

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.07.013

基于黑云母粉的复合水凝胶的制备及 太阳能水蒸发性能研究

王秋亮, 薛敬哲, 陈胜, 陆杨

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章以黑云母粉为光热转换材料、聚乙烯醇和壳聚糖为凝胶基底材料,经交联和冻融处理制备基于云母的复合水凝胶。通过 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)以及扫描电子显微镜-能量散射 X 射线光谱(scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDS)分析技术确定黑云母粉含有铁元素,其质量分数约为 3.86%。片层状结构黑云母粉的加入使水凝胶的压缩应力提升 1 倍以上,显著增强了水凝胶的力学性能。复合水凝胶的太阳能水蒸发速率可以达到 1.52 kg/(m²·h)。

关键词:黑云母粉;太阳能光热转换材料;水凝胶;复合材料;太阳能水蒸发

中图分类号:TB34 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2024)07-0948-04

Fabrication of ground biotite based composite hydrogels for solar-driven water evaporation

WANG Qiuliang, XUE Jingzhe, CHEN Sheng, LU Yang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: With natural ground biotite as a photothermal conversion material and a mixture of polyvinyl alcohol and chitosan as polymeric scaffold, a series of ground biotite based composite hydrogels were prepared by cross-linking and freeze-thaw process. According to the results of X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy(SEM-EDS), the existence of iron component in ground biotite is confirmed, and the content is about 3.86% by mass. The compressive stress of the hydrogels is more than double by the addition of the ground biotite with lamellar structure, which is conducive to enhancing the mechanical properties of the hydrogels. The solar-driven water evaporation rate of the hydrogels is as high as 1.52 kg/(m²·h).

Key words: ground biotite; solar photothermal conversion material; hydrogel; composite; solar-driven water evaporation

0 引言

水资源的短缺和时空分布不均衡已成为制约我国乃至全球经济和社会可持续发展的重要因素^[1]。我国众多淡水资源匮乏地区虽然缺乏电力资源,但阳光资源丰富^[2],利用太阳能将废水、海

水等转化为可灌溉和饮用的淡水具有重要的现实意义。目前,太阳能-热能转换材料的研究已经取得了长足进步,一系列新型光热材料用于制备水蒸发器件,如等离子体纳米颗粒^[3-5]、碳基材料^[6-9]、半导体光吸收剂^[10-12]等,并显示出良好的应用前景。尽管光热转换效率和水蒸发速率得到

收稿日期:2021-05-13;修回日期:2021-05-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51972090)

作者简介:王秋亮(1995—),男,安徽亳州人,合肥工业大学硕士生;

陆杨(1984—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学研究员,博士生导师,通信作者,E-mail:yanglu@hfut.edu.cn.

显著的提升,然而诸多光热材料的合成和制备成本高,有必要开发低成本和环境相容性好的光热材料用于太阳能水蒸发。

黑云母属于云母族黏土矿物,广泛存在于岩石和土壤中,其价格低廉且无毒,是一种常见的工业填料。黑云母呈深色,是一种潜在的光吸收材料。本文研究了黑云母粉的化学组成,以其为光热转换基元材料,以高分子聚合物凝胶网络为载体制备太阳能水蒸发水凝胶。实验表明,黑云母粉含有一定量的二价和三价铁离子,这可能是其呈现深色的原因。基于黑云母粉的太阳能水蒸发凝胶具有良好的太阳能水蒸发速率和机械性能,相关结果有望进一步推动太阳能水蒸发材料的实用化。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

黑云母粉购于河北泓耀矿业;聚乙烯醇、壳聚糖、戊二醛,均购于 Aladdin;盐酸购于国药集团化学试剂有限公司。

样品的微观形貌采用日本日立 HT7700 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM),德国蔡司 Merlin Compact 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),德国布鲁克 Dimensional Icon 原子力显微镜(atomic force microscope, AFM),日本基恩士 VK-X250 3D 激光扫描共聚焦显微镜(confocal laser scanning microscope, CLSM)进行表征;黑云母粉的粒度分析采用英国马尔文 MS 2000 型激光粒度仪;电位分析采用英国马尔文 ZS90 型 Zeta 电位仪;模拟太阳光源采用北京 Merry Change 氙灯。

1.2 实验

1.2.1 聚乙烯醇和壳聚糖混合溶液的制备

将 1.7 g 聚乙烯醇和 0.3 g 壳聚糖加入 100 mL 烧杯,放入磁子,加入 18 mL 去离子水和 2 mL 稀盐酸(3%),盖上保鲜膜,在磁力搅拌器上边加热边搅拌,待溶液清澈透明即溶解完毕。

1.2.2 水蒸发水凝胶制备

取 4 mL 聚乙烯醇和壳聚糖混合溶液、一定量的黑云母粉加入到 10 mL 小烧杯;将其放入超声波清洗器中超声分散,然后加入 50 μL 戊二醛,超声分散均匀后放置交联 24 h,交联成型的凝胶浸泡在去离子水中以除去残留试剂,随后将其置于冰箱冷冻层,冻结后取出放入水中在室温下融

化;冻融过程重复 10 次,得到的水凝胶根据黑云母粉加入量的不同(12、24、36 mg)分别被命名为水凝胶 3、水凝胶 6、水凝胶 9。同时,用相似的方法制备不含黑云母的聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶。

1.2.3 黑云母粉及其水凝胶的表征

水蒸发水凝胶样品由冷冻干燥机(Labconco, FreeZone6)冻干,通过 SEM 观察冻干样品的微观形貌。

1.2.4 水凝胶水蒸发性能测试

直径约 1.2 cm、高度约 0.5 cm 的圆柱形凝胶样品在泡沫辅助下漂浮于装有适量水的 10 mL 烧杯中。将氙灯的功率调节到 1 kW/m²,即 1 个太阳的光照强度,用红外热像仪记录水凝胶表面温度变化,用精度为 0.000 1 g 的电子天平记录质量变化,至少有 3 个样品在同一测试条件下进行。初始水温均为 25 $^{\circ}\text{C}$ 左右,实验环境湿度为 25%。

2 结果与讨论

2.1 黑云母粉的微观形貌和成分分析

2.1.1 黑云母粉的微观形貌

黑云母粉的实物照片、TEM 和 SEM 图像如图 1 所示,粒径分析结果如图 2 所示。

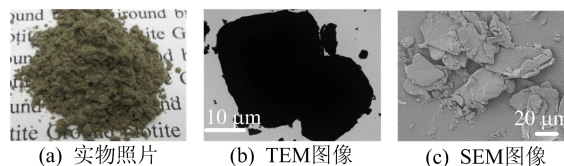


图 1 黑云母粉的实物照片、TEM 和 SEM 图像

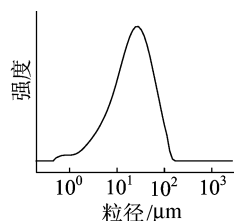


图 2 黑云母粉粒径分析结果

从图 1 可以看出,黑云母粉呈深色,显示其具有光吸收性;黑云母粉颗粒的尺寸为 1 μm 至数十微米不等,其微观形貌为片层状结构。从图 2 可以看出,黑云母粉的粒径分布测试结果与其 TEM 和 SEM 图像相一致,显示黑云母颗粒尺寸分布较宽,其中多数分布在 10~100 μm 范围内。表面电位分析显示,黑云母颗粒在中性 pH 值的水中带有一定的负电荷(15.6 mV),因此具有较好的分散性。

黑云母粉的 AFM 和 CLSM 图像如图 3 所示。从图 3a 可以看出, 粒径 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的小黑云母片厚度约为 $300\ \text{nm}$ 。从图 3b 可以看出, 黑云母粉中存在一些粒径为数十微米的颗粒, 其测量厚度可以达到 $4.695\ \mu\text{m}$ 。结果表明, 黑云母粉颗粒的粒径比其厚度要高 1 个数量级, 为片状结构。

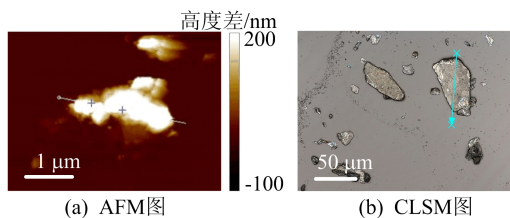


图 3 黑云母粉的 AFM 和 CLSM 图像

2.1.2 黑云母粉的物相及元素组成

黑云母粉的 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱图和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)总谱如图 4 所示。由图 4a 可知, 强度较大的衍射峰与标准卡片(PDF 88-1906)高度匹配, 说明黑云母粉样品纯度高、杂质含量较少。上述衍射峰所指向的均是黑云母单元片层的堆垛方向, 即 c 轴方向显示样品具有良好的片层状结构。由图 4b 可知, 黑云母粉的 XPS 分析总谱中除了 O、Si、Al、Mg 4 种元素对应的特征峰, 还具有明显的 Fe 2p 特征峰, 表明黑云母粉含有一定的铁元素。根据统计结果, Fe 在 O、Si、Al、Fe、Mg 5 种构成黑云母的主要元素中质量分数约为 3.86% 。进一步对 Fe 2p 进行分峰处理, 根据拟合结果可得 $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ ($709.2\ \text{eV}$)、 $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ ($722.8\ \text{eV}$)、 $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ 卫星峰 ($713.4\ \text{eV}$)、 $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ 卫星峰 ($727.2\ \text{eV}$) 和 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ ($711.1\ \text{eV}$)、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ ($724.7\ \text{eV}$)、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ 卫星峰 ($716.4\ \text{eV}$)、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ 卫星峰 ($729.8\ \text{eV}$), 这表明黑云母粉中的铁元素主要以二价和三价铁离子的形式存在。

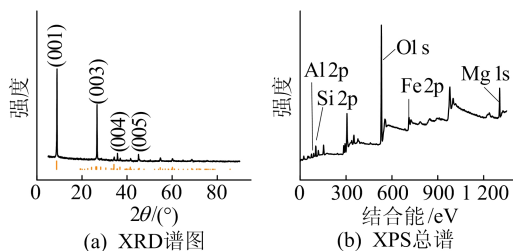


图 4 黑云母粉的 XRD 谱图和 XPS 总谱

2.2 太阳能水蒸发水凝胶的制备和形貌表征

黑云母水凝胶的合成示意图如图 5 所示, 实

物照片和 SEM 图像如图 6 所示。由图 6 可知, 经戊二醛交联后制备成的凝胶呈黑灰色, 黑云母水凝胶的冻干样品为多孔网络结构, 黑云母颗粒(白色虚线)镶嵌在聚合物网络之间。

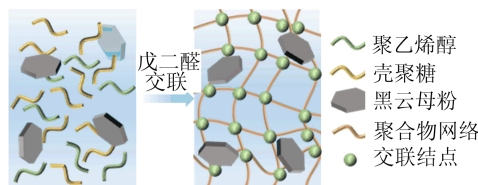


图 5 水蒸发水凝胶的合成示意图

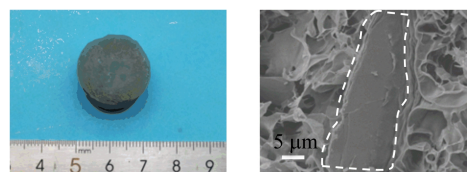


图 6 水蒸发水凝胶的实物照片和 SEM 图像

黑云母水凝胶与纯水凝胶的压缩测试结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 黑云母水凝胶的压缩应力相比纯聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶提升 1 倍以上。太阳能驱动的水蒸发器对于蒸发单元的结构稳定性有一定的要求, 压缩应力是水凝胶结构稳定性的重要参数。水凝胶的结构稳定性一般较差, 适量的黑云母粉分散在聚合物网络中提高了水凝胶的力学性能。

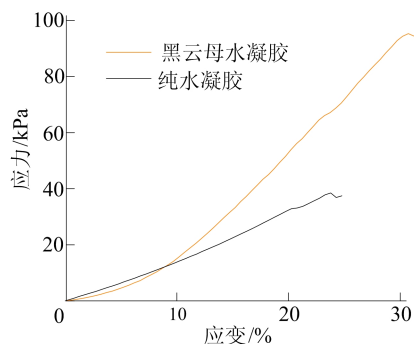


图 7 黑云母水凝胶和纯水凝胶的压缩测试结果

黑云母凝胶的能量散射 X 射线光谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)表征元素分布, 如图 8 所示。从图 8 可以看出, 在片状颗粒区域存在 C、Si、Al、Mg、Fe 元素的显著信号, 其中 C 元素主要来自于聚合物, 而 Si、Al、Mg、Fe 4 种元素来自于黑云母粉。根据该区域元素的分布, 进一步说明黑云母粉中含有 Fe 元素。

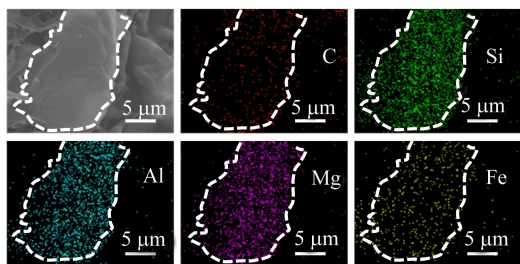


图8 黑云母凝胶的EDS元素分布

2.3 水蒸发水凝胶的光热蒸发性能

不同黑云母加入量的水凝胶表面的光热升温性能如图9所示。从图9可以看出,在 1 kW/m^2 的光照强度下,自来水的表面温度在30 min内由仅 $25.9\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $28.7\text{ }^\circ\text{C}$,而黑云母水凝胶3、6、9的表面温度可在15 min内超过 $30\text{ }^\circ\text{C}$,显示出较好的光热转换性能。黑云母加入量越高,光热升温效应越显著。通过测试发现,在1个太阳的光照强度下,3种黑云母水凝胶均能有效加速水蒸发,其中黑云母水凝胶6的蒸发速率最高,达 $1.52\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。相同强度的光照下,尽管黑云母水凝胶9能够达到更高的表面温度,但过高的热量损失可能导致其蒸发速率有所降低^[13]。

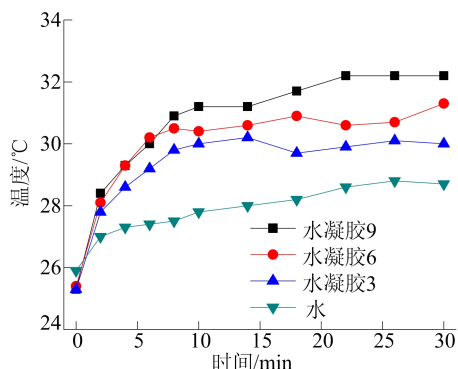


图9 不同黑云母粉加入量的水凝胶光热升温性能

3 结 论

本文通过简单的混合法将黑云母粉引入聚乙烯醇和壳聚糖混合体系,经交联和冻融制备了太阳能水蒸发水凝胶。XPS和EDS分析结果表明黑云母粉中含有一定量的以二价和三价铁离子形式存在的铁元素。黑云母粉廉价易得、安全无害,其片层状结构还能改善水凝胶力学性能,将其作为光热材料,结合水凝胶聚合物网络加快水分蒸发的作用,有望用于太阳能水蒸发器件的制备。

[参 考 文 献]

- [1] 袁存忠,陈锦如. 水资源与矿井水处理利用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2000,23(增刊1):927-933.
- [2] 余世杰,何慧若,沈玉梁,等. 经济效益和环境效益的结合:光伏水泵系统[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2000,23(2):154-159.
- [3] LIU Y M, YU S T, FENG R, et al. A bioinspired, reusable, paper-based system for high-performance large-scale evaporation[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(17):2768-2774.
- [4] WANG X Z, HE Y R, LIU X, et al. Solar steam generation through bio-inspired interface heating of broadband-absorbing plasmonic membranes[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 414-425.
- [5] LI H R, HE Y R, LIU Z Y, et al. A flexible thin-film membrane with broadband Ag@TiO₂ nanoparticle for high-efficiency solar evaporation enhancement [J]. *Energy*, 2017, 139:210-219.
- [6] SURWADE S P, SMIRNOV S N, VLASSIOUK I V, et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5):459-464.
- [7] YANG Y, ZHAO R Q, ZHANG T F, et al. Graphene-based standalone solar energy converter for water desalination and purification[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1):829-835.
- [8] HOU Q, XUE C R, LI N, et al. Self-assembly carbon dots for powerful solar water evaporation[J]. *Carbon*, 2019, 149: 556-563.
- [9] STOYER D P, PHELPS J L, WU X, et al. Graphene and rice-straw-fiber-based 3D photothermal aerogels for highly efficient solar evaporation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13):15279-15287.
- [10] YU Z C, WU P Y. Biomimetic MXene-polyvinyl alcohol composite hydrogel with vertically aligned channels for highly efficient solar steam generation[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(6):2000065.
- [11] YANG Y W, ZHAO H Y, YIN Z Y, et al. A general salt-resistant hydrophilic/hydrophobic nanoporous double layer design for efficient and stable solar water evaporation distillation [J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(6):1143-1150.
- [12] LI Y L, ZHAO M Y, XU Y S, et al. Manipulating light trapping and water vaporization enthalpy via porous hybrid nanohydrogels for enhanced solar-driven interfacial water evaporation with antibacterial ability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(47):26769-26775.
- [13] GUO Y H, ZHOU X Y, ZHAO F, et al. Synergistic energy nanoconfinement and water activation in hydrogels for efficient solar water desalination [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7):7913-7919.

(责任编辑 闫杏丽)