

镍碳/泡沫蒸发器的制备及其光热蒸发水性能

张彬*, 谢思琪, 牟城仪, 管志远, 杜耘辰*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001

摘要: 在“双碳”目标的引领下, 推动教育教学体系改革是培养能源领域高技能人才的必要途径之一。太阳能海水淡化具有节能、环保、出水纯度高优点, 针对太阳能驱动界面水蒸发这一科学前沿, 设计了一个研究型综合实验。本实验涵盖了光吸收材料的光热转换机理、三聚氰胺泡沫的合成、Ni-MOFs材料的合成、由Ni-MOFs前驱体合成镍碳微球以及材料的表征和性能等内容。将具有应用前景的研究成果转化为综合实验, 能够培养学生的科研思维和综合分析能力, 加深对产学研一体的认识。

关键词: 太阳能吸收; 光热转换; 界面水蒸发; 镍碳微球

中图分类号: G64; O63

Preparation of Nickel-Carbon/Foam Material and Its Photothermal Water Evaporation Performance

Bin Zhang *, Siqi Xie, Chengyi Mou, Zhiyuan Guan, Yunchen Du *

Department of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

Abstract: Under the guidance of carbon peak and neutrality targets, it is one of the necessary ways to promote the reformation of the education and teaching system that will accelerate the cultivation of highly skilled talents in the energy field. Solar desalination has the advantages of energy saving, environmental protection and high effluent purity. Aiming at the scientific frontier of solar driven interface water evaporation, a research-oriented comprehensive experiment is designed in this article. This experiment covers the photothermal conversion mechanism of light absorbing materials, the synthesis of melamine foam, the synthesis of Ni MOFs materials, the synthesis of nickel-carbon microspheres from Ni MOFs precursors, and the characterization and performance of materials. Transforming research achievements with application prospects into a comprehensive experiment can cultivate students' scientific research thinking and comprehensive analysis ability, and deepen their understanding of the integration of production, teaching and research.

Key Words: Solar energy absorption; Light-to-heat conversion; Interface water desalination; Nickel-carbon microspheres

1 实验设计背景

水作为地球上重要的自然资源, 是人类生存与发展不可或缺的物质基础。而随着世界人口的快速增加和工业发展所造成的水资源破坏及污染, 人们面临着严重的水资源短缺的问题^[1]。我国的水资源短缺问题尤为严重。据测算, 我国人均占有水量仅居世界的第108位。淡水供应不足是我国面临的一个严峻问题。我国海岸线长, 一些岛屿和沿海盐碱地区均属缺乏淡水的地区。在这些地区通过

收稿: 2022-11-07; 录用: 2023-01-11; 网络发表: 2023-03-09

*通讯作者, Emails: zhangbin0138@hit.edu.cn (张彬); yunchendu@hit.edu.cn (杜耘辰)

基金资助: 国家自然科学基金(21676065)

海水淡化的方式来获取淡水资源是解决淡水供应不足的有效途径^[2]。这项技术已成为许多国家的长期发展战略^[3]。传统的海水淡化技术如反渗透法、蒸馏法、离子交换法、渗析法以及冷冻法等方法存在能耗大、运行成本高、温室气体排放量大等缺点^[4]。“碳达峰、碳中和”是中国向世界作出的庄严承诺,已纳入国家总体发展规划,面对巨大的减碳压力,新能源的开发与充分利用成为实现“双碳”目标的必然选择。太阳能驱动的界面水蒸发因为绿色环保受到人们广泛关注^[5],利用太阳能进行海水淡化有利于节能减排,助力“双碳”目标早日实现。

光吸收剂性能是太阳能驱动界面水蒸发效率的重要影响因素之一。在众多的光吸收剂中,碳材料因具有光吸收范围宽、热稳定性好、导热效率高和耐腐蚀性强等优点而备受青睐^[6-8]。当碳材料中嵌入某些金属纳米颗粒时,如Au、Ag、Cu、Ni等,其表面等离子共振和带间跃迁效应将会进一步提升碳基复合材料的光热性能^[9,10]。近年来,以金属有机框架(MOFs)作为前驱体制备碳基复合材料成为一种独具优势的制备策略^[11]。一方面,MOFs属于晶体材料,其有机配体和金属节点呈周期性规则排布,经高温热解后,形成的金属纳米粒子通常会均匀地分散在碳骨架之中;另一方面,MOFs具有规则的微观形貌,并且能够在高温热解过程中得以有效保持,不易烧结,利于后续的进一步加工处理。此外,当MOFs中的金属节点为Fe、Co、Ni时,往往会在金属纳米粒子表面形成超薄的碳层,有效改善金属纳米粒子的稳定性,并促进其与碳组分之间的协同作用^[12]。

在应用于界面水蒸发的众多蒸发器中,基底的选择和结构的设计也是非常重要的。要实现高效、经济 and 大规模的水蒸发应该同时表现出以下特性:能漂浮于水面,具有优秀的隔热能力和阻盐能力。以价格低廉的亲水性三聚氰胺泡沫作为基底,其丰富的孔结构和较低的导热系数不仅可以保证蒸发界面充足的水供给,防止盐结晶,还能降低热损失提升水蒸发速率。

本实验中,以溶剂热法合成了Ni-MOF前驱体,再经高温煅烧制得镍碳微球(Ni@C),作为界面水蒸发器的光吸收剂。将所得镍碳微球涂覆到自制的三聚氰胺泡沫上,得到上层疏水、下层亲水的Janus型蒸发器(Ni@C/MF),进一步分析了镍碳/泡沫蒸发器的光热蒸发水性能。

2 实验部分

2.1 实验目的

- ① 通过查阅文献,了解碳基材料的光热转换原理。
- ② 了解三聚氰胺泡沫的制备方法。
- ③ 掌握溶剂热制备MOFs以及由MOFs前驱体制备碳基复合材料的方法。
- ④ 学习扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)等材料表征方法,掌握光吸收性能的测试与评估方法。

2.2 实验原理

在太阳光照射下,光热转换材料可以吸收光子并在内部形成感应电场,电场进一步驱动材料内部的载流子移动,载流子因此获得能量,并随后将其转化为热量传递给周围介质^[13]。在各类光热转换材料中,碳材料具有较低的成本、易于设计和扩展的结构、较广的太阳能吸收范围和高化学稳定性,因而被认为是最有发展前景的材料之一。与碳材料相比,金属纳米粒子的吸光范围虽有所不及,但其表面的等离子共振,以及带间跃迁效应,往往能够在一定程度上提升碳材料的光热转化性能,所以金属/碳复合材料被广泛用于光热转换^[10]。实验以三聚氰胺和甲醛为原料制得密胺泡沫。通过溶剂热反应合成金属镍-有机框架(Ni-MOFs),以其为自牺牲前驱体通过高温煅烧制备了表面粗糙的Ni@C微球。以制备的三聚氰胺泡沫为基底,聚偏氟乙烯作为粘结剂,制备了镍碳/泡沫光热转换蒸发器。

2.3 仪器与试剂

试剂:三聚氰胺、甲醛、氢氧化钠、乙二醇、双氰胺、PVA、OP-10、正戊烷、甲酸、1,3,5-苯三甲酸、六水合硝酸镍、*N,N*-二甲基甲酰胺、乙醇、聚偏氟乙烯,以上试剂均为分析纯。

仪器：日本理学株式会社D/MAX RC X射线衍射分析仪(XRD)、日本日立QUANTA 200S场发射扫描电子显微镜(SEM)、美国FEI Tecnai G2 F20 S-Twin透射电子显微镜(TEM)、美国KINO SL200接触角测量仪、美国Perkin-Elmer Lamda950紫外/可见/近红外漫反射光谱仪、北京泊菲莱科技有限公司MICROSOLAR300太阳光模拟器、上海热成像科技股份有限公司FOTRIC 225红外热成像仪、合肥科晶材料技术有限公司OTF-1200X-S人工智能管式电阻炉、电热恒温鼓风干燥箱、离心机、分析天平、反应釜、圆底烧瓶、磁力搅拌器、恒温水浴锅、冷凝管等。

2.4 实验步骤/方法

2.4.1 三聚氰胺泡沫的制备

取10.00 g三聚氰胺加入到三口烧瓶中，然后加入24 mL甲醛溶液(37%，质量比，下同)，待温度达到80 °C时用NaOH (2 mol·L⁻¹)调节pH = 8–9，再加入1.00 g (0.9 mL)乙二醇、0.05 g双氰胺和溶液总量5%的PVA。升温至90 °C左右，反应90 min，取出三聚氰胺甲醛溶液冷却。取20.00 g三聚氰胺甲醛溶液倒入烧杯中，加入1.0 g的OP-10搅拌均匀后，加入3 mL正戊烷和1 mL甲酸，搅拌均匀，放入70 °C烘箱中发泡固化2 h，再在120 °C固化2 h，制得三聚氰胺泡沫。

2.4.2 Ni@C/泡沫蒸发器的制备

(1) Ni-MOF的制备。

首先，将1 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O和1 mmol 1,3,5-苯三甲酸依次溶解于30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺溶剂中，在室温下搅拌30 min，得到了均匀混合的绿色溶液。将溶液转移至内衬聚四氟乙烯高压反应釜内，将反应釜放入烘箱中并在150 °C的条件下进行溶剂热处理12 h。随后通过离心、乙醇洗涤、干燥得到了淡绿色产物Ni-MOF微球。

(2) Ni@C的制备。

将上一步所得Ni-MOF微球放入瓷舟中，将瓷舟置于高温管式炉中央，在Ar气氛下，以3 °C·min⁻¹的升温速率在700 °C下高温煅烧3 h，得到产物Ni@C。

(3) Ni@C/MF蒸发器的制备。

以所得Ni@C微球为光吸收剂，以制备的三聚氰胺泡沫为基底制备Ni@C/泡沫蒸发器(Ni@C/MF)。首先将三聚氰胺泡沫依次进行一次水洗和醇洗后烘干以除去泡沫内的污渍和杂质。随后将泡沫裁剪成为直径3 cm、厚度4 mm的圆柱体。称取一定量Ni@C微球置于1 mL的*N,N*-二甲基甲酰胺中超声分散2 h。随后，称取10 mg粘结剂聚偏氟乙烯，将其溶解于上一步所得的分散液中在室温下搅拌过夜。最后将所得的混合液均匀地涂覆于三聚氰胺泡沫表面，置于70 °C烘箱中待*N,N*-二甲基甲酰胺完全挥发后得到Ni@C/泡沫蒸发器。Ni@C/泡沫蒸发器(Ni@C/MF)的制备流程如图1所示。

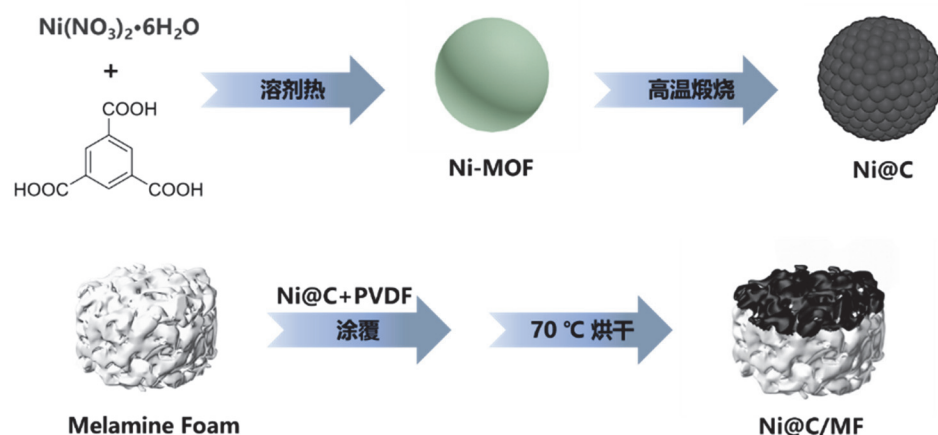


图1 Ni@C/泡沫蒸发器(Ni@C/MF)的制备流程示意图

3 结果与讨论

3.1 镍碳/泡沫光热转换材料的表征

为观察材料的微观形貌及尺寸,进行了扫描电子显微镜(SEM)观察。图2(a)和(b)分别为Ni-MOF前驱体和700 °C煅烧温度制得的Ni@C微球的SEM图。由图可见, Ni-MOF前驱体为表面光滑且平均直径约为1 μm 的单分散微球, 高温煅烧后, 所得Ni@C微球表面明显变得粗糙, 且平均直径缩小至700 nm左右。图2(c)是涂覆Ni@C微球的三聚氰胺泡沫的SEM图, 可见三聚氰胺泡沫具有三维骨架构成的多孔结构, 孔径约为60–100 μm 。多孔结构不仅能为气体的逸出提供通道, 还能促进盐水的快速运输, 从而提高水蒸发效率。有Ni@C微球粘附在泡沫骨架上, 且对泡沫的多孔结构并未产生较大的影响, 仍能保证水蒸气的扩散。因为Ni@C微球的尺寸远小于泡沫的孔径, 所以能够在不改变其多孔结构的前提下, 牢固地负载在泡沫的三维骨架上。

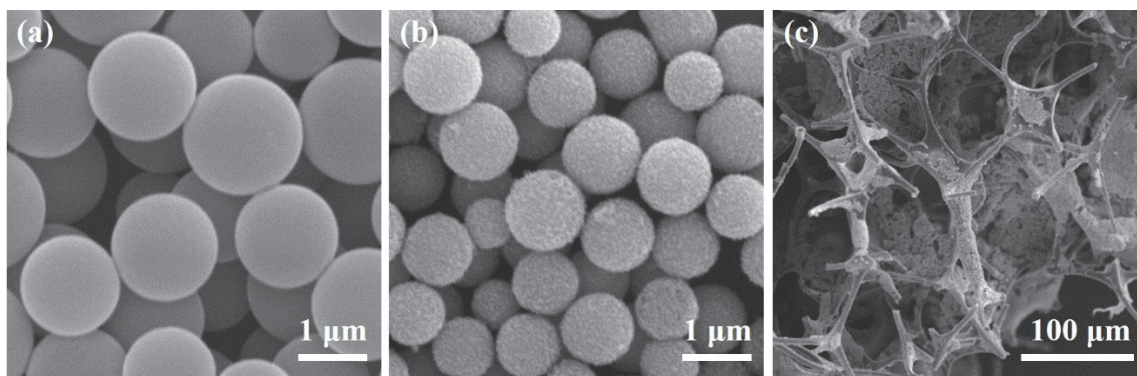


图2 (a) Ni-MOF前驱体的SEM; (b) 700 °C煅烧温度制得的Ni@C微球的SEM;
(c) 涂覆Ni@C微球的三聚氰胺泡沫的SEM

为了探究Ni@C微球的内部结构,进行了透射电子显微镜(TEM)的表征。由图3可看出, 这些表面粗糙的Ni@C微球由具有核壳结构的Ni@C纳米小颗粒组成, 其中镍核的平均直径和碳壳的平均厚度分别约为20 nm和4 nm。高分辨TEM图中0.20 nm和0.34 nm的晶面间距分别对应镍的(111)晶面和石墨化碳的(002)晶面(图3(c))。

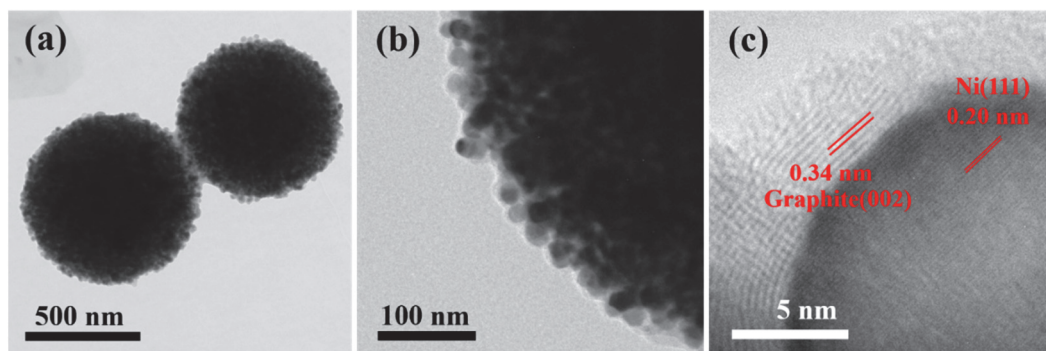


图3 不同分辨率下Ni@C的TEM

对Ni@C微球进行了X射线衍射(XRD)分析, 如图4所示, Ni@C在 2θ 为44.51°、51.81°和76.41°的三个衍射峰分别对应于面心立方结构金属Ni的(111)、(200)和(220)晶面。Ni@C的其他衍射峰与晶态碳的标准卡片精准匹配。此外, 图4内的插图为放大的22°–30°的XRD图, 可见Ni@C在26.31°有弱的石墨衍射峰, 表明这些样品的碳壳是石墨化的。

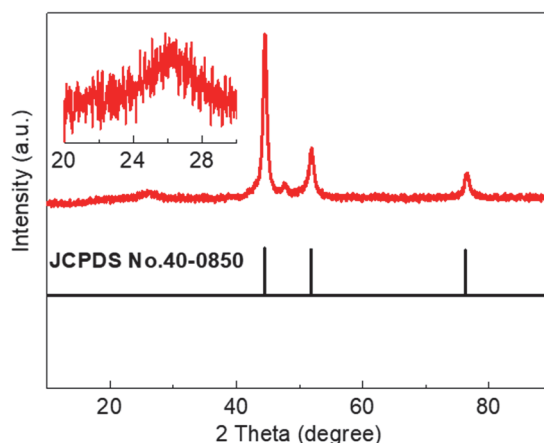


图4 Ni@C的XRD谱图

采用UV-Vis-NIR吸收光谱对材料的吸光度进行了表征,如图5(a)所示。从图可以看出Ni@C具有优异的光吸收性能,在200–2500 nm波长范围内,吸光率最高可达98% (图5a)。这表明Ni@C是一种优异的吸光材料,可以吸收大部分的太阳光。为了研究蒸发器的亲疏水情况,对蒸发器上下表面进行了水接触角测试。从图5(b–e)可以看出, Ni@C吸光层是疏水的,这种疏水性能够使材料自漂浮于水面。而蒸发器下层的泡沫是亲水的,这种多孔的亲水泡沫能够保证有充足的水供给到气-液界面处。

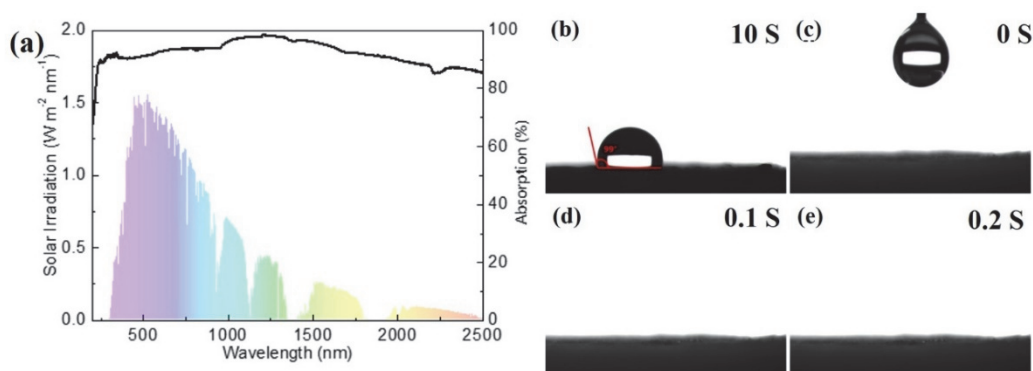


图5 (a) Ni@C-700的UV-vis-NIR吸收光谱; (b) 上层泡沫的水接触角; (c–e) 下层泡沫的水接触角

3.2 镍碳/泡沫材料的光热效应蒸发水性能

对700 °C煅烧所得的Ni@C制备的镍碳/泡沫蒸发器(Ni@C/MF)在一个太阳光照强度下, 3.5% NaCl溶液中进行光热蒸发水性能测试。图6(a)是表面温度随太阳光照射时间变化图, 如图所示, 相较于未加Ni@C/MF的NaCl溶液来说, 加入Ni@C/MF后温度迅速提升到40 °C以上, 在光照3600 s后, 含有Ni@C/MF的NaCl溶液表面的最高温度可达约50 °C。证明Ni@C具有较好的光热转化能力, 这主要得益于Ni@C材料中金属镍的带间跃迁效应(IBTs)与碳的全光谱吸收的协同作用。图6(b)为水的蒸发量随光照时间的变化。如图6(b)所示, 1 h后NaCl溶液的质量变化不明显, 仅为0.37 kg·m⁻²·h⁻¹。而当水面上放置Ni@C/MF时, 溶液质量变化较为明显。Ni@C/MF的蒸发速率可以达到1.51 kg·m⁻²·h⁻¹, 光热转换效率达95.22%。

为了更加直观地显示泡沫基底的隔热性能, 利用红外成像仪测量光照30 min后溶液的温度分布情况(图7)。如图所示, 空白对照的整个容器中的溶液温度分布均匀, 而加入Ni@C/MF后, 在水-蒸汽界面处的温度得到了显著提升, 容器顶部和底部的温度差可达到10 °C, 进而证明Ni@C/MF具有很好的隔热性能。

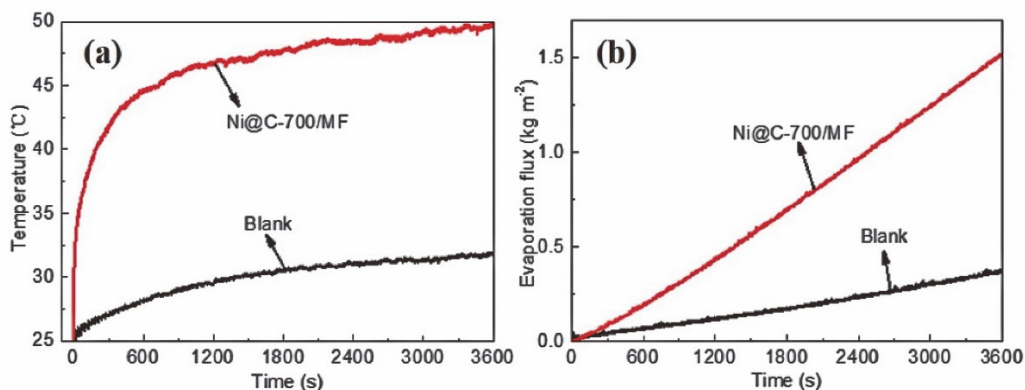


图6 (a) 材料光照过程中表面温度随时间的变化; (b) 材料光照过程中水蒸发量随时间的变化

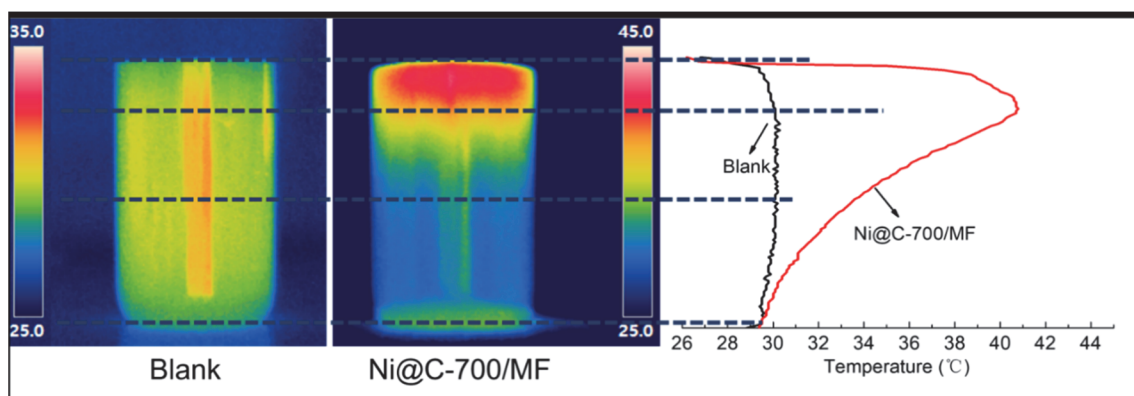


图7 光热测试30 min时的红外热像图及温度分布图

4 结语

本文采用溶剂热与高温煅烧的方法制备了Ni@C微球,并引入三聚氰胺泡沫作为基底构建了具有Janus结构的镍碳/泡沫蒸发器(Ni@C/MF),研究了Ni@C/MF的光热蒸发水性能。将太阳能驱动界面水蒸发的研究这一科学前沿,转化为本科生的综合实验,缩短了科研与教学的距离。把实验的核心思想融入科研,教学模式和内容的多维化利于培养学生的逻辑思维以及对实验问题、科研理论的探索精神,从而推动创新型人才的培养^[14]。本实验又与工业生产实际联系密切,可以使学生学以致用,加深对产学研一体的认识。实验涉及多门基础化学内容,包含各种仪器操作分析,实验内容连贯,知识交融,既一体化又可拆分,适宜模块化实验教学,可满足不同教学安排。

参 考 文 献

- [1] Chen, B.; Han, M.; Peng, K.; Zhou, S.; Shao, L.; Wu, X.; Wei, W.; Liu, S.; Li, Z.; Li, J.; et al. *Sci. Total Environ.* **2018**, 931, 613.
- [2] Sharon, H.; Reddy, K. S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 41, 1080.
- [3] Shannon, M. A.; Bon, P. W.; Elimelech, M.; Georgiadis, J. G.; Marin, B. J. *Nature* **2008**, 452, 301.
- [4] Daer, S.; Kharraz, J.; Giwa, A.; Hasan, S. W. *Desalination* **2015**, 367, 37.
- [5] Zhu, L.; Gao, M.; Peh, C. K. N.; Ho, G. W. *Nano Energy* **2019**, 57, 507.
- [6] Zhu, L.; Gao, M.; Peh, C. K. N.; Wang, X.; Ho, G. W. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702149.
- [7] Li, X.; Xu, W.; Tang, M.; Zhu, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2016**, 113, 13953.

-
- [8] 刘丰华. 基于碳基功能复合结构的界面蒸发研究[博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [9] Yang, T.; Lin, H.; Lin K.-T.; Jia, B. *Sustain. Mater. Technol.* **2020**, *25*, e00182.
- [10] Zhang, Y.; Wang, J.; Qiu, J.; Jin, X.; Umair, M. M.; Lu, R.; Zhang, S.; Tang, B. *Appl. Energy* **2019**, *237*, 83.
- [11] Zhu, J.; Xu, D.; Ding, L. J.; Wang, P. C. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2707.
- [12] Zhao, R.; Gao, S.; Wu, Y. X.; Liang, Z. B.; Zhang, H.; Xia, W.; Li, S.; Zhao, Y. S.; Zou, R. Q. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4001.
- [13] Liu, G.; Xu, J.; Wang, K. *Nano Energy* **2017**, *41*, 269.
- [14] 业思晨, 陈琼, 吴琼友, 刘盛华, 尹军, 原弘. 大学化学, **2022**, *37* (7), 2109111.