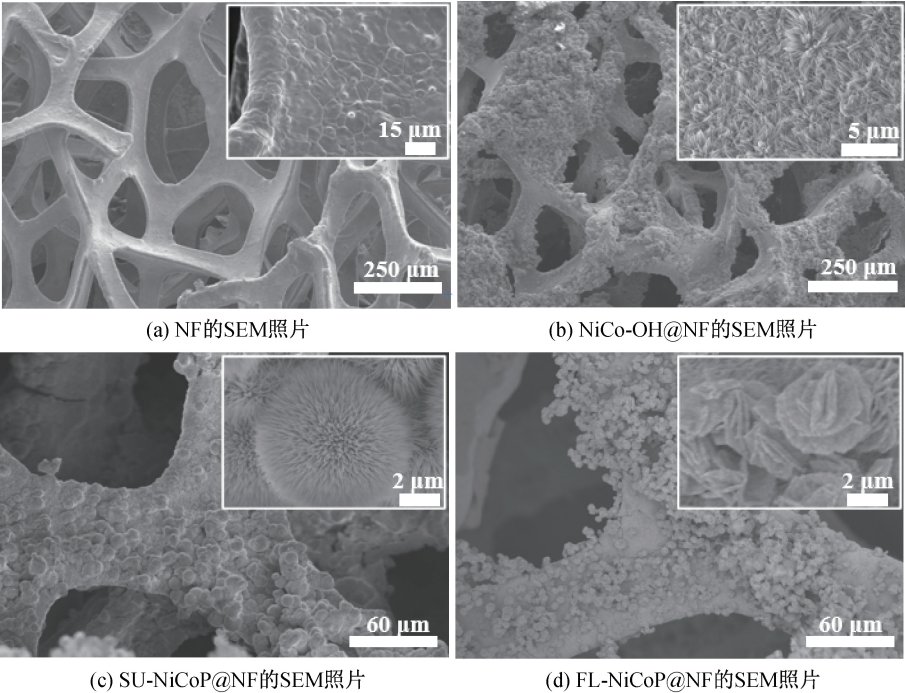


图2 多级结构材料的微观形貌表征

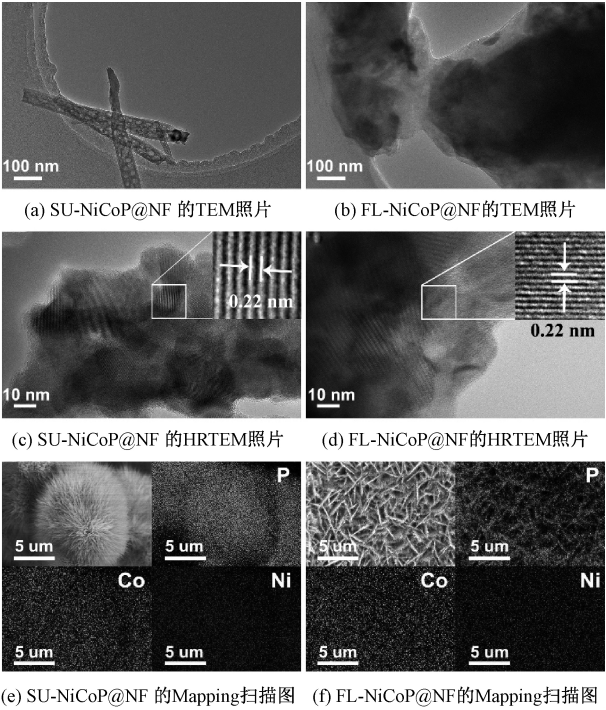


图3 SU-NiCoP@NF和FL-NiCoP@NF的形貌表征及组分分析图

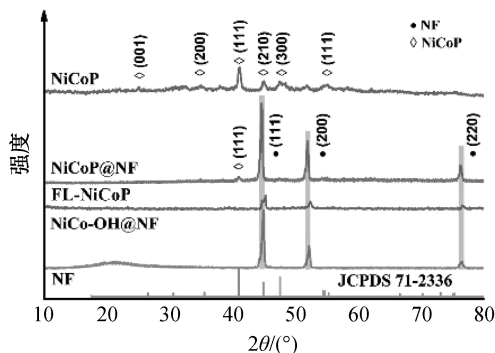
显的晶格条纹，晶格间距为 0.22 nm，对应 Ni—Co—P相的(111)面，图 3(e)的 EDS 图谱显示了 P、Co 和 Ni 元素均匀分布于整个纳米结构中，表明海胆状纳米球成功合成。图 3(b)和图 3(d)显示了纳米花状 NiCoP 纳米球(FL-NiCoP@NF)的微观形貌，它由二维 NiCoP 纳米片组成。NiCoP 纳米片显示出明显的晶格条纹，晶格间距为 0.22 nm，对

应于 Ni—Co—P 相的(111)面。图 3(f)的 EDS 图谱显示了 P、Co 和 Ni 元素均匀分布于整个纳米结构中，表明纳米花状 NiCoP 纳米球成功合成。

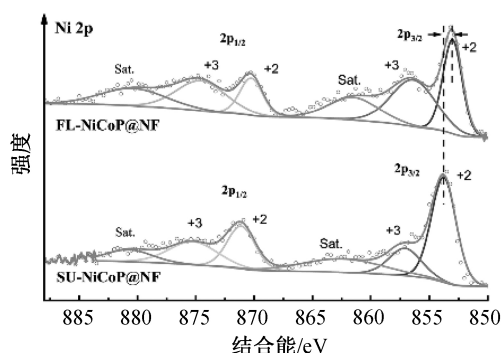
2.3 NiCoP@NF 多级结构材料的物相以及表面元素价态分析

用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)进一步分析了 SU-NiCoP@NF 和 FL-NiCoP@NF 的晶体结构和表面化学状态，图 4(a)显示了纯 NF、FL-NiCoP@NF、NiCo-OH@NF 和从 NF 上剥离出来的 FL-NiCoP 纳米片的 XRD 图。纯 NF 的 XRD 图在 45.2°、52.3°和 78.4°处有较强的特征峰，分别归属于 Ni 的(110)、(200)和(220)晶面。FL-NiCoP 的 XRD 图在 41.0°、47.6°和 54.5°出现特征峰，分别指向 NiCoP 相的(111)、(210)和(300)晶面(见 JCPDS No.71-2336)。FL-NiCoP@NF 具有与 NiCoP 相似的特征峰，表明 NiCoP 的成功合成。此外，氢氧化镍具有非晶态特征，只能观察到 NF 的特征峰。图 4(b)－(d)是 FL-NiCoP@NF 和 SU-NiCoP@NF 的高分辨 Ni 2p、Co 2p 和 P 2p XPS 谱图，所有结果均由 C1s 的 284.6 eV 校正。图 4(b)显示了 Ni 2p 轨道 XPS 谱图，从图中可以看出：Ni 2p 的主峰可分为 6 个子峰。对于 FL-NiCoP@NF 样品，结合能为 853.1、856.4 和 861.8 eV 的峰分别属于 Ni2p_{3/2}的 Ni²⁺、Ni³⁺ 和卫星峰。870.3、874.7 和 880.6 eV 处的其他峰分别归属于 Ni2p_{1/2} 的 Ni²⁺、Ni³⁺ 和卫星峰。与 SU-NiCoP@NF(图 4

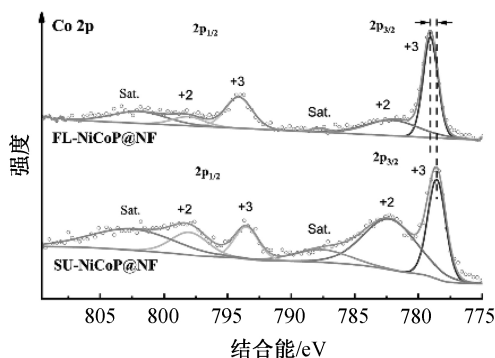
(b))相比,这些 FL-NiCoP@NF 的 XPS 峰向结合能更低的方向移动。SU-NiCoP@NF 的结合能分别为 853.8、857.1 和 862.5 eV,分别来自 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 的 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 和卫星峰。871.1、875.4 和 881.2 eV 处的其他峰分别属于 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ 的 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 和卫星峰。图 4(c)显示了 Co 2p 轨道 XPS 谱图,从图中可以看出:FL-NiCoP@NF 的 Co $2\text{p}_{3/2}$ 谱有三个峰,位于 779.0、782.5 和 787.8 eV,分别属于 Co $2\text{p}_{3/2}$ 的 Co^{3+} 、 Co^{2+} 和卫星峰。794.1、798.0 和 802.4 eV 处的其他峰分别归属于 Co^{3+} 、 Co^{2+} 和卫星峰。与



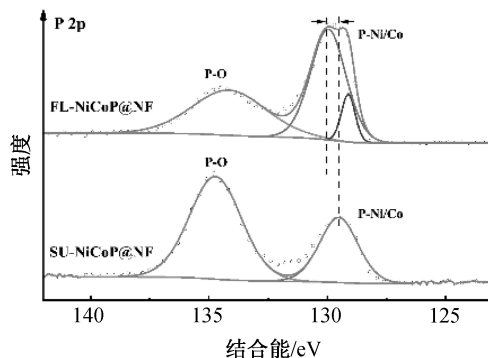
(a) 多级结构材料的 XRD 图



(b) Ni 2p 轨道的 XPS 高分辨谱图



(c) Co 2p 轨道的 XPS 高分辨谱图



(d) P 2p 轨道的 XPS 高分辨谱图

图 4 多级结构材料的 XRD 图及 XPS 高分辨谱图

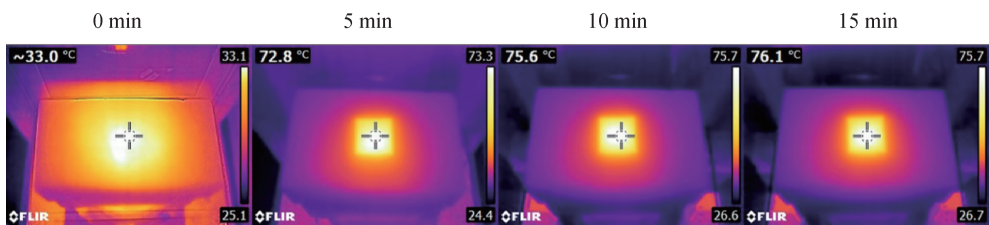
2.4 NiCoP@NF 多级结构材料的光热转换性能

为了验证界面蒸发器系统的可行性,利用红外热成像仪跟踪测试了样品在一个太阳光照强度 (1000 W/m^2) 下润湿状态和干燥状态下的蒸发表面的温度,评估了合成样品的光热转换性能。图 5 显示了材料红外热成像照片。从图 5(a)中可以看出:在一个太阳光光照强度下,干燥的 FL-NiCoP@NF 在 5 min 内表面温度显著上升,15 min 后达到 76.1°C 。从图 5(b)可见,湿润的 FL-NiCoP@NF 在一个太阳光光照强度下,也表现出良好的表面升温能力,在 15 min 后达到 39.7°C 。FL-NiCoP@NF 在一个太阳光光照强度照射下的连续红外图像表明,它具有高效的光热转换能力和较短的光学响应时间。此外,作为一种光热材料,其亲水性也是保证即时且充

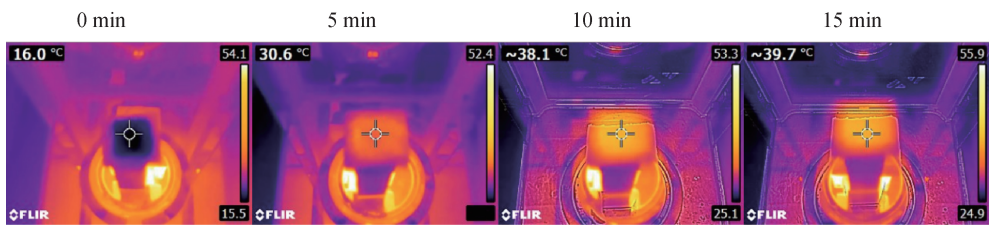
SU-NiCoP@NF(图 4(c))相比,这些 XPS 峰向结合能更高的方向移动。类似地,图 4(d)显示了 P 2p 轨道 XPS 谱图,从图中可以看出:在 129.0 eV 和 129.8 eV 处,FL-NiCoP@NF 的峰是由金属—磷键引起的,而在 133.5 eV 处的峰是由表面低配位的磷离子引起的。FL-NiCoP@NF 的 P 2p 峰也向更低的结合能方向移动。结果表明,金属中心和 P 的结合能的移动证实了 Co/Ni 和 P 元素之间的电子转移。此外,这些结果表明所制备的样品的化学成分中含有 Co、Ni 和 P 元素,表明 NiCoP 的成功合成。

足的供水能力的重要指标。图 6 显示了 FL-NiCoP@NF 的动态水接触角测试情况。在 78 ms 内, $2 \mu\text{L}$ 的水滴立即被吸附在 FL-NiCoP@NF 的表面上,表明 FL-NiCoP@NF 具有优异的亲水性。

宽带光谱吸收率是高效蒸发性能的另一个关键因素,具有微孔和垂直分布的 NiCoP 纳米片的 3D 网络具有高比表面积。当入射光射到多孔样品上时,由于多重散射和光陷效应,不同波段的人射光可以被垂直分布在 NF 表面的 NiCoP 纳米片吸收,同时使材料对入射光的角度依赖性最小。不同样品在 200~2500 nm 波长范围内的吸光率如图 7 所示。由于较低的光反射,NF 只表现出低的光吸收率。在原位生长 NiCoP 后,FL-NiCoP@NF 在 200~2500 nm 的宽带波长范围内表现出优异的太阳吸收



(a) FL-NiCoP@NF在干燥状态下照射的红外热成像照片



(b) FL-NiCoP@NF在湿润状态下照射的红外热成像照片

图5 FL-NiCoP@NF的红外热成像照片

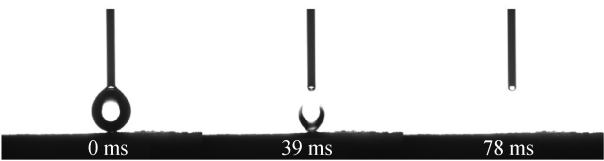
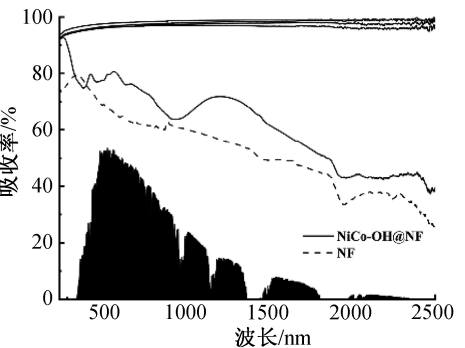
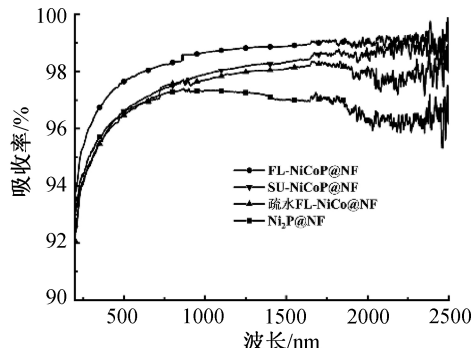


图6 FL-NiCoP@NF动态接触角测试图片



(a) 样品的紫外-可见-近红外吸收光谱图

特性,吸光率达98.0%。图7(b)显示了材料的局部吸收光谱,从图中可以看出:FL-NiCoP@NF和SU-NiCoP@NF的吸光率略高于疏水改性后的样品。作为对照,还测试了NiCo-OH@NF和Ni₂P@NF的吸光率,明显低于SU-NiCoP@NF和FL-NiCoP@NF。



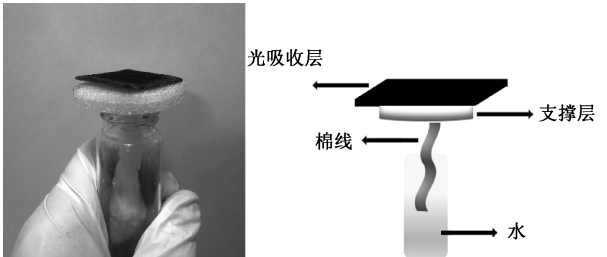
(b) 样品的局部吸收光谱图

图7 多级结构材料的紫外-可见-近红外吸收光谱及AM1.5太阳能光谱

图8为自制蒸发器的数码图像及示意图,从图中可以看出:本文设计的太阳能界面蒸发器包括两层:上层NiCoP@NF独特的多级结构赋予其优异的太阳能吸收性能并将其转化为热能,下层泡沫镍和聚乙烯泡沫提供水通道。上层光热材料保证其吸光性能,下层多孔结构和聚乙烯泡沫较低的导热性可以同时保证水传输的稳定和隔热性能,减少非蒸发界面由于热传递而导致的热损失。

图9显示了Ni₂P@NF、SU-NiCoP@NF和FL-NiCoP@NF在一个太阳光照强度下水蒸发的质量变化,其中FL-NiCoP@NF的蒸发速率最高,为1.51 kg/(m²·h),分别高于Ni₂P@NF(1.16 kg/(m²·h))和SU-NiCoP@NF(1.33 kg/(m²·h))。

图10显示了FL-NiCoP@NF在0、0.5、1 kW/m²



(a) 蒸发器的数码图像 (b) 蒸发器的示意图

图8 自制蒸发器的数码图像及示意图

和2.0 kW/m²的不同光强下水蒸发的质量变化。所有样品的蒸发速率都随着光强的增加而增加。FL-NiCoP@NF在无光照条件下的蒸发速率很低,仅为0.07 kg/(m²·h),在0.5、1个和2个日照强度下的蒸发速率分别为0.51、1.51 kg/(m²·h)和3.36 kg/(m²·h),说明高光强有利于提高蒸发速率。

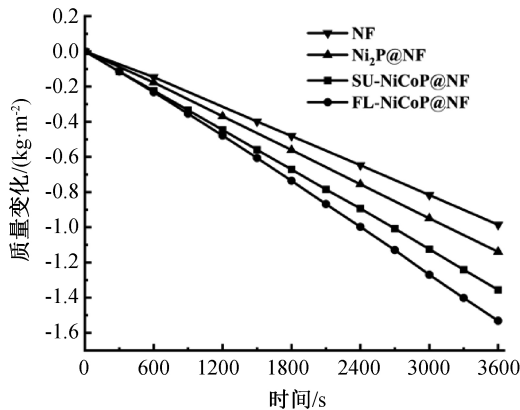


图 9 多级结构材料在一个太阳光照射下的质量变化曲线

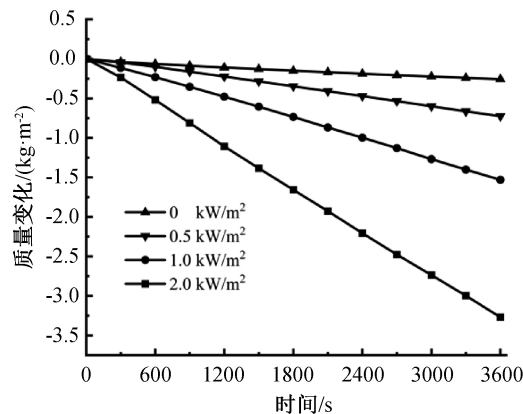


图 10 不同光强下 FL-NiCoP@NF 的质量变化曲线

太阳光—蒸汽转换效率是评价蒸发器性能的重要指标,实际蒸发速率应为测量蒸发速率减去黑暗环境下材料的蒸发速率,本文计算效率时带入实际蒸发速率进行公式计算。图 11 显示了多级材料的太阳光—蒸汽转换效率,从图中可以看出:在一个太阳光光照强度下 SU-NiCoP@NF 和 FL-NiCoP@NF 的蒸发效率(η)分别约为 81.7%和 96.1%。在 2 个太阳光光照强度下, η 增加到 100%以上。

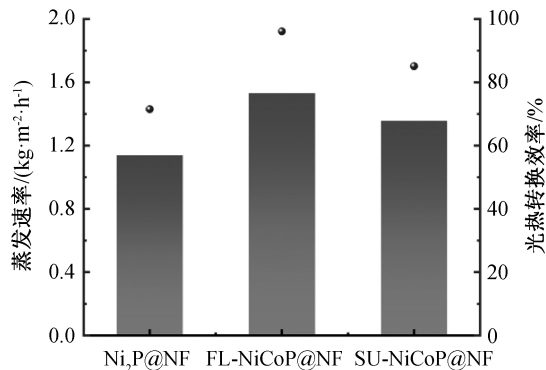


图 11 多级结构材料在一个太阳光照射下的太阳光—蒸汽转换效率

对于太阳能驱动的界面蒸发海水淡化,盐结晶对通道的阻塞是太阳能蒸发器实际应用中的一个重

要问题。材料表面盐浓度的增加导致光热蒸发器表面产生盐结晶,降低光的吸收率,并且堵塞水运输通道,从而降低蒸发速率,因此提升材料的抗盐性能十分重要。图 12 显示了 FL-NiCoP@NF 进行太阳能水蒸发测试的质量变化,测试条件为一个太阳光光照强度,质量分数 0~10%的氯化钠溶液(用于模拟海水)。在测试中,发现由于样品具有较强的亲水性,在测试后材料表面并没有形成可见的盐晶体,从而保证了蒸发能力的稳定。

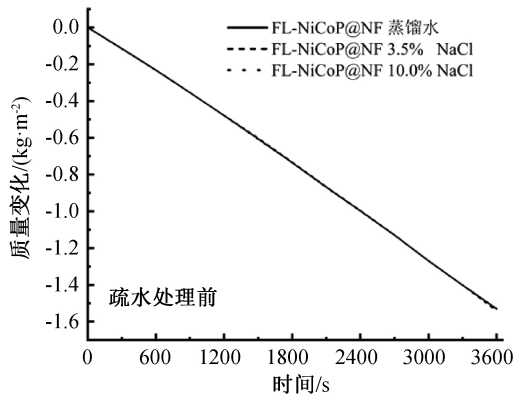


图 12 FL-NiCoP@NF 疏水处理前样品在不同质量分数 NaCl 溶液中的水蒸发质量变化

然而随着长时间的盐水蒸发,FL-NiCoP@NF 孔内存在盐沉积的影响,经过多次循环后,蒸发速率可能会逐渐降低。为最大限度地减少盐对蒸发界面的影响,采用了蒸发界面疏水处理来抑制盐沉积。图 13 为疏水处理样品的接触角及扫描电子显微镜照片,在疏水 FL-NiCoP@NF 中,水/气界面转变为固/气界面,由于固/气界面的热损失少,疏水 FL-NiCoP@NF 在海水淡化过程中能够在保证光热转换性能的同时阻止盐分沉积,并能充分收集阳光。

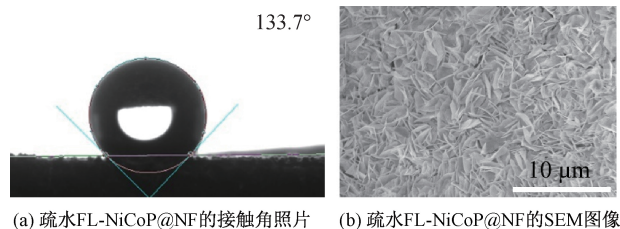


图 13 疏水 FL-NiCoP@NF 的疏水性能及微观形貌表征

图 14 和图 15 显示了疏水样品的水蒸发性能,从图中可以看出:FL-NiCoP@NF (1.5 cm × 1.5 cm) 的蒸发速率在循环蒸发 6 h 后仅保持在 1.26 kg/(m²·h)。而疏水处理后的各样品蒸发曲线基本一致,表明疏水处理后的 FL-NiCoP@NF 在高浓度氯化钠溶液中蒸发速率稳定,具有较强的抗盐能力,样品在循环测试 6 次后,蒸发率稳定在

1.22~1.19 kg/(m²·h)。相应的太阳光-蒸汽转换效率保持在 75.9%~74.7%。优异的阻盐性能归功于疏水设计,结晶盐聚集在材料的边缘区域使其主要表面的蒸发仍具有优异性能。这些结果表明,突出的结构稳定性和优异的抗盐性保证了 FL-NiCoP@NF 在实际应用中具有可重复使用的潜力。表 1 展示了本文工作与近年来相关研究工作的对比,证明了其具有优异的光热转换性能。

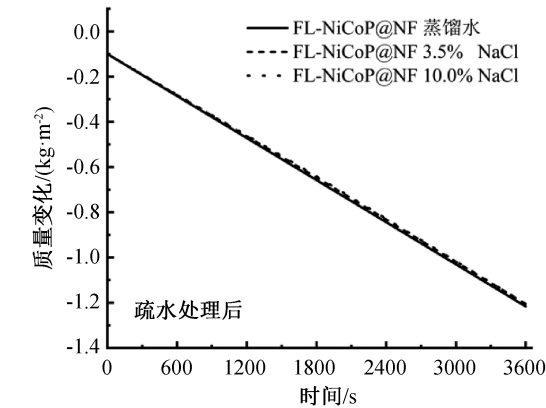


图 14 FL-NiCoP@NF 疏水处理后样品在不同质量分数 NaCl 溶液中的水蒸发质量变化

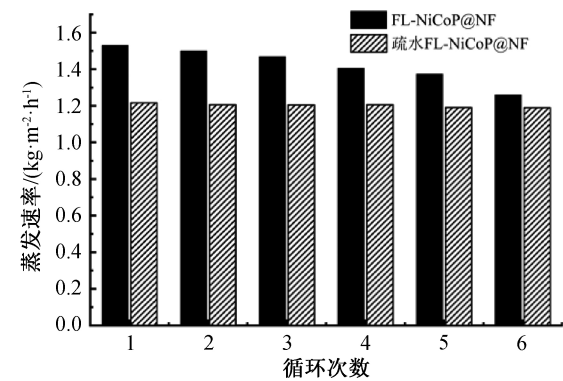


图 15 FL-NiCoP@NF 疏水处理前后样品在质量分数 10% NaCl 溶液的循环蒸发性能曲线

表 1 本文和近期发表文献的光热转换性能

光热材料	光照强度/ (kW·m ⁻²)	蒸发速率/ (kg·m ⁻² ·h)	转换效率/%	文献
SU-NiCoP@NF	1	1.36	81.7	本文
FL-NiCoP@NF	1	1.51	96.1	本文
NiCo ₈ S ₇ -PANI@GF	1	1.30	78.7	[9]
Cu ₂ O/Cu ₂ S/CF	1	1.44	83.1	[16]
S-Ni foam	1	1.29	83.6	[18]
Ni ₃ S ₂ @NF	1	1.53	84.7	[20]
HN/NiO	1	1.38	83.5	[21]
无尘布/炭黑	1	1.24	77.8	[19]
Cu ₉ S ₅ /PVDFM	1	1.17	80.2	[22]
W ₁₈ O ₄₉ @PDMS 膜	1	1.15	82.0	[23]
HPSS/Fe ₃ O ₄ /PPy	1	1.51	94.7	[12]

3 结 论

本文利用一种低成本、简便和易于规模化的合成方法开发了一种高效的太阳能光热转换界面蒸发器系统,主要研究结论如下:

a)通过水热反应及化学气相沉积,在泡沫镍上原位生长了海胆状 SU-NiCoP 和纳米花状 FL-NiCoP,形成 NiCoP@NF 多级结构。

b)在 1000 W/m² 的模拟太阳光照射下,NiCoP@NF 样品的宽谱光吸收率可达 98.0%,蒸发率最高为 1.51 kg/(m²·h);SU-NiCoP@NF 和 FL-NiCoP@NF 的太阳光-蒸汽转换效率分别为 81.7%和 96.1%。二维双金属磷化物和泡沫镍形成的三维多级结构使 SU-NiCoP 和 FL-NiCoP@NF 成为一种高效的太阳能吸收和光热转换器,为过渡金属磷化物在光热转换领域的应用提供了一定的依据。

c)疏水处理后的 FL-NiCoP@NF 在连续运行 6 h以上的蒸发循环下的蒸发速率保持稳定,具有很强的抗盐能力、稳定性,在宽带波长光谱吸收和大规模太阳能收集方面具有竞争力。

参考文献:

[1] Meng S, Zha X J, Wu C, et al. Interfacial radiation-absorbing hydrogel film for efficient thermal utilization on solar evaporator surfaces[J]. Nano Letters, 2021, 21 (24): 10516-10524.

[2] Lei Z, Sun X, Zhu S, et al. Nature inspired MXene-decorated 3D honeycomb-fabric architectures toward efficient water desalination and salt harvesting[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 14(1): 1-16.

[3] Chen J, Yin J L, Li B, et al. Janus evaporators with self-recovering hydrophobicity for salt-rejecting interfacial solar desalination[J]. ACS Nano, 2020, 14 (12): 17419-17427.

[4] Kim S, Tahir Z, Rashid M U, et al. Highly efficient solar vapor generation via a simple morphological alteration of TiO₂ films grown on a glassy carbon foam [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (43): 50911-50919.

[5] Li X, Li J, Lu J, et al. Enhancement of interfacial solar vapor generation by environmental energy [J]. Joule, 2018, 2(7): 1331-1338.

[6] Chaibun T, Puenpa J, Ngamdee T, et al. Rapid electrochemical detection of coronavirus SARS-CoV-2

- [J]. Nature Communications, 2021, 12(1):1-10.
- [7] Pang Y, Zhang J, Ma R, et al. Solar-thermal water evaporation; A review[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(2): 437-456.
- [8] Jin X, Li Y R, Li W, et al. Nanomaterial design for efficient solar-driven steam generation[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(9): 6112-6126.
- [9] Ying L R, Zhu H, Huang H, et al. Scalable NiCo_xS_y-PANI@GF membranes with broadband light absorption and high salt-resistance for efficient solar-driven interfacial evaporation [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(4): 3563-3572.
- [10] Guo Y H, Zhao X, Zhao F, et al. Tailoring surface wetting states for ultrafast solar-driven water evaporation [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(7): 2087-2095.
- [11] Behera S, Kim C, Kim K. Solar steam generation and desalination using ultra-broadband absorption in plasmonic alumina nanowire haze structure-graphene oxide-gold nanoparticle composite[J]. Langmuir, 2020, 36(42): 12494-12503.
- [12] He J X, Liu F, Xiao C H, et al. Fe₃O₄/PPy-coated superhydrophilic polymer porous foam: a double layered photothermal material with a synergistic light-to-thermal conversion effect toward desalination [J]. Langmuir, 2021, 37(42): 12397-12408.
- [13] Yin M X, Hsin Y, Guo X G, et al. Facile and low-cost ceramic fiber-based carbon-carbon composite for solar evaporation [J]. Science of the Total Environment, 2021, 759: 143546.
- [14] Lin X F, Chen J Y, Yuan Z K, et al. Integrative solar absorbers for highly efficient solar steam generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(11): 4642-4648.
- [15] Li D Y, Zhang X J, Zhang S Y, et al. A flexible and salt-rejecting electrospun film-based solar evaporator for economic, stable and efficient solar desalination and wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2021, 267: 128916.
- [16] Ying L R, Zhu H, Li H L, et al. Heterostructure design of Cu₂O/Cu₂S core/shell nanowires for solar-driven photothermal water vaporization towards desalination[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(12): 6023-6029.
- [17] Liu C, Jia D, Hao Q, et al. P-doped iron-nickel sulfide nanosheet arrays for highly efficient overall water splitting [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(31): 27667-27676.
- [18] Zhao S J, Chen L H, Zhang C T, et al. Functional oil-repellent photothermal materials based on nickel foam for efficient solar steam generation [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 214: 110574.
- [19] Xiao Y Y, Wang X, Li C X, et al. A salt-rejecting solar evaporator for continuous steam generation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 105010.
- [20] Xu H B, Yu K L, Pan M Y, et al. A mechanically durable, excellent recyclable 3D hierarchical Ni₃S₂@Ni foam photothermal membrane [J]. Green Energy & Environment, 2020.
- [21] Qin D D, Zhu Y J, Yang R L, et al. A salt-resistant Janus evaporator assembled from ultralong hydroxyapatite nanowires and nickel oxide for efficient and recyclable solar desalination [J]. Nanoscale, 2020, 12(12): 6717-6728.
- [22] Tao F J, Zhang Y L, Yin K, et al. A plasmonic interfacial evaporator for high-efficiency solar vapor generation [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(12): 2762-2769.
- [23] Chang Y H, Wang Z G, Shi Y E, et al. Hydrophobic W₁₈O₄₉ mesocrystal on hydrophilic PTFE membrane as an efficient solar steam generation device under one Sun [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(23): 10939-10946.

(责任编辑:张会巍)