

GO/PVA 阵列结构吸收体高效光蒸汽转化

解翰林¹, 韩威¹, 闫鑫¹, 高纪¹, 杨建明¹, 张贺新¹, 王书唯²

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116014)

摘要:将氧化石墨烯(GO)均匀分散于聚乙烯醇(PVA)水溶液中, 烘干制备出表面平整的 GO/PVA 膜。利用激光刻蚀工艺对 GO/PVA 膜的表面进行处理得到 LT-GO/PVA 膜, 研究 LT-GO/PVA 膜的微观结构、物理性能及其作为光热转化器件的性能。结果表明: LT-GO/PVA 膜表面形成了 3D 多孔阵列结构, 可促进太阳光的吸收, 减少漫反射造成的能量损耗; LT-GO/PVA 膜表面开始从亲水性向疏水性转变, 可促进水的快速蒸发与分离, 在 1 kW/m² 的光强度下, 其光热水蒸发速率为 1.827 kg/(m²·h), 光热转化效率为 89.4%。

关键词:激光处理; 氧化石墨烯; 聚乙烯醇; 阵列结构; 光蒸汽转化

中图分类号: TK 519 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-7872.2022.01.005

GO/PVA Array Structure Absorber for Efficient Solar Generation of Water Vapor

XIE Hanlin¹, HAN Wei¹, YAN Xin¹, GAO Ji¹, YANG Jianming¹, ZHANG Hexin¹, WANG Shuwei²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China;
2. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116014, China)

Abstract: The graphene oxide (GO) was uniformly dispersed in a polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution, and dried to prepare a GO/PVA film with a smooth surface. The surface of GO/PVA film was treated by laser etching process to obtain LT-GO/PVA film, and the microstructure, physical properties of LT-GO/PVA film and its performance as a solar-thermal conversion device were investigated. The results show that the surface of LT-GO/PVA film forms a 3D porous array structure, which can promote the absorption of sunlight and reduce the energy loss caused by diffuse reflection. The surface of LT-GO/PVA film starts to change from hydrophilic to hydrophobic, which can enhance the evaporation and separation of water from LT-GO/PVA film surface. Under the light intensity of 1 kW/m², the evaporation rate of water is 1.827 kg/(m²·h), and the light-to-heat conversion efficiency is 89.4%.

Key words: laser processing; graphene oxide; polyvinyl alcohol; array structure; light vapor conversion

太阳能界面光热水蒸发是解决世界范围内水资源短缺问题的新兴技术^[1-2]。相较于传统的太阳能海水淡化系统, 太阳能界面光热水蒸发系统由于对太阳光的充分利用以及极小的热量损失, 其光热蒸发速率和光热转化效率得到大幅提升^[3-4]。在太阳能界面光热水蒸发系统中, 太阳能光热转化吸收体充分利用太阳光并

收稿日期: 2021-08-09

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20210894); 安徽工业大学青年拔尖人才资助项目(DT19200007); 企业委托项目- 养老健康与环保节能材料研发(RH2000001572); 辽宁省教育厅青年科技人才项目(J2019046)

作者简介: 解翰林(1995—), 男, 安徽六安人, 硕士生, 主要研究方向为光热转化材料的制备及其在水处理中的应用。

通信作者: 张贺新(1982—), 男, 吉林长春人, 博士, 教授, 主要研究方向为聚烯烃、石墨烯纳米复合材料、过渡金属催化剂的制备。

引文格式: 解翰林, 韩威, 闫鑫, 等. GO/PVA 阵列结构吸收体高效光蒸汽转化[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2022, 39(1): 25-30.

将吸收的太阳光有效转化为热能,是实现高效产生蒸汽的基本要素^[5-6]。因此,光热转化吸收体的制备工作得到广泛关注。Fu等^[7]使用一步水热法制备出由还原氧化石墨烯(rGO)薄片随机搭建、相互交联的3D多孔网络气凝胶,并用含氧等离子体进行处理使其表面具有亲水性,结果表明,制备的3D多孔氧化石墨烯具有优异的光学吸收性能和独特的3D结构,但由于大量含氧基团的引入,导致气凝胶完全浸没于水体当中在1个模拟太阳光下的光热转化效率仅76.9%。聚乙烯醇(PVA)是一种经典的高分子聚合物,具有良好的溶解性和生物可降解性,作为填料可增加产品的韧性和刚度,也可作为涂层的增稠剂^[8]。Zhou等^[9]将PVA作为亲水性聚合物骨架,与rGO混和制备出一种多孔网络的水凝胶。Song等^[10]将Fe₃O₄/PVA混合液附着在去木质素的干燥木材表面,得到一种具有双层结构的Janus材料,上层疏水的Fe₃O₄具有良好的吸光性能,而PVA的存在增加了木材与半导体材料的亲和性,使Fe₃O₄稳定附着在木材表面;下层去木质素的木材作为基底,呈现比普通木材更优异的超亲水性,这种不对称的润湿性进一步提升了材料的光热水蒸发速率,在1个模拟太阳光照射下光热蒸发速率达1.3 kg/(m²·h)。尽管PVA在光热转化吸收体中得到广泛应用,但其光热蒸发效率仍处于较低水平,主要原因是制备的材料亲水性较大,在蒸发过程中阻碍水与膜的分离;同时,材料表面平整,导致大量的太阳光进行漫反射而造成能量损耗。鉴于此,通过激光刻蚀技术对GO/PVA膜进行处理,通过调控GO/PVA膜表面亲水性及粗糙度提升其光热转化效率,以期获得性能优异的太阳能光热转化吸收体。

1 实验部分

1.1 原料

可膨胀石墨购于青岛东凯石墨有限公司;浓硫酸(H₂SO₄,质量分数98%)、双氧水(H₂O₂,质量分数30%)、硝酸钠(NaNO₃)、高锰酸钾(KMnO₄)以及氯化钠(NaCl)均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,醇解度99%;海水取自大连星海广场。

1.2 GO/PVA阵列结构吸收体的制备

采用经典的Hummers法制备氧化石墨烯(GO)粉末。将称取的0.5 g GO粉末加入100 mL去离子水中,超声处理2 h使其均匀分散;配制质量分数为10%的PVA溶液,在强超声环境下,将10 mL质量分数为10%的PVA溶液滴加到配置的GO水溶液中,得到分散均匀的GO/PVA混合液,烘干得到GO/PVA膜;将得到的GO/PVA膜切成1.5 cm×1.5 cm的小块,用激光刻蚀工艺对其进行表面处理;激光处理后的GO/PVA膜即为LT-GO/PVA膜,厚度约0.182 mm。

1.3 太阳能光热水蒸发实验

使用自搭建的界面光热水蒸发系统进行太阳能光热水蒸发实验,将系统放置在带有300 W 氙灯的太阳光模拟器(PLS-SXE300, Perfectlight Scientific Pty, Ltd, Beijing, China)下照射,使用光强度计(1830-C, Newport)调节模拟太阳光的强度。通过调节太阳光模拟器的功率,模拟测试1, 2, 3, 5个太阳光强度下太阳能光热水蒸发系统的蒸发速率。使用精度为0.1 mg的电子分析天平(CP-214, OHAUS)称量蒸发过程中水体的质量变化,使用红外(IR)热成像仪(868, Testo Instruments International Trading (Shanghai) Ltd)检测室温、LT-GO/PVA膜温度以及水体温度。每次实验在太阳光模拟器稳定照射30 min后开始记录测量数据,测量时间为1 h,每次实验重复3次以减小误差。

1.4 测试与表征

通过扫描电子显微镜(SEM; JSM 6490-LV, JEOL, Tokyo, Japan)表征GO/PVA膜和LT-GO/PVA膜的微观形貌;采用光学接触角测量仪(DSA-100; KRÜSS GmbH, Hamburg, Germany)测量GO/PVA膜和LT-GO/PVA膜的接触角;采用紫外/可见/近红外分光光谱仪(UV3600, Shimadzu, Japan)测试GO/PVA膜和LT-GO/PVA膜的吸光性能,测试的波长范围为500~2 500 nm;采用红外光谱仪(Nicolet 6700, America)表征GO/PVA膜和LT-GO/PVA膜的官能团。

2 结果与讨论

2.1 LT-GO膜的物理性能

图1(a)为GO/PVA膜和LT-GO/PVA膜的外观及LT-GO/PVA膜表面和底面的接触角。由图1(a)可看出:

GO/PVA膜表面光滑平整;LT-GO/PVA膜表面形成了一层致密的3D网络结构,相对于粗糙表面,其能有效减少太阳光的反射;LT-GO/PVA膜的颜色比未处理的GO/PVA膜深,相对于GO/PVA膜,LT-GO/PVA膜表现出更优异的光吸收性能。由图1(b)可看出:LT-GO/PVA膜中,未被激光处理的一面接触角为 34.2° ,表现为亲水性;被激光处理的表面接触角为 106.8° ,表现为疏水性。由此可看出:LT-GO/PVA膜具备上下两面不对称的Janus结构,底面表现出良好的亲水性,利于水体的运送和传输;表面大量的极性含氧基团被激光烧蚀而还原,其与底面相比更疏水,利于蒸发过程中蒸汽的逸出;在水分充分有效供应的同时,避免了膜表面被水体浸润时,蒸汽温度降低导致的蒸发速率下降。

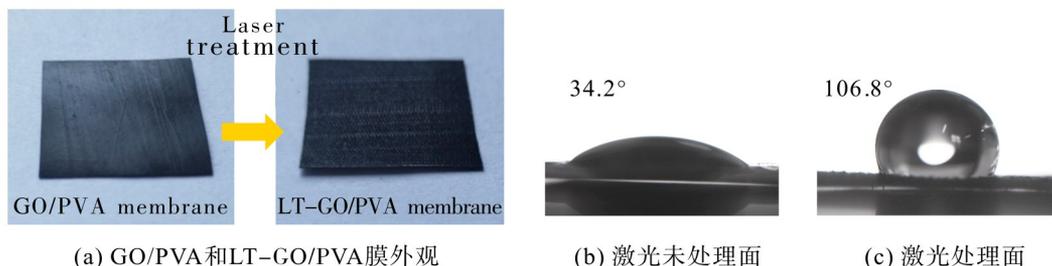


图1 GO/PVA和LT-GO/PVA膜的外观及LT-GO/PVA膜表面和底面的接触角

Fig. 1 Appearance of GO/PVA and LT-GO/PVA membrane and the contact angle of the surface and bottom of LT-GO/PVA membrane

GO/PVA膜和LT-GO/PVA膜的微观形貌如图2。从图2(a),(b)可看出:GO/PVA膜为堆叠的层状结构,表面较平整;但在膜的制备过程中由于蒸汽的逸出,近表面有微米级别的孔道。由图2(c)可看出,LT-GO/PVA膜表面相对粗糙,形成了阵列的片层结构立于膜的表面,这些片层结构是由PVA高温碳化以及GO被还原形成的rGO构成的。这是由于激光高温烧蚀的过程中产生气态组分(如水蒸气、CO、CO₂等),这些气态组分排放过程中形成了垂直膜表面阵列分布的鱼鳞状3D网络结构。由图2(d),(e)可看出:LT-GO/PVA膜厚度约0.182 mm,下层的未还原层,即原本的GO/PVA膜结构中GO和PVA具有良好界面相容性,横截面中未见明显的相分离现象和孔洞;上层的还原层由相互交叠的片状结构组成。上下两层自然连接成为一体,且界面处形成了相互交联的多孔网络结构(图2(f)),这有利于蒸发过程中蒸汽的逸出。

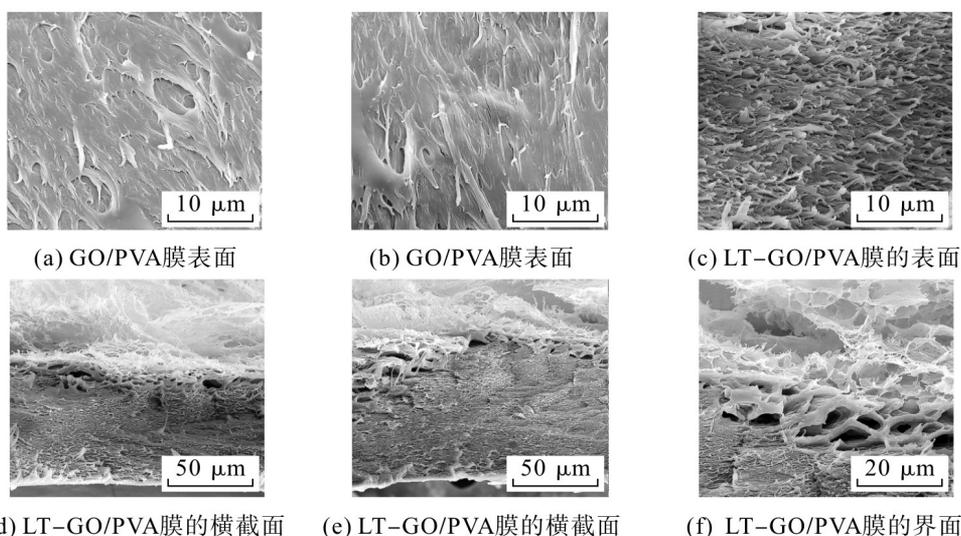


图2 GO/PVA和LT-GO/PVA膜的SEM图像

Fig. 2 SEM images of GO/PVA and LT-GO/PVA membrane

GO膜、PVA膜、GO/PVA膜和LT-GO/PVA膜的官能团如图3。由图3可看出:GO膜结构在 $1720, 1638, 1409, 1225, 1054\text{ cm}^{-1}$ 处显示出明显的红外特征峰,分别对应GO中的C=O, C=C, —OH, C—O—C和C—O结构;PVA膜在 $3251, 1453, 1338, 1084\text{ cm}^{-1}$ 处显示出明显的红外特征峰,分别对应—OH与CH₂的对称弯曲振动、—CH₂的不对称弯曲振动以及C—O结构^[1];GO/PVA膜在 3251 cm^{-1} 处的—OH峰面积减

小,并在 $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的一OH 振动峰,这是由于 GO 和 PVA 中的部分羟基发生交联,并形成游离的羟基^[12]。激光后,LT-GO/PVA 膜表面的官能团信号强度急剧降低或消失,表明膜表面大部分的含氧基团被激光烧蚀而还原。

2.2 LT-GO膜的光热转化性能

GO/PVA 膜和 LT-GO/PVA 膜的紫外-可见光吸收光谱如图 4。由图 4 可看出:GO/PVA 膜在 $500\sim 2\ 500\ \text{nm}$ 的波长范围内吸光度(A)超过 86%,这是由于未处理的 GO/PVA 膜表面较光滑,部分光由于反射作用而损耗;激光处理后,膜的表面被烧蚀还原变得粗糙,更深的颜色和 3D 阵列网络结构使 LT-GO/PVA 膜在 $500\sim 2\ 500\ \text{nm}$ 的波长范围内表现出稳定而强烈的光学吸收性能,吸光度>97%。

普遍认为,在较宽泛的波长范围内稳定高效吸收太阳光的材料会具备良好的光热转化性能。为此,将具有 3D 阵列结构的 LT-GO/PVA 吸收体分别置于干燥和水体浸湿的条件下,观察 1 个模拟太阳光强度照射吸收体产生的温度变化,结果如图 5。由图 5 可看出:太阳光照射产生的热能仅集中在吸收体表面;在 1 个模拟太阳光照射下,干燥的 LT-GO/PVA 膜表面温度从室温 $27.0\ ^\circ\text{C}$ 迅速升高至 $58.6\ ^\circ\text{C}$,并稳定在约 $58.7\ ^\circ\text{C}$;在 1 个模拟太阳光照射下,被水体浸润的 LT-GO/PVA 膜时,膜表面的温度从初始水体温度 $25.2\ ^\circ\text{C}$ 逐渐升高至 $38.5\ ^\circ\text{C}$,最终稳定在约 $38.4\ ^\circ\text{C}$,说明具有 3D 阵列结构的 LT-GO/PVA 吸收体具有良好的光吸收以及光热转化性能。

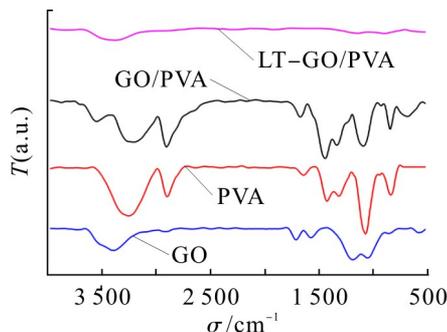


图3 GO, PVA, GO/PVA 和 LT-GO/PVA 膜的红外吸收光谱
Fig. 3 Infrared absorption spectra of GO, PVA, GO/PVA and LT-GO/PVA membrane

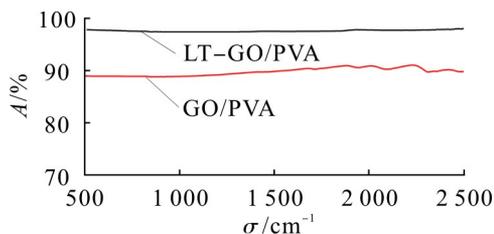
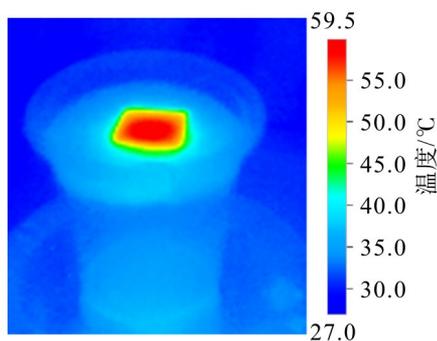
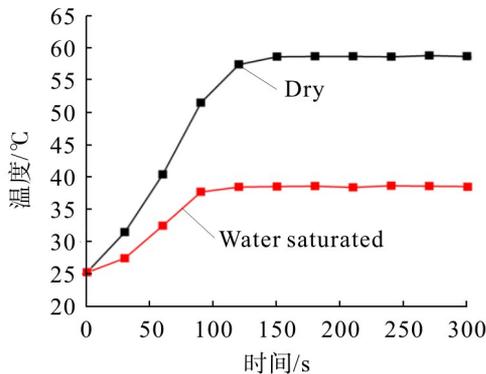


图4 GO/PVA 和 LT-GO/PVA 膜的紫外-可见光吸收光谱
Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of GO/PVA and LT-GO/PVA membrane



(a) 红外热成像照片



(b) 温度变化

图5 1个模拟太阳光照射 LT-GO/PVA 膜的光热转化性能

Fig. 5 Photothermal conversion performance of LT-GO/PVA membrane irradiated by a simulated sunlight

具有良好热定位以及光热转化性能的吸收体材料是高效太阳能光热水蒸发的标志。本研究使用自搭建的界面光热水蒸发系统测试 LT-GO/PVA 膜的光热水蒸发性能,使用式(1)评估系统的光热转化效率 η 。

$$\eta = (\Delta m / \Delta t) (\Delta H_m + c \Delta \Theta) / (C_{opr} q_i) \tag{1}$$

其中: $\Delta m / \Delta t$ 为系统的太阳能光热水蒸发速率; ΔH_m 为水体的蒸发焓; $\Delta \Theta$ 为蒸汽蒸发温度与室温的差值; c 为水的比热容; C_{opr} 为模拟光强度^[13-15]。具体测试参数和计算结果如表 1。表中: v_1 为太阳能光热水蒸发系统的蒸发速率; v_2 为没有吸收体的纯水在模拟太阳光照射下的蒸发速率。为使计算结果准确,在计算蒸发速率时,将 v_1 和 v_2 减去系统在黑暗条件下的挥发速率 $0.147\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

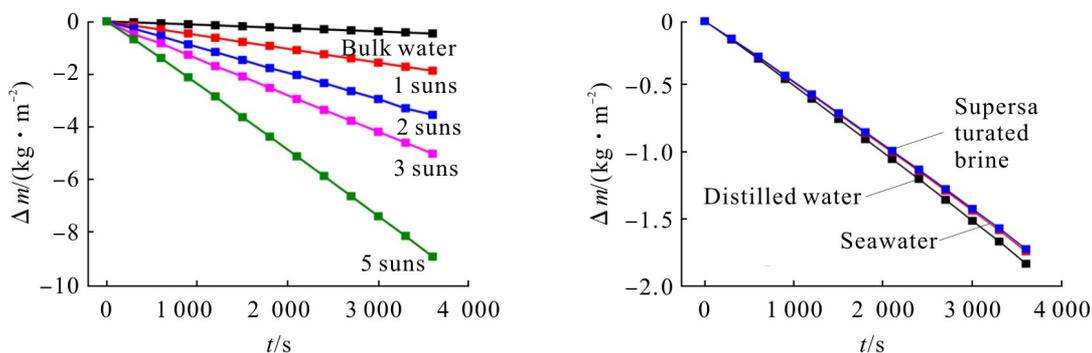
表1 太阳能光热水蒸发系统的蒸发速率

Tab.1 Evaporation rate of solar photothermal evaporation system

光强度/(kW·m ⁻²)	v ₁ /(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	v ₂ /(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	ΔΘ/K	(C _{opr} ·Δθ)/(J·g ⁻¹)	ΔH _m /(kJ·kg ⁻¹)	η/%
1	1.827	0.458	38.4	47.65	2 586	89.4
2	3.534	0.954	45.8	78.58	2 601	90.6
3	5.000	1.240	52.3	105.75	2 628	91.4
5	8.899	2.835	62.0	146.30	2 634	92.0

由表1可看出:在1 kW/m²的模拟太阳光强度下,没有吸收体的水体蒸发速率为0.458 kg/(m²·h),激光处理后的LT-GO/PVA膜的光热蒸发速率达1.827 kg/(m²·h),LT-GO/PVA膜的引入极大提升了光热蒸发速率;LT-GO/PVA膜光热转化效率为89.4%。进一步考察不同模拟太阳光强度下LT-GO/PVA膜的光热蒸发性能,结果也如表1。由表1还可看出,在2,3,5 kW/m²的模拟太阳光强度下,光热蒸发速率为3.534,5.000,8.899 kg/(m²·h),对应的光热转化效率分别为90.6%,91.4%和92.0%。

不同模拟太阳光强度下水蒸发的质量与时间呈线性关系,如图6(a)。进一步考察LT-GO/PVA膜对海水和实验室配制的过饱和盐水的蒸发效果,结果如图6(b)。由图6(b)可见,LT-GO/PVA膜对海水和过饱和NaCl溶液均具有很好的光热蒸发速率,并未大幅度地降低LT-GO/PVA膜的光热转化效率。



(a) 在1, 2, 3, 5个模拟太阳光强度下水蒸发

(b) 1个太阳光强度, 不同种类水的蒸发

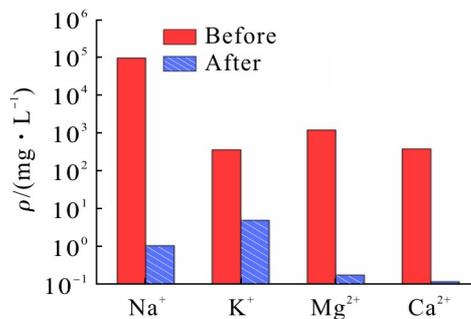
图6 在不同光强度和不同种类水下光热水蒸发系统蒸发水的质量与时间变化曲线

Fig. 6 Variation curves between water mass and time of photothermal evaporation system under different solar intensities and different types of water

图7为在1 kW/m²的模拟太阳光条件下,连续脱盐24 h后LT-GO/PVA膜的外观及海水淡化前后的离子浓度。



(a) LT-GO/PVA膜的外观



(b) 海水蒸发前后离子浓度

图7 连续脱盐24 h后LT-GO/PVA膜的外观及海水淡化前后离子的质量浓度

Fig. 7 Surface of LT-GO/PVA membrane after continuous desalination for 24 h and ions mass concentration of seawater before and after desalination

由图7可看出:LT-GO/PVA膜的表面并未析出盐颗粒,表明LT-GO/PVA膜具有很好的耐盐性,可长时间用于海水的光热蒸发应用;经LT-GO/PVA膜蒸发出来的海水中Na⁺,K⁺,Mg²⁺,Ca²⁺的质量浓度分别从100.9,

374.0, 1259.5, 395.4 mg/L降低至 1.1, 5.1, 0.2, 0.1 mg/L, 通过冷凝蒸汽收集淡化后的海水主要离子浓度明显降低, 且符合世界卫生组织(WHO)规定饮用水水质标准。因此, 本研究可用来实现低成本高效光热水蒸发, 获取清洁的饮用水。

3 结 论

1) 采用激光刻蚀工艺对 GO/PVA 膜进行处理, 成功制备出表面具有 3D 多孔阵列结构的 LT-GO/PVA 膜, 制备的 LT-GO/PVA 膜在 500~2 500 nm 的波长范围内表现出优异的光吸收性能(吸光度>97%)。

2) LT-GO/PVA 膜具有一面亲水一面疏水的 Janus 结构, 亲水面为水的连续供给提供了通道, 疏水面在光热水蒸发过程中促进了水与膜的分离, 提升了 LT-GO/PVA 膜的光热水蒸发速率。因此, 本研究开发的 LT-GO/PVA 膜具有低成本高效光热水蒸发的应用前景。

参考文献:

- [1] TU F, LEE D. Shape-changing and amphiphilicity-reversing Janus particles with pH-responsive surfactant properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(28):9999–10006.
- [2] WANG Z J, WANG Y, LIU G J. Rapid and efficient separation of oil from oil-in-water emulsions using a Janus cotton fabric[J]. *Abstr Pap Am Chem S*, 2016, 252:1291–1294.
- [3] KIM J U, LEE S, KANG S J, et al. Materials and design of nanostructured broadband light absorbers for advanced light-to-heat conversion[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(46):21555–21574.
- [4] LI Y, HONG W P, LI H R, et al. Solar absorber with tunable porosity to control the water supply velocity to accelerate water evaporation[J]. *Desalination*, 2021, 511:115113.
- [5] YANG H C, ZHONG W, HOU J, et al. Janus hollow fiber membrane with a mussel-inspired coating on the lumen surface for direct contact membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523:1–7.
- [6] ZHANG H, XIE H, HAN W, et al. Graphene oxide-reduced graphene oxide Janus membrane for efficient solar generation of water vapor[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4(2):1916–1923.
- [7] FU Y, WANG G, MING X, et al. Oxygen plasma treated graphene aerogel as a solar absorber for rapid and efficient solar steam generation[J]. *Carbon*, 2018, 130:250–256.
- [8] DEMERLIS C C, SCHONEKER D R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)[J]. *Food Chem Toxicol*, 2003, 41(3):319–326.
- [9] ZHOU X Y, ZHAO F, GUO Y H, et al. A hydrogel-based antifouling solar evaporator for highly efficient water desalination[J]. *Energ Environ Sci*, 2018, 11(8):1985–1992.
- [10] SONG L, ZHANG X F, WANG Z, et al. Fe₃O₄/polyvinyl alcohol decorated delignified wood evaporator for continuous solar steam generation[J]. *Desalination*, 2021, 507:115024.
- [11] WU X F, XIE Y Y, XUE C, et al. Preparation of PVA-GO composite hydrogel and effect of ionic coordination on its properties [J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(7):075306.
- [12] YU Y R, SHU Y, YE L. In situ crosslinking of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide-glutamic acid nanocomposite hHydrogel as microbial carrier: intercalation structure and its wastewater treatment performance[J]. *Chem Eng J*, 2018, 336:306–314.
- [13] HU X Z, XU W C, ZHOU L, et al. Tailoring graphene oxide-based aerogels for efficient solar steam generation under one sun[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(5):1604031.
- [14] ITO Y, TANABE Y, HAN J, et al. Multifunctional porous graphene for high-efficiency steam generation by heat localization[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(29):4302–4307.
- [15] GUO Z Z, WANG G, MING X, et al. PEGylated self-growth MoS₂ on a cotton cloth substrate for high-efficiency solar energy utilization[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2018, 10(29):24583–24589.

责任编辑:何莉