

引用格式: 邱肖盼, 席玉林, 朱景帅. 全光谱碳基陶瓷纤维及其在海水淡化中的应用 [J]. 南方能源建设, 2024, 11(2): 198-207. QIU Xiaopan, XI Yulin, ZHU Jingshuai. Full-Spectrum carbon-based ceramic fibers and their application in seawater desalination [J]. Southern energy construction, 2024, 11(2): 198-207. DOI: 10.16516/j.ceec.2024.2.20.

全光谱碳基陶瓷纤维及其在海水淡化中的应用

邱肖盼¹, 席玉林², 朱景帅^{1,3,✉}

(1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中煤科工生态环境科技有限公司, 天津 300461;

3. 深圳大学材料学院, 广东深圳 518060)

摘要: [目的] 为了缓解环境污染及淡水短缺等全球性问题, 提出了一种将绿色可再生太阳能转换为热能用于海水淡化的环保技术, 设计了一种具有全光谱吸收能力的新型纤维膜蒸发器。[方法] 首先, 采用静电纺丝工艺制备纳米级 C@TiO₂ 纤维膜生坯, 随后在 800 °C 原位碳热还原 2 h 制备了深黑色的碳基陶瓷 C@Ti₄O₇ 光热转换材料。[结果] 研究表明: 由于 C 元素和 Ti³⁺ 的掺杂以及氧空位缺陷的存在, C@Ti₄O₇ 纤维膜具有远低于 W-TiO₂ 的带隙, 能够很好地吸收波长在 200~2500 nm 的太阳光。当光照强度为 1 kW/m² 时, C@Ti₄O₇ 纤维膜表面温度能够快速上升至 74.55 °C, 漂浮在空气-海水界面处能够使海水的蒸发速率达到 1.55 kg/(m²·h), 其光热转换效率高达 90.68%。当光照强度为 5 kW/m² 时, 蒸发器能够产生高达 460 mV 的电信号, 而且可在 NaCl 质量分数为 10% 的模拟海水中连续工作 30 d 且表面不结盐。[结论] 因此, 采用碳基陶瓷 C@Ti₄O₇ 作为太阳能驱动界面蒸发器的光热转换材料不仅具有高效的光热转换效率, 而且有利于大规模扩展, 在海水淡化领域具有广阔的应用前景。

关键词: 界面蒸发; 光热转换; Ti₄O₇; 海水淡化; 光伏发电

中图分类号: TK519; TB383.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2024)02-0198-10

DOI: 10.16516/j.ceec.2024.2.20

OA: <https://www.energychina.press/>



论文二维码

Full-Spectrum Carbon-Based Ceramic Fibers and Their Application in Seawater Desalination

QIU Xiaopan¹, XI Yulin², ZHU Jingshuai^{1,3,✉}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100190, China;

2. China Coal Technology & Engineering Ecological Environment Technology Co., Ltd., Tianjin 300461, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China)

Abstract: [Introduction] An environmentally friendly technology that harnesses green renewable solar energy to generate thermal energy for seawater desalination is proposed and the design of a novel fibrous membrane evaporator with full-spectrum absorption capability is introduced, aiming to address global challenges such as environmental pollution and freshwater scarcity. [Method] The proposed technological process began with the preparation of nano-scale C@TiO₂ fibrous membranes using the electrospinning process. These membranes then underwent in-situ carbothermal reduction at 800 °C for 2 hours, resulting in the production of carbon-based ceramic C@Ti₄O₇ photothermal conversion materials with a dark color. [Result] The results show that the C@Ti₄O₇ fibrous membrane exhibits a band gap much lower than that of W-TiO₂ and excellent solar light absorption capability across a wide range of wavelengths from 200 to 2500 nm, due to the doping of C elements and Ti³⁺ and the presence of oxygen vacancy defects. Under a light intensity of 1 kW/m², the surface temperature of the C@Ti₄O₇ fibrous membrane, floating at the air-seawater interface, can quickly rise to 74.55 °C.

收稿日期: 2023-06-03 修回日期: 2023-06-14

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目“中宽带隙电子受体的设计合成与水下光伏性能研究”(2022A1515111021)

Consequently, the evaporation rate of seawater increases to $1.55 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, resulting in a photothermal conversion efficiency as high as 90.68%. With a light intensity of $5 \text{ kW}/\text{m}^2$, the evaporator can generate electrical signals of up to 460 mV. In addition, it is proven workable continuously for 30 days in the simulated seawater with NaCl mass fraction of 10%, without salt deposition on the surface. [Conclusion] Therefore, the adoption of carbon-based ceramic $\text{C}@\text{Ti}_4\text{O}_7$ as the photothermal conversion material for the solar-driven interfacial evaporator offers not only high efficiency in photothermal conversion, but also great potential for large-scale applications, demonstrating a broad application prospect in the field of seawater desalination.

Key words: interfacial evaporation; photothermal conversion; Ti_4O_7 ; seawater desalination; hydroelectric power generation

2095-8676 © 2024 Energy China GEDI. Publishing services by Energy Observer Magazine Co., Ltd. on behalf of Energy China GEDI.

This is an open access article under the CC BY-NC license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

0 引言

淡水和能源是人类赖以生存和发展的两大要素,虽然地球表面的 72% 被水覆盖,但是其中适合人类饮用的仅有 0.001%^[1]。为了实现人类及自然生态系统的可持续发展,海水淡化成为一项缓解淡水资源短缺问题的绿色可持续发展方案。但是,随着化石能源短缺以及环境污染等问题的日益加剧,反渗透膜法、离子交换法和电渗析法等传统的淡水获取方式不再能够满足人们的需求^[2-4]。因此,以绿色清洁的太阳能作为能源驱动实现海水淡化的技术对于缓解全球能源紧缺和减少环境污染具有重要意义。其中,基于光热转换技术进行太阳能驱动的界面蒸发因其高效率 and 零能耗受到越来越广泛的关注。

太阳能驱动界面蒸发技术的核心是光热转换材料,目前常用的光热材料可以分为纳米金属颗粒、半导体材料、碳基材料和有机聚合物 4 大类。其中,纳米金属颗粒能够在光照下产生表面等离子共振效应^[5-6];半导体材料能够在光照后产生价带电子向导带的跃迁,从而产生空穴,被激发的电子返回价带的过程中会通过光子的形式辐射弛豫或非辐射释放能量从而产生热能^[7];碳基材料的光热转换主要是基于 π - π 体系、 p - π 体系和 p - p 体系的共轭效应^[8];有机聚合物中大多也存在共轭体系,能够通过共轭效应实现可见光和红外光向热能的转换^[9-10]。但是,纳米金属颗粒价格昂贵,热稳定性较差;碳基材料制备和功能化的条件较为严苛;有机聚合物合成步骤繁琐、稳定性差。因此,无机半导体材料成为最有前景大规模应用的光热转换材料。

目前被用作光热转换的半导体材料有 MoS_2 ^[11-12]、 Cu_7S_4 ^[13] 等硫化物, Fe_3O_4 ^[14]、 Ti_2O_3 ^[15] 等氧化物, Ti_3C_2 ^[16-17] 等碳化物,以及 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ ^[18] 等金属-非金属

复合体系。其中, Magnéli 相亚氧化钛不仅具有二氧化钛来源广泛、无毒无害的优点,还具有相较于二氧化钛更窄的带隙^[19],但是目前关于 Magnéli 相亚氧化钛的报道相对较少, Magnéli 相是亚化学计量的氧化钛,化学式为 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 10$),通常被称为 Magnéli- TiO_x 相,其中 Ti_4O_7 具有最佳的室温导电性以及优异的光吸收性能。

Ti_4O_7 的制备一般是在还原性气氛或惰性气氛如 H_2 ^[20-22]、 CO ^[23] 或 Ar ^[24] 中还原 TiO_2 , 或者通过固态单质 C、Ti、Al、Mg 还原 TiO_2 来得到^[25]。但是,通过还原性气体还原 TiO_2 不仅具有更高的风险,而且工艺的可重复性也较差。由于文章选用静电纺丝工艺制备的 TiO_2 纤维膜生坯,其中由于聚合物助纺剂的存在,在惰性气氛中煅烧后会产生大量的 C 单质。因此,文章利用这些原位生成的 C 单质对 TiO_2 纤维膜进行还原,不仅简化了生产步骤,而且有利于提升材料对太阳光的吸收能力。

1 $\text{C}@\text{Ti}_4\text{O}_7$ 纤维的制备

静电纺丝工艺具有设备简单、操作方便及成膜效果好等优点,是目前制备柔性纳米陶瓷纤维膜的主要工艺之一。文章以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为助纺剂,以无水乙醇为溶剂,以钛酸四丁酯为有机钛源。首先,将 PVP 和无水乙醇混合后以 400 r/min 的转速搅拌 2 h,形成质量分数为 7% 的均匀溶液,称为溶液 A;然后,将 10 mL 钛酸四丁酯溶液缓慢滴入由 20 mL 无水乙醇和 10 mL 冰醋酸组成的混合溶液中,同样以 400 r/min 的转速搅拌 2 h,称为 B 溶液。其中,冰醋酸主要起到延缓钛酸四丁酯水解的作用。随后,取 20 mL 溶液 A 和 15 mL 溶液 B 混合均匀后得到 $\text{C}@\text{TiO}_2$ 纤维膜的纺丝液。通过静电纺丝设备将纺丝液制备成 $\text{C}@\text{TiO}_2$ 纤维膜生坯,进行真空干

燥后在氩气气氛的真空管式炉中进行原位碳热还原,从而得到所需的 $C@Ti_4O_7$ 光热转换材料,其制备流程如图 1 所示。

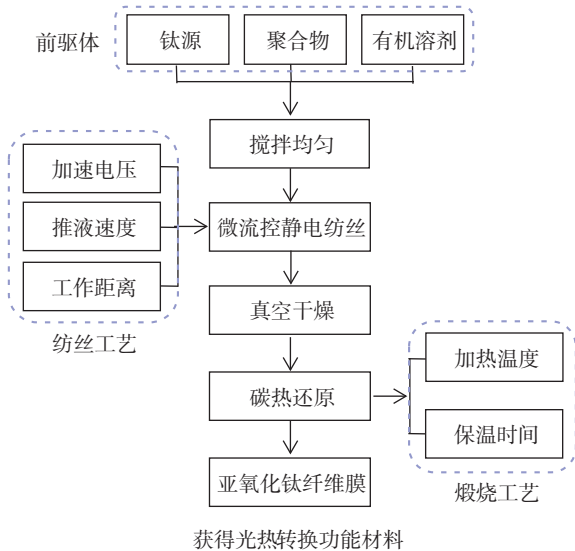


图 1 $C@Ti_4O_7$ 光热转换材料的制备流程

Fig. 1 Preparation process for the photothermal conversion material of $C@Ti_4O_7$

1.1 静电纺丝工艺参数优化

在静电纺丝过程中,加速电压、接收距离和辊筒转速等参数均会对纤维形貌造成明显影响。如图 2 所示,随着电压由 10 kV 升高至 30 kV,纤维直径逐渐减小,但是当电压过高时,纤维直径的不均匀程度明显增加。接收距离也会对纤维形貌及成丝速度造成很明显的影 响,在固定电压为 20 kV(正压为 15 kV,负压为 -5 kV)的条件下,当接收距离为 5 cm 时,有一部分有机溶剂不能充分挥发,接收到的纤维直径较大并且出现较多并丝的现象;当接收距离为 15 cm 时,形成的纤维较为光滑,溶剂的挥发较为充分,纤维的直径分布相对均匀;当接收距离为 25 cm 时,纤维由于过度拉伸而直径缩小,接收效率降低且直径均匀程度降低。另外,纤维直径也会受到辊筒转速的影响,滚筒转速越高,纤维的直径拉伸得越细长,但是滚筒转速也不宜过高,否则容易导致纤维颈缩和断裂。

如图 3 所示,对不同工艺条件下所得到的纤维直径分布进行高斯拟合。加速电压过高、接收距离过近或过远都会使得直径分布不均匀。当纺丝加速电压为 20 kV,接收距离为 15 cm,滚筒转速为

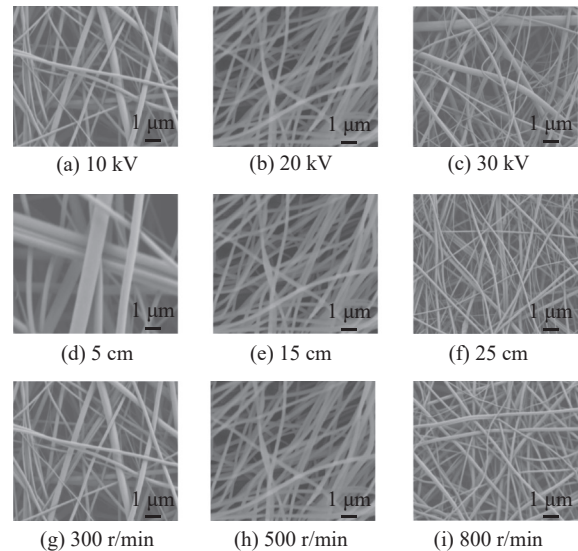


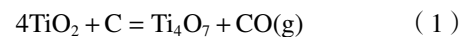
图 2 不同静电纺丝工艺下制备的纤维形貌

Fig. 2 Fiber morphology under different electrospinning processes

500 r/min 时,纤维直径分布符合正态分布,平均直径为 (157 ± 15) nm。

1.2 煅烧工艺参数优化

如图 4(a)所示,初纺纤维表面光滑且直径分布较为均匀。根据之前的研究工作,纤维膜的煅烧温度设定为 800 °C,保温时间为 2 h 的条件下能够获得主要物相为 Ti_4O_7 的碳基陶瓷纤维^[26]。在 800 °C 于氩气气氛中进行高温煅烧后,纤维表面出现大量 Ti_4O_7 颗粒,这些 Ti_4O_7 颗粒是由纤维内部的 TiO_2 经碳热还原而得到的,发生的化学反应方程如式(1)所示,煅烧前后的纤维微观形貌如图 4(b)所示。



纤维膜在煅烧前后的宏观形貌如图 4(c)所示,初纺纤维膜生坯为白色,经过高温碳热还原之后,纤维膜表面呈现深黑色。

如图 5 所示,通过能谱仪(EDS)对在 800 °C 还原 2 h 后得到的纤维膜进行了成分分析。纤维膜主要由 Ti、C 和 O 3 种元素组成,其中,C 元素在整个纤维膜内部均匀分布,纤维膜表面的颗粒主要由 Ti 和 O 元素组成。

作为对比,同时在空气气氛中于 800 °C 煅烧 2 h 得到了不含 C 元素的白色 TiO_2 纤维膜,记作 W- TiO_2 。W- TiO_2 和 $C@Ti_4O_7$ 的物相组成如图 6 所示。其中,纤维膜中的物相主要为金红石相 TiO_2 ,其 X 射

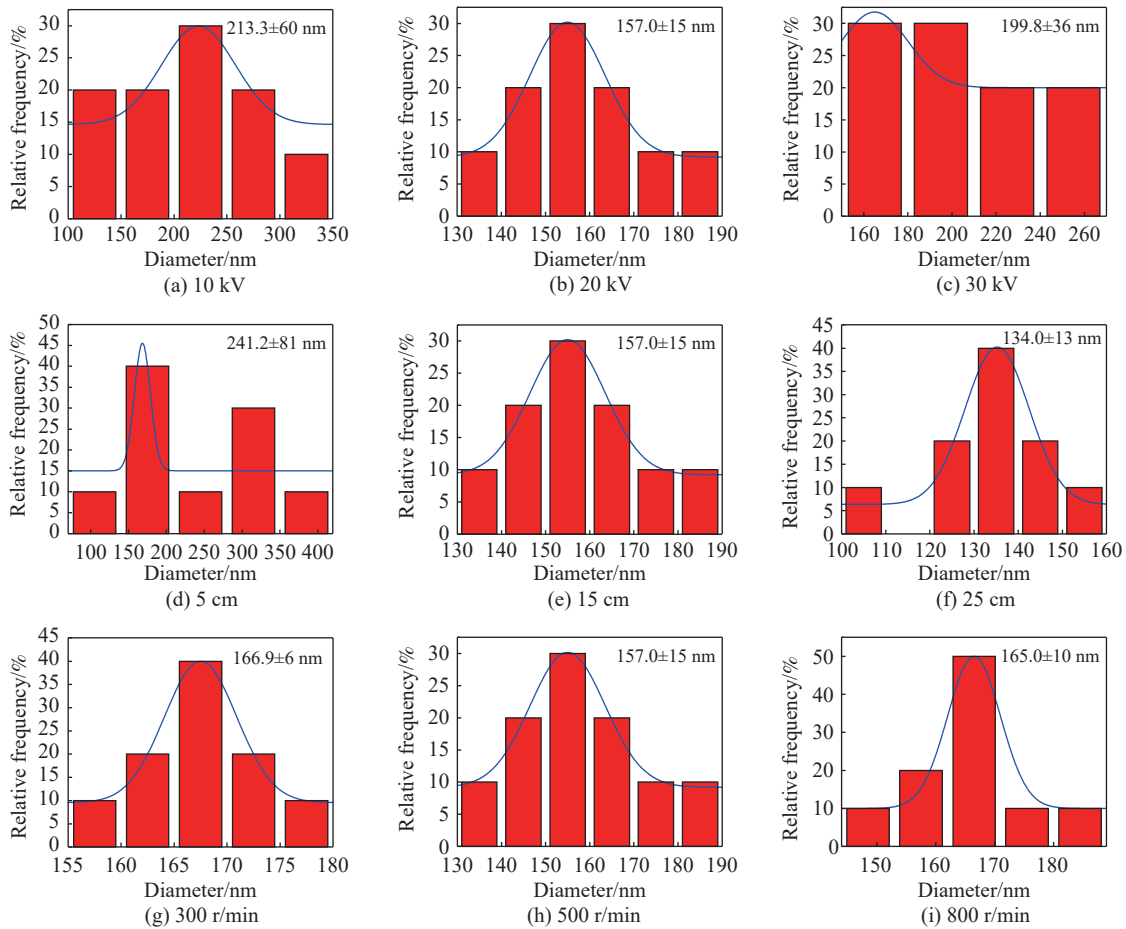


图 3 不同静电纺丝工艺下制备的纤维直径

Fig. 3 Fiber diameter Morphology under different electrospinning processes

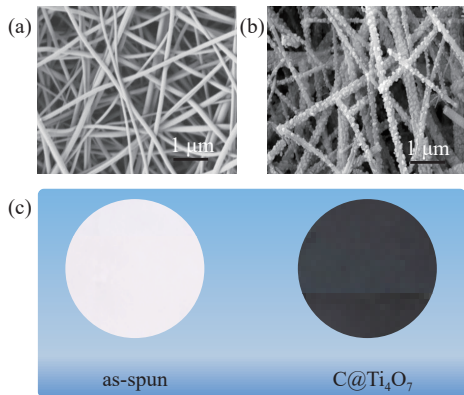


图 4 初纺纤维及 C@Ti₄O₇ 纤维的形貌及颜色

Fig. 4 Morphology and color of pristine fibers and C@Ti₄O₇ fibers

线衍射 (XRD) 图谱与标准图谱 PDF #21-1272 相对应。而 C@Ti₄O₇ 纤维膜中的物相主要为 Ti₄O₇, 其 X 射线衍射 (XRD) 图谱与标准图谱 PDF #50-0787 相对应, 其中 C 的峰被掩盖。

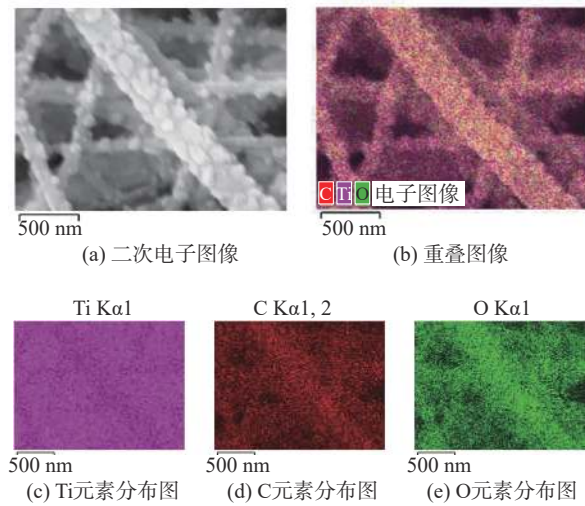
2 带隙调控与性能测试

2.1 原位碳元素掺杂

如图 7 所示, 在 C@Ti₄O₇ 纤维膜的拉曼图谱中出现了明显的 D 带 (1326 cm⁻¹) 和 G 带 (1582 cm⁻¹), 说明纤维膜内部的 C 除了参与碳热还原反应, 还有残余的 C 起到了原位碳元素掺杂的作用。而在空气气氛下煅烧得到的 W-TiO₂ 纤维膜的拉曼测试结果中并未出现 D 带和 G 带, 只出现了 TiO₂ 所对应的峰谱。

2.2 Ti³⁺ 自掺杂效应

根据 Ti 的氧化程度不同, Ti 可能会出现 Ti²⁺、Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺ 3 种不同的价态, 为了确认 W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 纤维膜中 Ti 元素的价态, 对两种纤维膜样品进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。由于电子的自旋-轨道耦合, Ti 2p 能级分解为 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 两个能级, 如图 8 所示, 在 W-TiO₂ 纤维膜对应的 Ti 的标准 XPS 图谱中, Ti 只有 Ti⁴⁺ 价态, 分别

图 5 C@Ti₄O₇ 纤维膜的 EDS 面扫描结果Fig. 5 EDS mapping results of C@Ti₄O₇ fibrous membrane

对应的结合能为 459.0 eV 和 464.8 eV。在 C@Ti₄O₇ 纤维膜对应的高分辨率 XPS 全谱图中能够明显看出 C 1s、Ti 2p 和 O 1s 所对应的谱峰,其中 C 1s 轨道的主峰位于 284.8 eV, 对应于 C—C 的结合能, 而位于 286.1 eV 处的另一个峰与 C—O 的结合能一致。O 1s 轨道的 XPS 谱图在结合能为 529.5 eV 处出现了带有一个肩峰的强峰, 归属于 Ti-O 晶格中的 O²⁻。C@Ti₄O₇ 纤维膜对应的 Ti 标准 XPS 图谱中, 在结合能为 457.6 eV 和 462.8 eV 出现了明显的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 轨道的特征峰, 证明了 C@Ti₄O₇ 纤维膜中 Ti³⁺ 的存在^[27]。这些 Ti³⁺ 的 3d 轨道会由于 Jahn-Teller 效应的存在而分裂成费米能级以下 1 eV 的带隙态和费米能级 2.5 eV 的激发态, Ti³⁺ 的跃迁通过局部的 d→d 跃迁即可实现带隙态到激发态的跃迁, 使

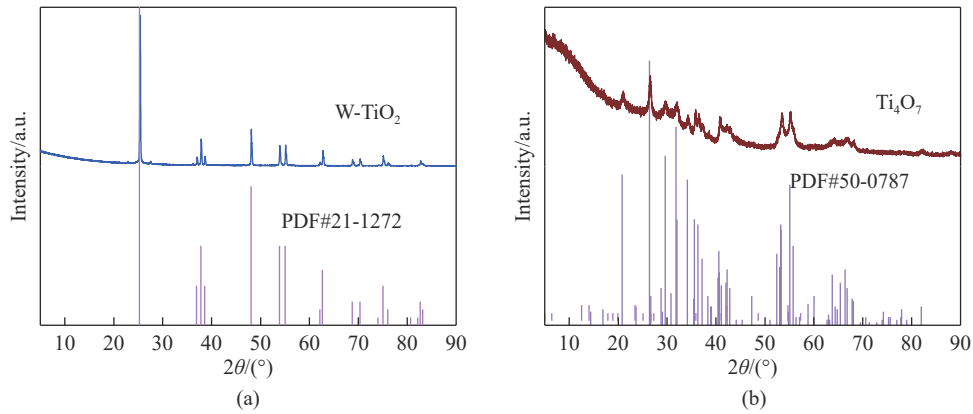
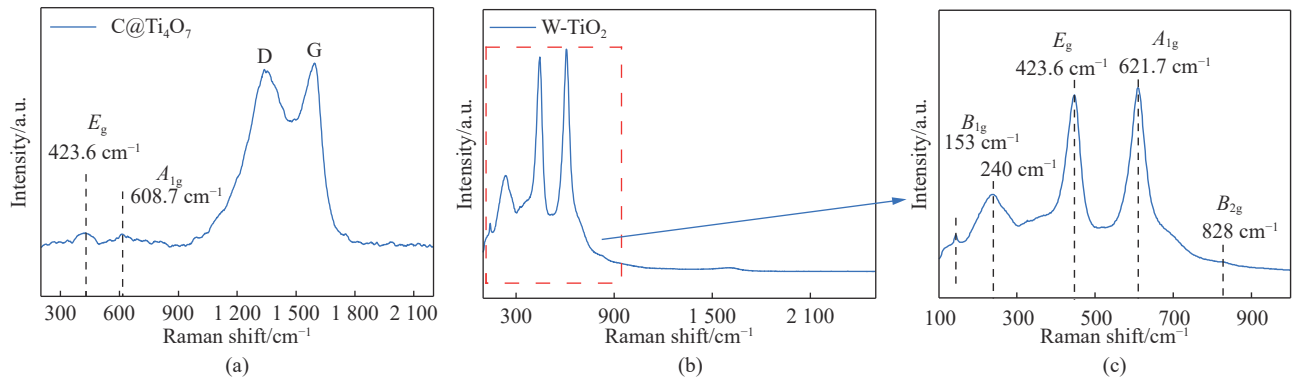
图 6 W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 纤维膜的主要物相Fig. 6 Main phases in W-TiO₂ and C@Ti₄O₇ fibrous membranes

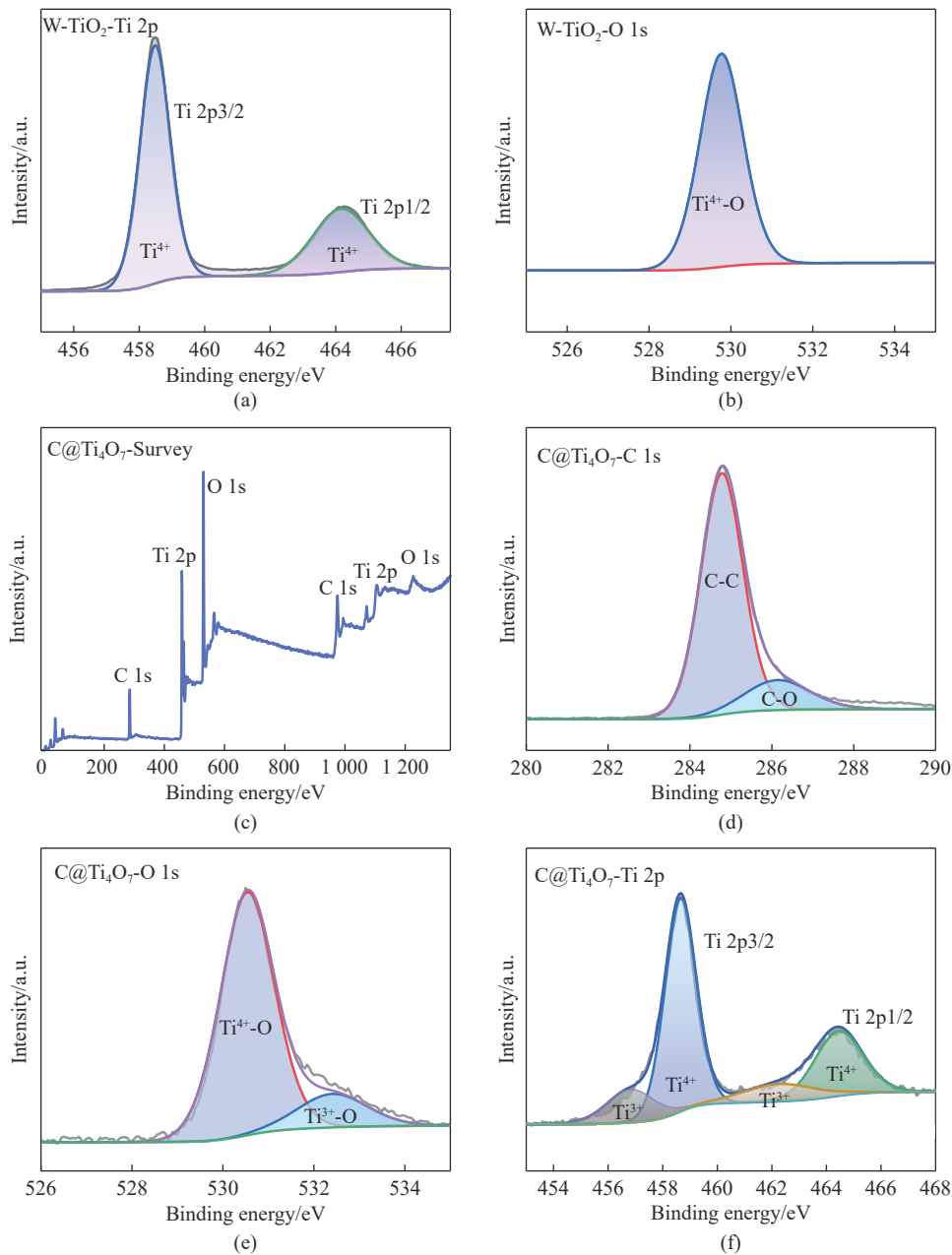
图 7 不同工艺所得纤维膜的拉曼光谱对比

Fig. 7 Comparison of Raman spectra of the membranes obtained by under different processes

得材料的吸收光谱大大扩展, 从而提高光热转换效率^[28]。

2.3 表面氧空位缺陷

氧空位的存在对材料的吸光特性具有重要影响,

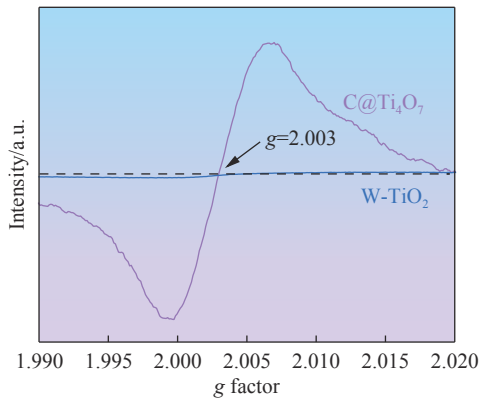
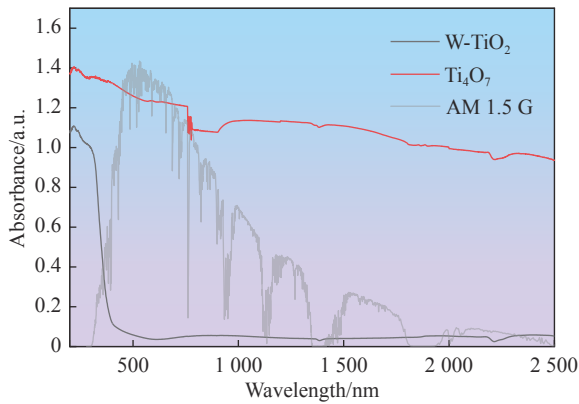
图 8 W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 的 XPS 图谱Fig. 8 XPS spectra of W-TiO₂ and C@Ti₄O₇

文章采用电子顺磁共振(EPR)光谱对纤维膜内部的氧空位进行了检测。由于顺磁样品在合适的磁场下会在特定频率上吸收电磁辐射,从而能够提供材料表面的未配对电子的指纹信息。如图 9 所示,峰值中心对应磁场的 g 因子的值为 2.003,证明了 C@Ti₄O₇ 纤维膜中存在大量的氧空位,这些氧空位可以增加电子密度,降低电子与原子核之间的距离,从而进一步降低 C@Ti₄O₇ 的带隙宽度,而 W-TiO₂ 纤

维膜中几乎不存在氧空位。

2.4 光谱吸收性能

能够辐射至地面的太阳光的波长主要分布在 200 ~ 2500 nm,因此,文章主要通过紫外-可见分光光度仪(UV-Vis-NIR)对样品在 200 ~ 2500 nm 范围内的光吸收性能进行分析。由图 10 可以看出, W-TiO₂ 纤维膜仅对 200 ~ 400 nm 的紫外光具有较为明显的吸收能力,对可见光和近红外光的吸收能力很

图 9 W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 纤维膜的 EPR 图谱Fig. 9 EPR spectra of W-TiO₂ and C@Ti₄O₇ fibrous membranes图 10 W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 纤维膜的光吸收谱图Fig. 10 Absorption spectra of W-TiO₂ and C@Ti₄O₇ fibrous membranes

弱, 而 C@Ti₄O₇ 纤维膜在全光谱内对太阳光均有优异的吸收能力。

由于半导体材料对太阳光的吸收主要依靠价带-导带跃迁, 带隙在很大程度上影响了半导体材料对

可见光的吸收能力, 带隙越小, 其光吸收能力越强。W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 的带隙 E_g 计算如式(2)所示:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中:

α ——吸光度指数;

h ——普朗克常数, 4.14×10^{-15} (eV·s);

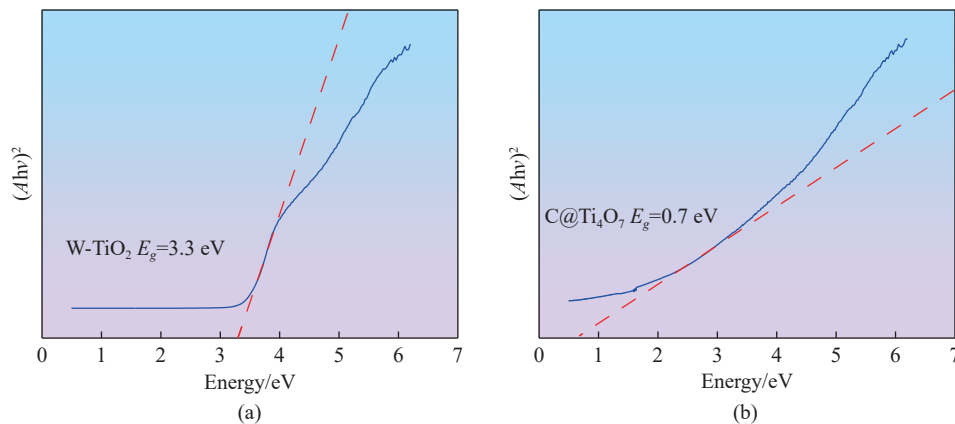
ν ——光频率(s^{-1});

A ——常数。

W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 纤维膜的 Tauc 图如图 11 所示, 其中 W-TiO₂ 的带隙为 3.3 eV, 而 C@Ti₄O₇ 的带隙仅为 0.7 eV, 进一步证明了 C@Ti₄O₇ 纤维膜具有更强的光吸收能力。

2.5 光热蒸发性能

通过太阳光模拟器对 W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 纤维膜表面进行照射, 采用高精度接触式热电偶测温仪对其表面温度变化进行监测。如图 12(a)所示, W-TiO₂ 纤维膜在 1 kW/m^2 的光强照射下, 其表面温度最高约为 $38.3 \text{ }^\circ\text{C}$, 而 C@Ti₄O₇ 纤维膜在相同的光照强度下能够达到 $74.55 \text{ }^\circ\text{C}$ 。为了测试纤维膜的海水淡化能力, 通过将 10000 mg/L NaCl 、 500 mg/L KCl 、 500 mg/L MgCl_2 、 500 mg/L CaCl_2 混合均匀配置了模拟海水。为了计算其蒸发速率, 采用万分之一精度的天平对其在太阳光模拟器下的质量变化进行了实时监测, 如图 12(b)所示, 模拟海水在黑暗环境中的蒸发速率约为 $0.15 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$, 自然蒸发速率约为 $0.42 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$, 而漂浮 C@Ti₄O₇ 纤维膜的水体的蒸发速率达到 $1.55 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$, 相较于之前报道过的黑色氧化钛膜材料在界面水蒸发中能够达到的蒸发速

图 11 W-TiO₂ 和 C@Ti₄O₇ 纤维膜的 Tauc 图Fig. 11 Tauc plots of W-TiO₂ and C@Ti₄O₇ fibrous membranes

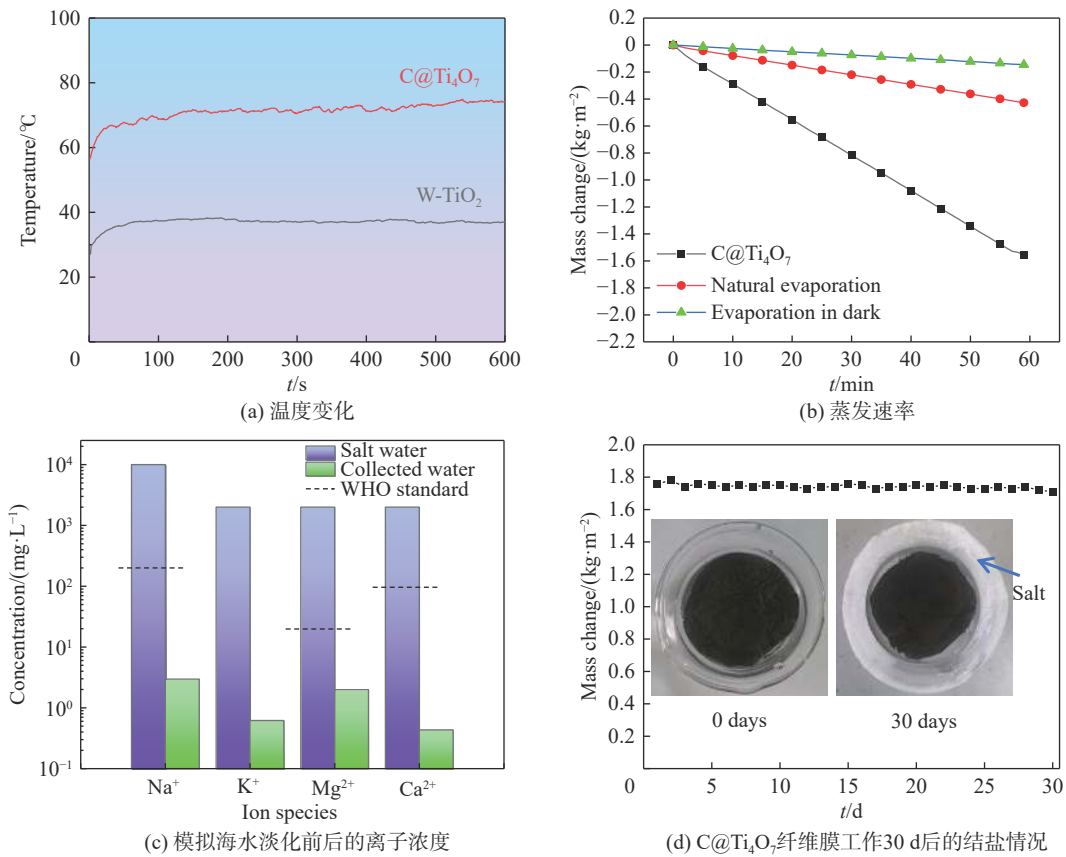


图 12 C@Ti₄O₇ 纤维膜的光热蒸发性能测试

Fig. 12 Photothermal evaporation performance of C@Ti₄O₇ fibrous membrane

率提高了 33.62%^[29-30]。C@Ti₄O₇ 纤维膜蒸发器能够达到如此高的蒸发速率不仅得益于其优异的光热转换能力, 而且与其优异的亲水性有较大关系, 由于 C@Ti₄O₇ 纤维膜是通过静电纺丝工艺和高温煅烧得到的金属氧化物陶瓷, 其表面存在大量的羟基(-OH), 这些-OH 带来的亲水特性使其能够通过毛细作用将水分源源不断地传输至蒸发器表面^[31]。在蒸发冷凝后, 收集到的水能够达到世界卫生组织(WHO)对饮用水的标准, 如图 12(c)所示, 模拟海水中 4 种主要离子浓度在蒸发后下降约 4 个数量级。如图 12(d)所示, C@Ti₄O₇ 纤维膜在工作 30 d 后仍未结盐。

C@Ti₄O₇ 纤维膜的光热转换效率 η 可通过式(3)进行计算:

$$\eta = \dot{m}h_{LV}/I \quad (3)$$

式中:

\dot{m} ——蒸发水量的质量通量 [$\dot{m} = m_{\text{light}} - m_{\text{dark}}$, kg/(m²·h)];

h_{LV} ——水在气-液界面处相变总焓(温度升高导

致的显热和相变导致的潜热);

I ——直射太阳光标准强度, 3 600 kJ/(m²·h)。

其中, h_{LV} 可通过式(4)进行计算:

$$h_{LV} = \lambda + C\Delta T \quad (4)$$

式中:

λ ——水的相变潜热, 2257.2 kJ/kg;

C ——水的比热容常数, 4.19 J/(g·K);

ΔT ——水蒸气温度与环境温度之间的差值(K)。

通过以上计算可得, 碳基陶瓷 C@Ti₄O₇ 纤维膜的光热转换效率 η 高达 90.68%。

另外, 该蒸发器在工作过程中会由于水伏效应而产生一定量的电信号, 能够同时实现太阳能向热能和电能的转换, 为微纳电子系统的绿色能量供应提供了新的思路。当碳基陶瓷纤维 C@Ti₄O₇ 与 Na⁺ 接触时, Na⁺ 会吸引纤维表面的电子, 在液滴和纤维之间产生膜电容, 当蒸汽通过纤维膜时会导致纤维内部的电子-空穴移动并重新排布, 促使纤维表面的离子运动而诱导电信号的产生。文章通过电化学工

作站对不同光强照射下的开路电压随时间的变化进行了监测, C@Ti₄O₇ 蒸发器在不同光照强度下产生的电信号如图 13 所示, 当光照强度为 5 kW/m² 时, 蒸发器在工作过程中能够产生高达 460 mV 的电信号。

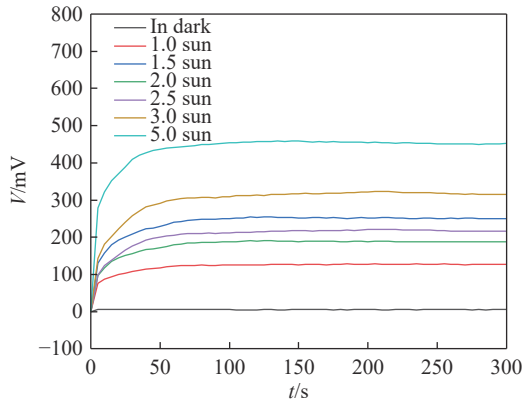


图 13 C@Ti₄O₇ 蒸发器在不同光强下产生的电信号

Fig. 13 Electrical signals generated by the C@Ti₄O₇ evaporator under different light intensities

3 结论

文章结合静电纺丝工艺与原位碳热还原工艺制备了具有全光谱吸收能力的 C@Ti₄O₇ 纤维膜, 可在 NaCl 质量分数为 10% 的模拟海水中连续工作 30 d 且表面不结盐, 主要结论如下:

1) 在静电纺丝制备纤维膜生坯的过程中, 纺丝加速电压为 20 kV, 接收距离为 15 cm, 辊筒转速为 500 r/min 时能够得到直径尺寸均匀的纤维膜, 纤维的平均直径为 (157±15) nm。

2) C 元素掺杂、Ti³⁺ 掺杂以及氧空位缺陷能够降低 C@Ti₄O₇ 的带隙宽度至 0.7 eV, 使其对全光谱内的太阳光具有更强的吸收能力。

3) C@Ti₄O₇ 在 1 kW/m² 的太阳光照射下能够达到 74.55 °C, 作为太阳能驱动界面蒸发器的光热材料能够使海水的蒸发速率达到 1.55 kg/(m²·h), 其光热转换效率高达 90.68%。当光照强度为 5 kW/m² 时, 蒸发器能够产生高达 460 mV 的电信号。

参考文献:

- [1] JIANG Q S, DERAMI H G, GHIM D, et al. Polydopamine-filled bacterial nanocellulose as a biodegradable interfacial photothermal evaporator for highly efficient solar steam generation [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, 5(35): 18397-18402. DOI: 10.1039/C7TA04834C.
- [2] ANIS S F, HASHAIKEH R, HILAL N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: a comprehensive review [J]. *Desalination*, 2019, 452: 159-195. DOI: 10.1016/j.desal.2018.11.006.
- [3] YANGALI-QUINTANILLA V, LI Z Y, VALLADARES R, et al. Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse [J]. *Desalination*, 2011, 280(1-3): 160-166. DOI: 10.1016/j.desal.2011.06.066.
- [4] DUDCHENKO A V, CHEN C X, CARDENAS A, et al. Frequency-dependent stability of CNT Joule heaters in ionizable media and desalination processes [J]. *Nature nanotechnology*, 2017, 12(6): 557-563. DOI: 10.1038/nnano.2017.102.
- [5] HOU W B, CRONIN S B. A review of surface Plasmon resonance-enhanced photocatalysis [J]. *Advanced functional materials*, 2013, 23(13): 1612-1619. DOI: 10.1002/adfm.201202148.
- [6] ZIJLSTRA P, PAULO P M R, ORRIT M. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface Plasmon resonance of a gold nanorod [J]. *Nature nanotechnology*, 2012, 7(6): 379-382. DOI: 10.1038/nnano.2012.51.
- [7] SEH Z W, LIU S H, LOW M, et al. Janus Au-TiO₂ photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation [J]. *Advanced materials*, 2012, 24(17): 2310-2314. DOI: 10.1002/adma.201104241.
- [8] HAN D X, MENG Z G, WU D X, et al. Thermal properties of carbon black aqueous nanofluids for solar absorption [J]. *Nanoscale research letters*, 2011, 6(1): 457. DOI: 10.1186/1556-276x-6-457.
- [9] WANG X, LIU Q C, WU S Y, et al. Multilayer polypyrrole nanosheets with self-organized surface structures for flexible and efficient solar-thermal energy conversion [J]. *Advanced materials*, 2019, 31(19): 1807716. DOI: 10.1002/adma.201807716.
- [10] CHEN Q M, PEI Z Q, XU Y S, et al. A durable monolithic polymer foam for efficient solar steam generation [J]. *Chemical science*, 2018, 9(3): 623-628. DOI: 10.1039/c7sc02967e.
- [11] GHIM D, JIANG Q S, CAO S S, et al. Mechanically interlocked 1T/2H phases of MoS₂ nanosheets for solar thermal water purification [J]. *Nano energy*, 2018, 53: 949-957. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.09.038.
- [12] LI W G, TEKELL M C, HUANG Y, et al. Synergistic high-rate solar steaming and mercury removal with MoS₂/C @ polyurethane composite sponges [J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(32): 1802108. DOI: 10.1002/aenm.201802108.
- [13] ZHANG C B, YAN C, XUE Z J, et al. Shape-controlled synthesis of high-quality Cu₂S₃ nanocrystals for efficient light-induced water evaporation [J]. *Small*, 2016, 12(38): 5320-5328. DOI: 10.1002/smll.201601723.
- [14] ZENG Y, YAO J F, HORRI B A, et al. Solar evaporation enhancement using floating light-absorbing magnetic particles [J]. *Energy & environmental science*, 2011, 4(10): 4074-4078. DOI: 10.1039/C1ee01532j.

- [15] WANG J, LI Y Y, DENG L, et al. High-performance photothermal conversion of narrow-bandgap Ti_2O_3 nanoparticles [J]. *Advanced materials*, 2017, 29(3): 1603730. DOI: [10.1002/adma.201603730](https://doi.org/10.1002/adma.201603730).
- [16] LI R Y, ZHANG L B, SHI L, et al. MXene Ti_3C_2 : an effective 2D light-to-heat conversion material [J]. *ACS nano*, 2017, 11(4): 3752-3759. DOI: [10.1021/acsnano.6b08415](https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08415).
- [17] ZHAO J Q, YANG Y W, YANG C H, et al. A hydrophobic surface enabled salt-blocking 2D Ti_3C_2 MXene membrane for efficient and stable solar desalination [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2018, 6(33): 16196-16204. DOI: [10.1039/c8ta05569f](https://doi.org/10.1039/c8ta05569f).
- [18] YI L C, CI S Q, LUO S L, et al. Scalable and low-cost synthesis of black amorphous Al-Ti-O nanostructure for high-efficient photothermal desalination [J]. *Nano energy*, 2017, 41: 600-608. DOI: [10.1016/j.nanoen.2017.09.042](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.042).
- [19] CHEN X B, BURDA C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO_2 nanomaterials [J]. *Journal of the American chemical society*, 2008, 130(15): 5018-5019. DOI: [10.1021/ja711023z](https://doi.org/10.1021/ja711023z).
- [20] TAN Q Y, WANG Y L. Preparation and properties of conductive Ti_4O_7 surface coating for Ti bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2022, 911: 165098. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.165098](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165098).
- [21] LU H Q, ZHAO B B, PAN R L, et al. Safe and facile hydrogenation of commercial Degussa P25 at room temperature with enhanced photocatalytic activity [J]. *RSC advances*, 2014, 4(3): 1128-1132. DOI: [10.1039/c3ra44493g](https://doi.org/10.1039/c3ra44493g).
- [22] LIU N, SCHNEIDER C, FREITAG D, et al. Black TiO_2 nanotubes: cocatalyst-free open-circuit hydrogen generation [J]. *Nano letters*, 2014, 14(6): 3309-3313. DOI: [10.1021/nl500710j](https://doi.org/10.1021/nl500710j).
- [23] HAO L, MIYAZAWA K, YOSHIDA H, et al. Visible-light-driven oxygen vacancies and Ti^{3+} co-doped TiO_2 coatings prepared by mechanical coating and carbon reduction [J]. *Materials research bulletin*, 2018, 97: 13-18. DOI: [10.1016/j.materresbull.2017.08.023](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.023).
- [24] MYUNG S T, KIKUCHI M, YOON C S, et al. Black anatase titania enabling ultra high cycling rates for rechargeable lithium batteries [J]. *Energy & environmental science*, 2013, 6(9): 2609-2614. DOI: [10.1039/c3ee41960f](https://doi.org/10.1039/c3ee41960f).
- [25] YE M M, JIA J, WU Z J, et al. Synthesis of black TiO_2 nanoparticles by Mg reduction of TiO_2 nanocrystals and their application for solar water evaporation [J]. *Advanced energy materials*, 2017, 7(4): 1601811. DOI: [10.1002/aenm.201601811](https://doi.org/10.1002/aenm.201601811).
- [26] QIU X P, KONG H R, LI Y T, et al. Interface engineering of a Ti_4O_7 nanofibrous membrane for efficient solar-driven evaporation [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14(49): 54855-54866. DOI: [10.1021/acscami.2c15997](https://doi.org/10.1021/acscami.2c15997).
- [27] LI K, GAO S M, WANG Q Y, et al. In-situ-reduced synthesis of Ti^{3+} self-doped $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions with high photocatalytic performance under LED light irradiation [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(17): 9023-9030. DOI: [10.1021/am508505n](https://doi.org/10.1021/am508505n).
- [28] WANG Z Q, WEN B, HAO Q Q, et al. Localized excitation of Ti^{3+} ions in the photoabsorption and photocatalytic activity of reduced rutile TiO_2 [J]. *Journal of the American chemical society*, 2015, 137(28): 9146-9152. DOI: [10.1021/jacs.5b04483](https://doi.org/10.1021/jacs.5b04483).
- [29] ZADA I, ZHANG W, SUN P, et al. Superior photothermal black TiO_2 with random size distribution as flexible film for efficient solar steam generation [J]. *Applied materials today*, 2020, 20: 100669. DOI: [10.1016/j.apmt.2020.100669](https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100669).
- [30] LIU X H, CHENG H Y, GUO Z Z, et al. Bifunctional, moth-eye-like nanostructured black Titania nanocomposites for solar-driven clean water generation [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(46): 39661-39669. DOI: [10.1021/acscami.8b13374](https://doi.org/10.1021/acscami.8b13374).
- [31] CUI Q Z, DONG X T, WANG J X, et al. Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning [J]. *Journal of rare earths*, 2008, 26(5): 664-669. DOI: [10.1016/S1002-0721\(08\)60158-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60158-1).

作者简介:



邱肖盼

邱肖盼 (第一作者)

1991-, 女, 助理研究员, 钢铁研究总院材料科学与工程专业博士, 主要从事新型能源与环境材料的研究工作(e-mail) 18515304506@163.com。

席玉林

1969-, 男, 学士, 高级工程师, 主要研究方向为汽车技术及零部件研发、环保设备研发(e-mail) 993293818@qq.com。

朱景帅 (通信作者)

1991-, 男, 中国科学院过程工程研究所与深圳大学联合培养博士后, 主要从事海水淡化技术研究及设计工作(e-mail) zjs930060315@163.com。

(编辑 叶筠英)