



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113072119 A

(43) 申请公布日 2021.07.06

(21) 申请号 202110488871.2

(22) 申请日 2021.04.28

(71) 申请人 浙江浙能技术研究院有限公司
地址 311121 浙江省杭州市余杭区五常街
道余杭塘路2159-1号1幢5楼
申请人 上海交通大学

(72) 发明人 祁志福 厉宸希 骆周扬 申震
徐翼苏 杜长庆 鲍华

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公
司 33101
代理人 张羽振

(51) Int. Cl.
C02F 1/14 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)

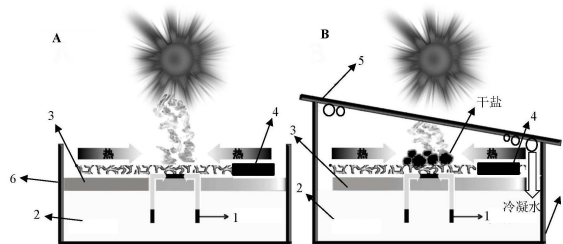
权利要求书2页 说明书14页 附图11页

(54) 发明名称

一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构与方法

(57) 摘要

本发明涉及一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构,包括:吸水层、隔热层、光吸收层及聚热层;吸水层两端均穿过隔热层后浸没在水体中,光吸收层及聚热层位于隔热层上方,吸水层中部位于隔热层和光吸收层及聚热层之间;隔热层充满储水装置,隔绝水体和空气,起到绝热作用;光吸收层及聚热层为表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜。本发明的有益效果是:采用基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构,实现具有高蒸发速率和相对较大蒸发面积的界面太阳能蒸发;采用表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜用作光吸收层及聚热层,可以吸收超过95%的AM1.5G太阳光谱;大大提高CF的蒸发温度并因此提高蒸发速率。



1. 一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构,其特征在於,包括:吸水层(1)、隔热层(3)、光吸收层及聚热层(4);其中吸水层(1)两端均穿过隔热层(3)后浸没在水体(2)中,光吸收层及聚热层(4)位于隔热层(3)上方,吸水层(1)中部位于隔热层(3)和光吸收层及聚热层(4)之间;隔热层(3)充满储水装置(6),隔绝水体(2)和空气;光吸收层及聚热层(4)为表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜。

2. 根据权利要求1所述基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构,其特征在於:吸水层(1)中部下方紧贴隔热层(3),吸水层(1)中部上方紧贴光吸收层及聚热层(4);吸水层(1)为滤纸或吸水性较好的布类材料;隔热层(3)为聚苯乙烯泡沫。

3. 一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构,其特征在於,包括:吸水层(1)、隔热层(3)、光吸收层及聚热层(4)和覆盖装置(5);其中吸水层(1)两端均穿过隔热层(3)后浸没在水体(2)中,光吸收层及聚热层(4)位于隔热层(3)上方,吸水层(1)中部位于隔热层(3)和光吸收层及聚热层(4)之间;隔热层(3)位于水体(2)表面,隔热层(3)的表面积小于水体(2)的表面积,露出部分水体(2);储水装置(6)顶部设有覆盖装置(5),覆盖装置(5)完全遮盖储水装置(6);光吸收层及聚热层(4)为表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜。

4. 根据权利要求3所述基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构,其特征在於:吸水层(1)中部下方紧贴隔热层(3),吸水层(1)中部上方紧贴光吸收层及聚热层(4);吸水层(1)为滤纸或吸水性较好的布类材料;隔热层(3)为聚苯乙烯泡沫;覆盖装置(5)为玻璃片或PMMA盖子。

5. 根据权利要求3所述基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构,其特征在於:覆盖装置(5)呈倾斜角度放置。

6. 一种如权利要求1所述基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构的淡化方法,其特征在於,包括以下步骤:

步骤1、将表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜用作光吸收层及聚热层(4),当光吸收面积大于水蒸发面积时,蒸发区域周边产生的热量集中到光吸收层及聚热层(4)中心的蒸发区域;表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜的制备方式为:首先将泡沫铜表面氧化成黑色CuO,然后用GeNPs溶胶粘覆在黑色CuO表面,最后用三氯硅烷处理经过表面氧化和溶胶粘覆后的泡沫铜,使表面疏水;

步骤2、光吸收层及聚热层(4)吸收太阳光热量后,将热量传递到吸水层(1)产生蒸汽,蒸汽通过光吸收层及聚热层(4)内泡沫铜中相互连通的孔排出;

步骤3、采用收集装置收集蒸汽,得到冷凝淡水。

7. 根据权利要求6所述基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化方法,其特征在於:步骤1中光吸收面积为表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜的尺寸,水蒸发面积为吸水层(1)的尺寸。

8. 一种如权利要求3所述基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构的淡化方法,其特征在於,包括以下步骤:

步骤1、将表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜用作光吸收层及聚热层(4),当光吸收面积大于水蒸发面积时,蒸发区域周边产生的热量集中到光吸收层及聚热层(4)中心的蒸发区域;表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜的制备方式为:首先将泡沫铜表面氧化成黑色CuO,然后用GeNPs溶胶粘覆在黑色CuO表面,最后用三氯硅烷处理经过表面氧化和溶

胶粘覆后的泡沫铜,使表面疏水;

步骤2、光吸收层及聚热层(4)吸收太阳光热量后,将热量传递到吸水层(1)产生蒸汽,蒸汽通过光吸收层及聚热层(4)内泡沫铜中相互连通的孔排出;

步骤3、蒸汽到达覆盖装置(5)后冷凝形成冷凝淡水,部分冷凝淡水通过收集装置收集,剩余冷凝淡水沿覆盖装置(5)的倾斜方向回流至水体(2)。

9.根据权利要求8所述基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构的淡化方法,其特征在于:步骤3中覆盖装置(5)的倾斜角度为 10° 。

一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构与 方法

技术领域

[0001] 本发明属于海水淡化领域,尤其涉及一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构与方法。

背景技术

[0002] 水对于地球所有生物的生长和繁殖至关重要,特别是包括人类在内的绝大多数哺乳动物只能在淡水中生存,而地球上淡水资源仅占全部水资源的3%不到。由于气候变化和人口增长,人类对淡水的需求和压力持续上升。虽然将海水或污水转化为淡水的成本通常很昂贵,但可以解决许多干旱地区的缺水问题。传统的反渗透技术通常要求密集型能源并且需要对海水或污水进行预处理,而太阳能蒸馏是一种低成本,环境友好且可大规模进行的淡水生产方式。

[0003] 典型的太阳能蒸馏过程与太阳能驱动地球上自然水循环的方式类似,是通过利用太阳能加热一个封闭系统内的海水并收集冷凝水。对于传统的太阳能蒸馏器,容器中的块状全部块状水通过吸收太阳光而被加热,这不可避免地导致了大量的热损失。而对于界面太阳光蒸发,光热效应局限于水与空气的界面,蒸发层与下面的块状水保持绝热,这种设计在实现高速率、高转换效率的蒸发上有着巨大的潜力。一般来说,高效的界面太阳能蒸发器具有一些重要的结构特征,包括宽谱高效的光吸收材料、可以供水蒸气逃逸的孔隙、通过毛细作用力的水传输通道,以及低导热率的绝热层,用来防止热量散失到下部的块状水体中并能够使吸收层漂浮在水面。

[0004] 根据光热转换机理,光热材料可以被分为多种以实现界面太阳蒸发。例如,等离子纳米粒子与多孔模板相结合,如沉积在无尘纸上和氧化铝支架上的Au纳米颗粒薄膜,沉积在硅藻土上的Ag纳米颗粒和自组装成三维多孔膜的Al纳米颗粒;由于等离子体表面激元共振,其显示出了显著的光热转化的效率,但较高的成本阻碍了它们的广泛应用。而对于碳基材料,如炭黑,片状石墨,功能化石墨烯和碳纳米管复合材料已显示出良好的宽带光吸收能力,同时成本低廉且耐用。此外,各种具有独特光学性质的无机纳米材料,例如 Cu_{2-x}S 纳米线, Ti_2O_3 纳米颗粒,黑 TiO_2 纳米笼, MoO_{3-x} 量子点和 Fe_3O_4 磁性微球,均在界面太阳能蒸发应用领域表现出的独特优势。

[0005] 虽然太阳能作为绿色能源,具有清洁、取之不尽用之不竭的特点,但与其他能源相比,它的一个主要问题是能量密度较低。因此,在太阳能蒸汽产生的过程中,常常使用光学集中系统来增强太阳通量以便在相对较短的时间内产生更多的蒸汽。典型的光学集中系统包括抛物面槽式集光器、定日镜场集光器、线性菲涅耳反射器和抛物面碟式集光器。虽然太阳通量可以增加十倍甚至数千倍,但光学集中系统成本通常相当昂贵。最近,一种经济有效的聚热方法被提出,太阳能产生的热量可以通过铜片集中到蒸发槽中,当热辐射损失、热对流损失和热传导损失被极大抑制时,在没有光学集中系统条件下,蒸发槽中可以产生 100°C 的蒸汽。然而,在该设计中,蒸发面积相对较小,这限制了其在高速率蒸汽产生的实际应用。

[0006] 海水淡化的主要副产品是浓海水,如果将浓海水直接排放到海中,会对海洋生态系统产生不利影响,此外,浓海水中含有大量的矿物资源,例如氯化物,钠,镁和硫等,直接排放会造成浪费。传统上,盐可以通过盐田法从卤水中提取,但是该方法受天气的影响很大,并且需要占用大量土地资源,发展受到制约。现今,通常用电渗析法从海水中分离盐。然而用电渗析法从海水中分离盐的工艺具有很高的能源需求,浓海水通常需要进行预处理,并且以上这两种方法都不环保。

[0007] 相关参考文献为:

[0008] (1) Vörösmarty,C. J.;Green,P.;Salisbury,J.;Lammers,R.B.Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth.Science 2000,289,284-288.

[0009] (2)Elimelech,M.;Phillip,W.A.The Future of Seawater Desalination: Energy,Technology, and the Environment.Science 2011,333,712-717.

[0010] (3)Malaeb,L.;Ayoub,G.M.Reverse Osmosis Technology for Water Treatment:State of the Art Review.Desalination 2011,267,1-8.

[0011] (4)Lewis,N.S.Research Opportunities to Advance Solar Energy Utilization.Science 2016, 351,aad1920.

[0012] (5)Tiwari,G.N.;Sahota,L.Review on the Energy and Economic Efficiencies of Passive and Active Solar Distillation Systems.Desalination 2017,401,151-179.

[0013] (6)Tao,P.;Ni,G.;Song,C.;Shang,W.;Wu,J.;Zhu,J.;Chen,G.;Deng,T.Solar-Driven Interfacial Evaporation.Nat.Energy 2018,3,1031-1041.

[0014] (7)Pang,Y.;Zhang,J.;Ma,R.;Qu,Z.;Lee,E.;Luo,T.Solar-Thermal Water Evaporation:A Review.ACS Energy Lett.2020,5,437-456.

[0015] (8)Chen,C.;Kuang,Y.;Hu,L.Challenges and Opportunities for Solar Evaporation.Joule 2019,3,683-718.

[0016] (9)Liu,Y.;Yu,S.;Feng,R.;Bernard,A.;Liu,Y.;Zhang,Y.;Duan,H.;Shang,W.;Tao,P.; Song,C.;Deng,T.A Bioinspired,Reusable,Paper-Based System for High-Performance Large-Scale Evaporation.Adv.Mater.2015,27,2768-2774.

[0017] (10)Zhou,L.;Tan,Y.;Ji,D.;Zhu,B.;Zhang,P.;Xu,J.;Gan,Q.;Yu,Z.;Zhu,J. Self-Assembly of Highly Efficient,Broadband Plasmonic Absorbers for Solar Steam Generation. Sci.Adv.2016,2,e1501227.

[0018] (11)Fang,J.;Liu,Q.;Zhang,W.;Gu,J.;Su,Y.;Su,H.;Guo,C.;Zhang,D.Ag/Diatomite for Highly Efficient Solar Vapor Generation under One-Sun Irradiation.J.Mater.Chem.A 2017,5, 17817-17821.

[0019] (12)Zhou,L.;Tan,Y.;Wang,J.;Xu,W.;Yuan,Y.;Cai,W.;Zhu,S.;Zhu,J.3D Self-Assembly of Aluminum Nanoparticles for Plasmon-Enhanced Solar Desalination.Nat.Photonics 2016,10, 393-398.

[0020] (13)Liu,Z.;Song,H.;Ji,D.;Li,C.;Cheney,A.;Liu,Y.;Zhang,N.;Zeng,X.;Chen,B.;Gao, J.;Li,Y.;Liu,X.;Aga,D.;Jiang,S.;Yu,Z.;Gan,Q.Extremely Cost-

Effective and Efficient Solar Vapor Generation under Nonconcentrated Illumination Using Thermally Isolated Black Paper. *Global Challenges* 2017,1, 1600003.

[0021] (14) Ghasemi, H.; Ni, G.; Marconnet, A.M.; Loomis, J.; Yerci, S.; Miljkovic, N.; Chen, G. Solar Steam Generation by Heat Localization. *Nat. Commun.* 2014,5,4449.

[0022] (15) Yang, J.; Pang, Y.; Huang, W.; Shaw, S.K.; Schiffbauer, J.; Pillers, M.A.; Mu, X.; Luo, S.; Zhang, T.; Huang, Y.; Li, G.; Ptasinska, S.; Lieberman, M.; Luo, T. Functionalized Graphene Enables Highly Efficient Solar Thermal Steam Generation. *ACS Nano* 2017,11,5510-5518.

[0023] (16) Yang, Y.; Zhao, R.; Zhang, T.; Zhao, K.; Xiao, P.; Ma, Y.; Ajayan, P.M.; Shi, G.; Chen, Y. Graphene-Based Standalone Solar Energy Converter for Water Desalination and Purification. *ACS Nano* 2018,12,829-835.

[0024] (17) Li, Y.; Gao, T.; Yang, Z.; Chen, C.; Luo, W.; Song, J.; Hitz, E.; Jia, C.; Zhou, Y.; Liu, B.; Yang, B.; Hu, L. 3D-Printed, All-in-One Evaporator for High-Efficiency Solar Steam Generation under 1 Sun Illumination. *Adv. Mater.* 2017,29,1700981.

[0025] (18) Li, N.; Yin, D.; Xu, L.; Zhao, H.; Liu, Z.; Du, Y. High-Quality Ultralong Copper Sulphide Nanowires for Promising Applications in High Efficiency Solar Water Evaporation. *Mater. Chem. Front.* 2019,3,394-398.

[0026] (19) Wang, J.; Li, Y.; Deng, L.; Wei, N.; Weng, Y.; Dong, S.; Qi, D.; Qiu, J.; Chen, X.; Wu, T. High-Performance Photothermal Conversion of Narrow-Bandgap Ti2O3 Nanoparticles. *Adv. Mater.* 2017,29,1603730.

[0027] (20) Zhu, G.; Xu, J.; Zhao, W.; Huang, F. Constructing Black Titania with Unique Nanocage Structure for Solar Desalination. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016,8,31716-31721.

[0028] (21) Ding, D.; Huang, W.; Song, C.; Yan, M.; Guo, C.; Liu, S. Non-Stoichiometric MoO_{3-x} Quantum Dots as a Light-Harvesting Material for Interfacial Water Evaporation. *Chem. Commun.* 2017,53,6744-6747.

[0029] (22) Chen, R.; Wu, Z.; Zhang, T.; Yu, T.; Ye, M. Magnetically Recyclable Self-Assembled Thin Films for Highly Efficient Water Evaporation by Interfacial Solar Heating. *RSC Adv.* 2017,7, 19849-19855.

[0030] (23) Wang, L.; Yuan, Z.; Zhao, Y.; Guo, Z. Review on Development of Small Point-Focusing Solar Concentrators. *J. Therm. Sci.* 2019,28,929-947.

[0031] (24) Barlev, D.; Vidu, R.; Stroeve, P. Innovation in Concentrated Solar Power. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2011,95,2703-2725.

[0032] (25) Shanks, K.; Senthilarasu, S.; Mallick, T.K. Optics for Concentrating Photovoltaics: Trends, Limits and Opportunities for Materials and Design. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016,60, 394-407.

[0033] (26) Ni, G.; Li, G.; Boriskina, S.V.; Li, H.; Yang, W.; Zhang, T.; Chen, G. Steam Generation under One Sun Enabled by a Floating Structure with Thermal

Concentration.Nat.Energy 2016,1, 1-7.

[0034] (27) Heck, N.; Petersen, K.L.; Potts, D.C.; Haddad, B.; Paytan, A. Predictors of Coastal Stakeholders' Knowledge about Seawater Desalination Impacts on Marine Ecosystems. *Sci. Total Environ.* 2018, 639, 785-792.

[0035] (28) Reig, M.; Casas, S.; Aladjem, C.; Valderrama, C.; Gibert, O.; Valero, F.; Centeno, C.M.; Larrotcha, E.; Cortina, J.L. Concentration of NaCl from Seawater Reverse Osmosis Brines for the Chlor-Alkali Industry by Electrodialysis. *Desalination* 2014, 342, 107-117.

[0036] (29) Ye, Z.; Srivastava, P.K.; Xu, Y.; Wang, W.; Jing, L.; Chen, S.-L.; Tu, C.-C. Surface-Functionalized Silicon Nanoparticles as Contrast Agents for Photoacoustic Microscopy Imaging. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, 2, 7577-7584.

[0037] (30) Han, S.; Chen, G.; Shou, C.; Peng, H.; Jin, S.; Tu, C.-C. Visibly Transparent Solar Windows Based on Colloidal Silicon Quantum Dots and Front-Facing Silicon Photovoltaic Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 43771-43777.

[0038] (31) Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. Extinction Coefficient of Gold Nanoparticles with Different Sizes and Different Capping Ligands. *Colloids Surf., B* 2007, 58, 3-7.

[0039] (32) Broqvist, P.; Alkauskas, A.; Pasquarello, A. Defect Levels of Dangling Bonds in Silicon and Germanium through Hybrid Functionals. *Phys. Rev., B* 2008, 78, 075203.

[0040] (33) Xu, N.; Li, J.; Wang, Y.; Fang, C.; Li, X.; Wang, Y.; Zhou, L.; Zhu, B.; Wu, Z.; Zhu, S.; Zhu, J. A Water Lily-Inspired Hierarchical Design for Stable and Efficient Solar Evaporation of High-Salinity Brine. *Sci. Adv.* 2019, 5, eaaw7013.

[0041] (34) Zhu, M.; Li, Y.; Chen, F.; Zhu, X.; Dai, J.; Li, Y.; Yang, Z.; Yan, X.; Song, J.; Wang, Y.; Hitz, E.; Luo, W.; Lu, M.; Yang, B.; Hu, L. Plasmonic Wood for High-Efficiency Solar Steam Generation. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1701028.

[0042] (35) Ni, G.; Zandavi, S.H.; Javid, S.M.; Boriskina, S.V.; Cooper, T.A.; Chen, G. A Salt-Rejecting Floating Solar Still for Low-Cost Desalination. *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 1510-1519.

发明内容

[0043] 本发明的目的是克服现有技术中的不足,提供一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构与方法。

[0044] 一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构,包括:吸水层、隔热层、光吸收层及聚热层;其中吸水层两端均穿过隔热层后浸没在水体中,光吸收层及聚热层位于隔热层上方,吸水层中部位于隔热层和光吸收层及聚热层之间;隔热层充满储水装置,隔绝水体和空气,起到绝热作用;光吸收层及聚热层为表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜。

[0045] 作为优选,吸水层中部下方紧贴隔热层,吸水层中部上方紧贴光吸收层及聚热层;

吸水层为滤纸或吸水性较好的布类材料；隔热层为聚苯乙烯泡沫。

[0046] 一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构，包括：吸水层、隔热层、光吸收层及聚热层和覆盖装置；其中吸水层两端均穿过隔热层后浸没在水体中，光吸收层及聚热层位于隔热层上方，吸水层中部位于隔热层和光吸收层及聚热层之间；隔热层位于水体表面，起到绝热作用，隔热层的表面积小于水体的表面积，露出部分水体；储水装置顶部设有覆盖装置，覆盖装置完全遮盖储水装置；光吸收层及聚热层为表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜。

[0047] 作为优选，吸水层中部下方紧贴隔热层，吸水层中部上方紧贴光吸收层及聚热层；吸水层为滤纸或吸水性较好的布类材料；隔热层为聚苯乙烯泡沫；覆盖装置为玻璃片或PMMA盖子。

[0048] 作为优选，覆盖装置呈倾斜角度放置。

[0049] 一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构的淡化方法，包括以下步骤：

[0050] 步骤1、将表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜用作光吸收层及聚热层，当光吸收面积大于水蒸发面积时，蒸发区域周边产生的热量集中到光吸收层及聚热层中心的蒸发区域；表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜的制备方式为：首先将泡沫铜表面氧化成黑色CuO，然后用GeNPs（锗纳米粒子）溶胶粘覆在黑色CuO表面以增强红外吸收，最后用三氯（1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基）硅烷处理经过表面氧化和溶胶粘覆后的泡沫铜，使表面疏水；

[0051] 步骤2、光吸收层及聚热层吸收太阳光热量后，将热量传递到吸水层产生蒸汽，蒸汽通过光吸收层及聚热层内泡沫铜中相互连通的孔排出；

[0052] 步骤3、采用收集装置收集蒸汽，得到冷凝淡水。

[0053] 作为优选，步骤1中光吸收面积为表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜的尺寸，水蒸发面积为吸水层的尺寸。

[0054] 一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构的淡化方法，包括以下步骤：

[0055] 步骤1、将表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜用作光吸收层及聚热层，当光吸收面积大于水蒸发面积时，蒸发区域周边产生的热量集中到光吸收层及聚热层中心的蒸发区域；表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜的制备方式为：首先将泡沫铜表面氧化成黑色CuO，然后用GeNPs（锗纳米粒子）溶胶粘覆在黑色CuO表面以增强红外吸收，最后用三氯（1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基）硅烷处理经过表面氧化和溶胶粘覆后的泡沫铜，使表面疏水；

[0056] 步骤2、光吸收层及聚热层吸收太阳光热量后，将热量传递到吸水层产生蒸汽，蒸汽通过光吸收层及聚热层内泡沫铜中相互连通的孔排出；

[0057] 步骤3、蒸汽到达覆盖装置后冷凝形成冷凝淡水，部分冷凝淡水通过收集装置收集，剩余冷凝淡水沿覆盖装置的倾斜方向回流至水体。

[0058] 作为优选，步骤3中覆盖装置的倾斜角度为 10°

[0059] 本发明的有益效果是：本发明采用基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构，实现了具有高蒸发速率和相对较大蒸发面积的界面太阳能蒸发；采用表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜用作光吸收层及聚热层，可以吸收超过95%的AM1.5G太阳光谱；可以大大提高CF的蒸发温度并因此提高蒸发速率。

附图说明

[0060] 图1 (A) 为基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构横截面示意图;图1 (B) 为容器顶部盖有玻璃片的基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构横截面示意图;

[0061] 图2 (A) 为正方形的泡沫铜,图2 (B) 为圆形的泡沫铜,图2 (C) 为在圆形的泡沫铜的顶部装有PMMA盖子的太阳能蒸发装置示意图;

[0062] 图3 (A) 为不同放大倍率下的锗纳米粒子 (GeNPs) 的透射电子显微镜 (TEM) 图像;图3 (B) 为分散在四氢呋喃 (THF) 溶剂中的锗纳米粒子 (GeNPs) 的动态光散射 (DLS) 粒径分布图;图3 (C) 为锗纳米粒子 (GeNPs) 粉末的X射线粉末衍射 (XRD) 图谱;图3 (D) 为锗纳米粒子 (GeNPs) 粉末的傅立叶变换红外 (FTIR) 显微镜光谱图;图3 (E) 为在在四氢呋喃中粘覆锗纳米粒子悬浮液的摩尔消光系数光谱 (深色曲线) 和干燥粘覆锗纳米粒子粉末的吸收光谱 (浅色曲线), 插图为室温下粘覆锗纳米粒子在四氢呋喃溶剂中的状态图;

[0063] 图4 (A) 至图4 (I) 分别为清洁的 (水浴超声后)、NaOH/K₂S₂O₈氧化后、GeNPs浸涂和TCPFOS处理后的孔径为267- μ m、195- μ m和51- μ m的泡沫铜的扫描电子显微镜 (SEM) 图像;图4 (J) 和图4 (K) 分别是NaOH/K₂S₂O₈氧化后、GeNPs浸涂和TCPFOS处理后的泡沫铜的高倍扫描电子显微镜图像;图4 (L) 至图4 (N) 分别为清洁的、NaOH/K₂S₂O₈氧化后的、GeNPs 浸涂和TCPFOS处理后的孔径为267- μ m的泡沫铜的能量色散X射线分析结果示意图;

[0064] 图5 (A) 至图5 (C) 分别为清洁后、NaOH/K₂S₂O₈氧化后、GeNPs和TCPFOS处理后孔径分别为267- μ m、195- μ m和51- μ m的泡沫铜的吸收光谱图;图5 (D) 至图5 (F) 分别为清洁后、NaOH/K₂S₂O₈氧化后、GeNPs和TCPFOS处理后孔径分别为267- μ m、195- μ m和51- μ m的泡沫铜在室内光线下的图片;

[0065] 图6 (A) 至图6 (I) 分别为孔径267 μ m、孔径195 μ m、孔径51 μ m的表面疏水且附着有GeNPs的氧化泡沫铜在黑暗环境和太阳光照射下的水蒸发质量随时间的变化图;图6 (A) 至图6 (C) 中氧化泡沫铜为2厘米 \times 2厘米的正方形,图6 (D) 至图6 (F) 中氧化泡沫铜为直径为6厘米的圆形,图6 (G) 至图6 (I) 中氧化泡沫铜为直径6厘米的圆形并且容器上方盖有PMMA盖,滤纸尺寸固定为2cm \times 2cm;图6 (A) 至图6 (I) 中的插图为太阳蒸汽产生装置的红外热像图,图中的数字为中心温度;图6 (J) 至图6 (L) 分别为根据图6 (A) 至图6 (I) 中的质量变化曲线计算得出的不同条件下的蒸发速率曲线和光蒸汽转换效率曲线;

[0066] 图7 (A) 为直径6cm、孔径为195 μ m的表面疏水且附着有GeNPs的氧化CF作为吸收层和聚热层的水蒸发质量变化曲线,分别对应不同尺寸的滤纸 (即吸水层),包括1cm \times 1cm、2cm \times 2cm、3cm \times 3cm和4cm \times 4cm;图7 (A) 中的插图为根据水蒸发质量变化曲线计算所得的水蒸发速率随时间的变化曲线;图7 (B) 为5小时内图7 (A) 对应的水平均蒸发速率和干盐累积速率,图7 (B) 中的插图显示了干盐累积速率和水平均蒸发速率之间的比率;图7 (C) 为在蒸发过程中每一小时图7 (A) 中CF的状态图;图7 (D) 为在蒸发过程的第二个小时图7 (A) 中CF的红外热像图;

[0067] 图8 (A) 为使用氧化CF作为光吸收层和聚热层,在太阳光照射下初始浓度为10wt%、5wt%和1wt%的NaCl溶液随时间变化图;图8 (B) 为盐提取过程前后CF的状态图;

[0068] 图9为利用10-UD-ol使GeNPs表面钝化的流程图;

[0069] 图10为不同浓度的GeNPs分散在四氢呋喃中所得的悬浮液的吸收光谱;

- [0070] 图11为孔径为267 μm 的氧化CF的拉曼光谱图；
- [0071] 图12为孔径267 μm 的CF在氧化后、GeNPs浸涂及TCPFOS疏水处理后的FTIR反射光谱图；
- [0072] 图13 (A)、图13 (B)、图13 (C) 分别为孔径267 μm 、孔径195 μm 和孔径51 μm 的表面疏水且附着有GeNPs的氧化CF的接触角示意图；
- [0073] 图14 (A) 至图14 (I) 分别为孔径267 μm 、孔径195 μm 和孔径51 μm 的CF分别在清洁后、NaOH/K₂S₂O₈氧化后、GeNPs浸涂和TCPFOS处理后的透射光谱(T)，反射光谱(R)和吸收光谱(A)的示意图； $T+R+A=1$ ；
- [0074] 图15 (A) 至图15 (C) 分别为计算得到的孔径267 μm 、孔径195 μm 和孔径51 μm 的CF对应的太阳光谱的吸收曲线；
- [0075] 图16为孔径195 μm 、大小为2cm \times 2cm正方形的亲水性CF在黑暗环境下、一个太阳辐照下的水蒸发质量随时间变化曲线图；图16中的插图太阳蒸发装置的红外热像图，中心为亲水CF的中心温度；
- [0076] 图17 (A) 至图17 (C) 分别为根据图8 (A) 中的三个曲线拟合得出的实验值 $M_s(t)$ 对应的拟合方程曲线图；
- [0077] 图18为Ge晶片的XRD图。
- [0078] 附图标记说明：
- [0079] 吸水层1、水体2、隔热层3、光吸收层及聚热层4、覆盖装置5、储水装置6。

具体实施方式

[0080] 下面结合实施例对本发明做进一步描述。下述实施例的说明只是用于帮助理解本发明。应当指出，对于本技术领域的普通人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以对本发明进行若干修饰，这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0081] 实施例1：

[0082] 一种基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构的淡化方法，包括以下步骤：

[0083] 步骤1、将表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜用作光吸收层及聚热层4，当光吸收面积大于水蒸发面积时，蒸发区域周边产生的热量集中到光吸收层及聚热层4中心的蒸发区域；表面疏水且附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜的制备方式为：首先将泡沫铜表面氧化成黑色CuO，然后用GeNPs（锗纳米粒子）溶胶粘覆在黑色CuO表面以增强红外吸收，最后用三氯（1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基）硅烷处理经过表面氧化和溶胶粘覆后的泡沫铜，使表面疏水；

[0084] 步骤2、光吸收层及聚热层4吸收太阳光热量后，将热量传递到吸水层1产生蒸汽，蒸汽通过光吸收层及聚热层4内泡沫铜中相互连通的孔排出；

[0085] 步骤3、采用收集装置收集蒸汽，得到冷凝淡水。

[0086] 所述基于疏水氧化泡沫铜的聚热式太阳能海水淡化结构包括：吸水层1、隔热层3、光吸收层及聚热层4；其中吸水层1两端均穿过隔热层3后浸没在水体2中，光吸收层及聚热层4位于隔热层3上方，吸水层1中部位于隔热层3和光吸收层及聚热层4之间；隔热层3充满储水装置6，隔绝水体2和空气，起到绝热作用；光吸收层及聚热层4为表面疏水且附有GeNPs

涂层的氧化泡沫铜,吸水层1中部下方紧贴隔热层3,吸水层1中部上方紧贴光吸收层及聚热层4;吸水层1为滤纸或吸水性较好的布类材料;隔热层3为聚苯乙烯泡沫。

[0087] 实施例2:

[0088] 在实施例1的基础上,首先利用聚热方法实现了具有高蒸发速率和相对较大蒸发面积的界面太阳能蒸发,在该方法中,表面疏水的附着有锗纳米颗粒(GeNPs)的氧化铜泡沫(CF)被用作光吸收层和聚热层(如图1(A)所示)。首先将CF表面氧化成黑色CuO,然后用GeNPs溶胶粘覆以增强红外吸收,最后用三氯(1H,1H,2H,2H-全氟辛基)硅烷处理使表面疏水,所制备的这一光热材料可以吸收超过95%的AM1.5G太阳光谱,所产生的热量传递到下方吸水的滤纸以产生蒸汽(大型阳能蒸馏中可采用吸水性较好的布类材料),蒸汽通过泡沫铜相互连通的孔排出。滤纸的两端浸没在块状水中,通过毛细作用力连续吸收水并运输水。聚苯乙烯泡沫位于疏水的CF和亲水的滤纸下方,起到绝热作用。此外,由于泡沫铜的高导热性和表面疏水特性,当光吸收面积(即CF尺寸)大于水蒸发面积(即滤纸尺寸)时,蒸发区域周边产生的热量可以集中到中心的蒸发区域。通过这种方法可以大大提高CF的蒸发温度并因此提高蒸发速率。

[0089] 接着,进行了使用如图1(A)所示的类似的装置对NaCl溶液进行聚热条件下的盐提取实验(图1(B)),与图1(A)不同之处在于容器上盖有玻璃片,且玻璃片倾斜了约 10° 以利于冷凝水回流到溶液中。由于聚热结构下产生的高速率蒸发,以及CF的疏水表面,干的盐结晶随着盐水蒸发留在CF表面上。此外,由于冷凝水回流,总水量不变,盐溶液的盐度逐渐降低实现淡化。与传统的盐田法和现今的电渗析法相比,本实施例中展示的盐提取方法是利用太阳能驱动,可以很容易地从盐溶液中提取干盐,且无需蒸发全部水体。

[0090] 图1(A)中聚热式界面太阳能蒸汽产生装置的横截面示意图,其中表面疏水的附有GeNPs涂层的氧化泡沫铜作为光吸收层和聚热层,疏水的泡沫铜与亲水的滤纸之间形成一层薄水,聚苯乙烯泡沫作为隔热层,可将疏水的泡沫铜、亲水滤纸与下方的块状水隔绝开;图1(B)中容器上盖有玻璃片,玻璃片略微倾斜约 10° 以利于冷凝水回流到盐溶液中。

[0091] 实验结果:

[0092] 一、GeNPs的合成与表征

[0093] GeNPs的合成是基于之前开发的高能球磨法并进行了一些修改(如图9所示):

[0094] 首先,在研磨罐中加入异丙醇和氧化锗珠,再将样品锗晶片放入,进行长时间高能球磨(10-UD-o1钝化GeNP的合成:24小时。工业上研磨时间为2-200小时)后得到GeNPs。然后,用稀释的HF处理GeNPs(用大约5%的HF处理GeNP)以去除表面氧化物生成Ge-H键,接着在无氧环境中与十一烯醇(10-UD-o1)进行热诱导氢化硅烷化反应。经过10-UD-o1钝化处理的GeNPs保存在四氢呋喃(THF)溶剂中形成均匀稳定的悬浮液,用于后续实验。步骤(A)通过高能球磨将Ge单晶片粉碎成GeNPs。步骤(B)至步骤(C)用稀释的HF处理GeNPs,以去除其表面氧化物并生成Ge-H端,然后在无氧环境中热诱导与10-UD-o1进行氢化硅烷化反应,其中氯铂酸作为催化剂。接着将经过10-UD-o1钝化的GeNPs用大量THF洗涤以除去过量的反应物,然后将其均匀分散在THF中,以进行后续实验。

[0095] 其中10-UD-o1钝化GeNPs的合成:将n型晶向为(111)的Ge晶片(约0.6g)放入装有约80g氧化锗珠和25mL异丙醇的氧化锗研磨罐中。在高能球磨机(MITR QM-QX0.4L)中,首先经4小时球磨将Ge晶片粉碎成粗粉,该过程使用直径10毫米的氧化锗珠,随后进行20小时

球磨将Ge晶片粉碎成纳米颗粒 (GeNPs), 该过程使用3毫米氧化锆珠。然后, 用大约5%的HF处理GeNPs, 以去除表面氧化物并产生Ge-H键, 再将GeNPs与少量的氯铂酸混合, 分散在脱氧的十一烯醇 (10-UD-ol) 中, 同时加热至130°C进行热诱导的氢化硅烷化反应, 超过20小时后, 通过重复的离心沉淀和超声, 用大量的四氢呋喃 (THF) 洗涤10-UD-ol钝化的 GeNPs以除去过量的反应物, 最后将其分散在THF溶剂中以进行后续实验。所得的GeNPs悬浮液 (在THF中浓度为8mg mL⁻¹) 在数月内可保持均匀、稳定。

[0096] 从透射电子显微镜 (TEM) 图像 (见图3 (A)) 和动态光散射 (DLS) 粒径分布图 (见图3 (B)) 可以看出, GeNPs样貌呈不规则片状, 粒径主要分布在100~400nm。此外, X射线粉末衍射 (XRD) 图 (见图3 (C)) 显示GeNPs是多晶的, 而原材料锆晶片是单晶的 (图18)。这种结晶度的转变可能是由于高能球磨引起的表面应变。在Ti₂O₃纳米颗粒和Si纳米颗粒中也发现了类似的现象。

[0097] 傅立叶变换红外 (FTIR) 显微镜光谱图 (图3 (D)) 表征了GeNPs的表面化学特征, 其中Ge-O-Ge基团的吸收峰出现在746cm⁻¹, 这类似于在Si纳米颗粒和Si量子点中发现的 Si-O-Si伸缩振动 (1100cm⁻¹) Ge-C摇摆振动模 (848cm⁻¹), CH₂弯曲振动模 (1450cm⁻¹) 和CH₂伸缩振动模 (2860cm⁻¹, 2930cm⁻¹) 证实了GeNPs上有10-UD-ol连接后的表面钝化。图3 (D) 从左到右突出显示的波数分别对应于CH₂不对称伸缩 (2930cm⁻¹), CH₂对称伸缩 (2860cm⁻¹), CH₂弯曲 (1450cm⁻¹), Ge-C摇摆 (848cm⁻¹) 和Ge-O-Ge对称伸缩 (746cm⁻¹);

[0098] 根据不同浓度的GeNPs悬浮液的吸收光谱 (图10) 可以计算出摩尔消光系数光谱 (图3 (E) 中的深色曲线):

[0099] 根据朗伯比尔定律 (Lambert-Beer law), $A = \epsilon bC$, 其中A为吸光度, ϵ 为摩尔消光系数, b为光程长度, 单位为cm, C为溶液中的纳米粒子浓度。此实验中, b为1cm, 即为使用的比色皿的宽度。C通过该公式计算: $C = \frac{\rho_s}{V_N \rho_N N_A}$, 其中 ρ_s 是溶液密度 (g/L), V_N 是一个纳米粒子的体积 (cm³), 此处我们将锆纳米粒子视为粒径为140nm的球体, ρ_N 是锆密度 (5.35 g/cm³), N_A 是阿伏伽德罗常数 (6×10^{23})。根据不同浓度的GeNP悬浮液的在某个特定波长下的吸光度, 可以通过线性回归拟合获得斜率, 斜率即为摩尔消光系数。

[0100] 在溶剂THF中, GeNPs具有较高的摩尔消光系数, 在可见光范围内的消光系数大于 $5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 在近红外 (NIR) 范围内的消光系数大于 $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。相比之下, 直径34nm的柠檬酸盐封端的等离子激元材料金纳米粒子在表面等离子共振波长 (506nm) 处的摩尔消光系数等于 $6.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。此外, 在本实施例中GeNPs涂覆在CF表面上进行了烘干, 烘干温度为50°C, 烘干所用2小时, 工业上烘干所用时间为2~20小时。干燥的GeNPs粉末的光吸收能力需要被表征, 图3 (E) 中的浅色曲线是干燥的GeNPs粉末的吸收光谱, 与摩尔消光系数谱具有相似的趋势。特别地, 图谱显示出一个波长大于锆带隙 (0.67eV, 1.85 μm) 的吸收峰, 这是由于表面或悬挂键在带隙内的缺陷引起的。

[0101] 二、表面疏水且附着有GeNPs的氧化CFs的制备与表征

[0102] 在本实施例中, 使用三种不同结构特征的CF, 每种CF具有不同的厚度 (mm) 和孔隙密度 (PPI, 单位英寸长度上的平均孔数), 包括厚度为5mm、95-PPI (平均孔径=267 μm) 的CF, 厚度为2mm、130-PPI (平均孔径=195 μm) 的CF, 厚度为1mm、500-PPI (平均孔径=51 μm) 的CF。并且, 孔径为267 μm , 195 μm 和51 μm 的CF的密度分别等于0.415、0.320和3.276g cm⁻³, 分别

对应于95%，96%和63%的孔隙率。表面疏水且附着有GeNPs的氧化CF的简要制备过程如下：首先将CF依次在丙酮，异丙醇和1M HCl中进行水浴超声来清洁表面，超声每步5分钟，工业上超声时长为5~50分钟，然后将清洁的CF置于2.5M NaOH和0.1M $K_2S_2O_8$ 混合的溶液中氧化使CF表面形成黑色CuO；实验时间为0.5~4小时，工业上时长为0.5~40小时。接着，将氧化的CF浸没在GeNPs的THF悬浮液（浓度为 8mg mL^{-1} ）中片刻，取出后CF的表面浸涂有10-UD-01钝化的GeNPs。最后，用三氯（1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基）硅烷（TCPFOS）处理GeNPs包覆的氧化CF使得其表面疏水：将附着有GeNPs的氧化CF浸入2.8wt%的三氯（1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基）硅烷（TCPFOS）中1小时（溶剂为己烷），该过程在充有氮气的套箱中进行以防止TCPFOS与水分反应。在TCPFOS处理之后，将CF用己烷彻底冲洗，并放在手套箱中晾干。最后，将疏水的有GeNPs涂层的氧化CFs储存在50℃的烤箱中。TCPFOS可以通过三氯硅烷与10-UD-01的羟基末端之间的偶联而连接到CuO表面包覆的GeNPs上。

[0103] 其中氧化CF的制备过程为：本实施例使用了三种不同结构的CF，95-PPI（平均孔径=267 μm ），孔隙率=95%，厚度=5mm的CF、130-PPI（平均孔径=195 μm ），孔隙率=96%，厚度=2mm的CF、500-PPI（平均孔径=51 μm ），孔隙率=63%和厚度=1mm的CF。首先，依次将CF在丙酮，异丙醇和1M HCl中水浴超声清洗，每个步骤持续5分钟。随后，将清洁过的CF浸没在2.5M NaOH和0.1M $K_2S_2O_8$ 的混合液中30分钟以上，直到整个CF表面变为黑色，在此期间，NaOH/ $K_2S_2O_8$ 溶液从无色逐渐变为深蓝色。氧化后，将CF分别用去离子水和乙醇彻底漂洗，然后用氮气吹干，并将氧化的CF储存在50℃的烤箱中。

[0104] 其中表面疏水且粘覆GeNPs的氧化CF的制备：将氧化的CF浸没在GeNPs悬浮液（在THF中浓度为 8mg mL^{-1} ）中，随后取出放在50℃的烘箱中干燥。然后将附着有GeNPs的氧化CF浸入2.8wt%的三氯（1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基）硅烷（TCPFOS）中1小时（溶剂为己烷），该过程在充有氮气的套箱中进行以防止TCPFOS与水分反应。在TCPFOS处理之后，将CF用己烷彻底冲洗，并放在手套箱中晾干。最后，将疏水的有GeNPs涂层的氧化CF储存在50℃的烤箱中。

[0105] 从扫描电子显微镜（SEM）图像和能量色散X射线（EDX）分析来看，干净的CF具有高纯度的铜且微观表面光滑，但51 μm 孔径的干净的CF具有相对明显的颗粒结构（图4（A）至图4（C）和图4（L））。在经NaOH/ $K_2S_2O_8$ 氧化后，氧元素的浓度增加（图4（M）），且CF微观表面变为高度多孔结构，亚微米级密堆积的花瓣状结构覆盖了整个CF表面（图4（M）至图4（F）和图4（J））。氧化CF的拉曼光谱（图11）进一步证实了表面多孔的结构是由CuO组成。在GeNPs浸涂和TCPFOS处理之后，F, Ge和C元素的浓度增加（图4（N）），而CF表面粗糙度略有下降（图4（G）至图4（I））。在高放大倍率下，沉积在CuO多孔表面顶部的GeNPs片状簇团清晰可见（图4（K））。

[0106] 与氧化CF相比，GeNPs浸涂和TCPFOS处理后的CF显示出额外的FTIR吸收峰，包括 CH_2 伸缩振动（2860和2930 cm^{-1} ）和 CF_2 伸缩振动（1150和1200 cm^{-1} ），它们分别属于10-UD-01的烃链和TCPFOS的全氟烷基链（图12）。此外，通过TCPFOS的全氟烷基链的修饰，CF表面变得高度疏水，孔径为267 μm ，195 μm 和51 μm 的CF的接触角分别高达130°，117°和116°（图13），水滴几乎不能打湿其表面（SI Video S1A）。相反，只经过NaOH/ $K_2S_2O_8$ 氧化的CF表面亲水，水滴会被其表面迅速吸收（SI Video S1B）。

[0107] 不同结构特征和表面特征的CF的吸收光谱如图5所示，其中吸收率=1-透射率-反射率。透射和反射光谱如图14所示，通过附有积分球的紫外可见近红外分光光度计测量所

得。清洁后的CF的吸收波段主在600nm以下(图5(A)至图5(C)中的深色曲线),且洁净的CF在室温下也呈现黄褐色(图5(D)至图5(F)的左图)。在经NaOH/K₂S₂O₈氧化后,CF表面形成了多孔的CuO,三种结构特征的氧化CF在200nm至800nm范围内的吸收率均超过95%,在NIR范围内的吸收率超过85%(图5(A)至图5(C)中的颜色最浅的曲线),并且吸收曲线在这两个区域之间呈阶梯状过渡,该阶梯状曲线与洁净的CF吸收曲线中阶梯状曲线相对应。由于氧化的CF在可见光范围内几乎完全吸收,因此在室内光线下呈炭黑色(图5(D)至图5(C)中间的图)。并且,参考文献中也观察到了其他氧化的CF相似光谱特征。氧化的CF在 GeNPs浸涂和TCPFOS处理之后,CF的颜色在室内光线下会略微变灰(图5(D)至图5(F)中的右图),其可见光范围内的吸收光谱几乎保持不变(图5(A)至图5(C)中的颜色较浅的曲线),而NIR范围内的光吸收能力进一步提高,这在孔径195μm的CF吸收光谱上表现最明显。无论孔径,厚度和孔隙度如何,经计算表面疏水且附着有GeNPs的氧化CF的AM1.5G 太阳光谱的吸收率均能达到95%以上(图15)。

[0108] 表征:TEM图像由仪器JEOL JEM-2100测得。DLS粒度分布图通过Malvern Panalytical Zetasizer Nano S获得。XRD图谱通过Bruker D8 ADVANCE获得。FTIR显微镜光谱是通过Thermo Fisher Nicolet iN10 MX获得。拉曼光谱是通过Bruker Senterra R200-L获得。反射FTIR 光谱是通过带有积分球附件的Nicolet 6700获得。CF的吸收,反射和透射光谱通过Perkin Elmer Lamda 950获得。SEM图像和EDX分析通过FEI Nova Nanosem 450获得。接触角分析通过KRÜSSDSA100获得。对于太阳蒸汽产生和盐提取实验,使用北京中教金源太阳模拟器 CEL-S500,并使用北京中教金源光功率计CEL-FZ-A校准一个太阳辐照度。质量变化通过分析天平Sartorius BSA2245-CW记录。

[0109] 三、聚热式太阳能蒸发

[0110] 本实施例通过使用图1(A)所示的装置,表征了具有不同结构特征的表面疏水且附着有 GeNPs的氧化CF的在聚热结构下太阳能蒸汽的产生(图6)。在整个蒸发过程中,液态水尽管与CF直接接触,但仅停留在滤纸中,生成的蒸汽通过CF内部互连的孔排出。通过减去黑暗环境的蒸发来计算蒸发速率和光-蒸气转换效率:

[0111] 光-蒸气转换效率(η)通过 $\eta = \frac{RA_{\text{paper}}h_{\text{LV}}}{A_{\text{CF}}q_{\text{solar}}}$ 计算得出,其中R是减去无光照环境下的蒸发速率($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$), A_{paper} 是滤纸面积(m^2), h_{LV} 是汽化潜热(在40℃至70℃时为2406 to 2333 kJ kg^{-1}), A_{CF} 是吸光面积,即为CF的面积(m^2), q_{solar} 是一个太阳辐照度(1kW m^{-2})。

[0112] 当表面疏水且附着有GeNPs的氧化CF的尺寸和滤纸尺寸相同时,即2cm×2cm(图2(A)),在一个太阳光照射下,267μm,195-μm和51-μm孔径CF的蒸发速率和转换效率分别为等于0.97、1.09和0.98 $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 和65%,72%和65%(图6(A)至图6(C)和图6(J)至图6(L)中的图6(J)),蒸发温度都在46℃附近,其中195μm孔径CF的蒸发速率略高,这是因为其孔径较大且厚度较小,便于蒸汽的排出。相比之下,具有相同面积和孔径但仅经过NaOH/K₂S₂O₈氧化而未进行后续表面处理的亲水性CF显示出更高的蒸发速率1.35 $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 和更高的转化率89%,以及较低的表面温度(图16)。该结果表明,尽管CF的疏水表面特性可以实现聚热和盐分提取,但是亲水CF对水的传热效率比疏水CF的传热效率更高。

[0113] 当CF面积扩大为直径6cm的圆而下方滤纸的尺寸保持不变时(图2(B)),由于CF中心的蒸发区域在蒸发过程中吸热,在CF外围区域产生的热量可以不断集中到中心区域。实

验结果显示,中心的CF表面温度可以达到60°C以上,孔径为267 μm ,195 μm 和51 μm 的CF蒸发速率分别提高为2.78、2.30和2.79 $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (图6(D)至图6(F)和图6(J)至图6(L)中的ii)。与没有聚热条件相比(图6(A)至图6(C)),蒸发速率提高到2至3倍。但是,CF表面较高的温度也会导致更多的热损失,尤其是热对流和热辐射损失。其光-蒸汽转换效率下降到20%至30%之间的范围。值得注意的是,与另两种结构的CF相比,51- μm 孔径的CF具有更高导热系数(65.3 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$),也因此具有更强的聚热能力,其中心区域和周边区域的温度差仅为1°C。相反,孔径为195 μm 的CF由于热导率相对较低(8.1 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)、厚度较薄(导致较小的横截面)而无法有效地传递热量至水面,其中心区域和周边区域之间的温度差达10°C。

[0114] 为了减少热对流损失,将一块1毫米厚的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)平板架于CF的顶部,并与CF之间保持5mm的空隙,该平板的中心有一个2cm \times 2cm的孔,并且孔的位置与滤纸外轮廓对齐(图2(C))。在加有PMMA板后,孔径为267 μm ,195 μm ,51 μm 的CF的中心温度提高到69.3°C,64.8°C和74.3°C,蒸发速率进一步提高到2.96、2.63和3.19 $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$,同时,转换效率也提高到30%(图6(G)至图6(I)和图6(J)至图6(L)中的iii)。在前人设计的聚热太阳能蒸发器中,当蒸汽温度达80°C时,通过模拟计算的转换效率约为30%,在本实验中,51- μm 孔径CF加有PMMA板的情形可被比较,其转换效率等于29.1%,CF的中心区域温度应接近蒸汽温度,等于74.3°C。

[0115] 值得注意的是,如果将PMMA板直接放置在CF表面上而不留有空气间隙,则在蒸汽产生过程中会出现冷凝水附着在PMMA板内,特别是对于267 μm 孔径的CF。该现象表明,蒸汽不仅可以垂直排出,而且可以通过CF内部相互连通的孔水平传播,然后从CF的外围区域逸出。因此,保持适当的空气间隙十分重要,这样侧向气流可以带走PMMA板和CF之间的蒸汽,同时减轻了CF外围区域的垂直热对流损失。

[0116] 四、聚热条件下的盐提取实验

[0117] 基于表面疏水且附着有GeNPs的氧化CF作为吸收层和聚热层的上一节实验,本实施例设计了盐提取实验,首先表征了聚热结构与盐累积之间的关系(图7),然后利用获得的实验结果进一步探究不同盐度溶液的盐提取实验(图8)。

[0118] 首先,质量分数为3.5%的NaCl溶液用于实验。在通常的海水蒸发实验中,随着盐水蒸发,虽然盐会暂时沉积在蒸发器表面,但最终会扩散回到原有的块状水中以达到排盐的目的。然而,在实施例中,由于聚热效果,盐不能及时扩散回到块状水中而累积在滤纸上,随着盐的逐渐累积,会通过CF的孔隙渗入,最后变成CF表面的干盐。实验中,CF尺寸固定为6cm的圆,随着滤纸尺寸从4cm \times 4cm减小到1cm \times 1cm,水的平均蒸发速率从1.49 $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 增加到7.92 $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$,干盐累积速率从0.026 $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 增加到0.208 $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (图7(A)和图7(B)),而干盐累积速率与水的平均蒸发速率的比率也从1.72wt%增加到2.63wt%(图7(B)中的插图)。实验初始的NaCl浓度为3.5wt%,假设蒸发过程中如果没有盐从滤纸扩散回到块状溶液中,则干盐累积速率与水的平均蒸发速率的比率的理论最大值为3.5/(100-3.5)=3.63 wt%。

[0119] 传统的界面太阳能蒸发器表面累积的盐会阻挡光的吸收,并且盐垢会阻塞水通道,导致蒸发速率降低,与传统的界面太阳能蒸发器不同,本实施例产生的干盐不会使太阳能蒸汽产生效率降低,这是由于:(1)由于CF表面疏水的特性,整个CF在蒸发过程中完全保持干燥,所以干盐只出现在CF表面(SI Figure S6和SI Video S1A)。相反,湿盐(即高浓度的溶质)存在于滤纸上,它可以扩散回到块状水中。(2)干盐通常形成在CF的中心部分,不

影响CF 其余部分吸光能力,并且由于CF的高导热性,所产生的热量可以有效地转移到蒸发部位(图 6 (E))。(3) 尽管干盐可能会阻塞蒸汽在滤纸上方的排出通道,但蒸汽仍然可以水平穿过CF 内部相互连接的孔隙,并从其他地方逸出。

[0120] 实验表明,当干盐在CF表面上生长时,蒸发速率保持相对稳定甚至增加(图7 (A) 中的插图)。在相对较高的累积速率下,快速累积的湿盐会在聚苯乙烯泡沫与滤纸之间横向扩展,同时向上堆叠,从而导致有效蒸发面积大于滤纸尺寸。因此,在蒸发过程中,当滤纸尺寸较小时(尤其是1cm×1cm),蒸发速率会逐渐增加(图7 (A) 中的蓝色和绿色曲线)。另外,干盐最开始形成于滤纸的边缘区域,该区域蒸发速率相对较高,其对应的CF温度也相对较高(图7 (C) 和图7 (D)),该现象在滤纸尺寸为4cm×4cm时表现最明显,CF上的干盐与滤纸的周边相对应。当使用1cm×1cm和2cm×2cm的滤纸时,干盐在蒸发过程的第二个小时开始形成,当使用4cm×4cm滤纸时,在第四个小时观察到干盐的形成。所观察的结果与经称量计算得到的干盐积累速率随滤纸尺寸的变化(图7 (B) 中的深色曲线)一致。

[0121] 通过利用如上所述的干盐形成的不可逆过程,我们通过使用图1 (B) 中所示的装置进行了盐提取实验,实验结果如图8所示。如图1 (B),玻璃片覆盖在容器顶部,蒸汽被限制在一个封闭的系统中,玻璃片倾斜约10°以便冷凝水回流到溶液中。在太阳能模拟器的照射下,干盐在CF表面形成并累积,由于总水量保持恒定,溶液的盐度逐渐降低。实验中,使用孔径为195μm、直径为6cm的表面疏水且附着有GeNPs的氧化CF作为光吸收层和聚热层,吸水层滤纸的尺寸固定为2cm×2cm,在连续7.5小时的一个太阳光照射下,NaCl溶液(70g) 盐度从初始的10wt%,5wt%和1wt%降为8.1wt%,4.3wt%和0.8wt%。此外,盐度随时间下降可以很好地与指数函数拟合(图17)。

[0122] 通过对比盐提取实验前后CF的质量,可以得到初始浓度分别为10wt%、5wt%和1wt%的 NaCl溶液所蒸发出的干盐质量分别为1.321、0.331和0.045g(图8 (B))。

[0123] 对于图1 (B) 所示的盐提取装置,假设盐从滤纸到下部溶液的扩散可忽略不计,并且粘附在玻璃片内表面的冷凝水与下方块状溶液相比可忽略不计,则 $M_s(t) = Ae^{-\frac{R}{m_w}t}$ 。在 $t=0$ 时,初始盐浓度等于10wt%,5wt%和1wt%时,A的理论值等于11.11(=10/90*100),5.26(=5/95*100)和1.01(=1/99*100),分别接近拟合方程中所示的A的值(实验值)。此外,基于指数型的拟合方程和实验中的 m_w ,初始盐浓度等于10wt%,5wt%和1wt%时,盐的质量分别为70*0.90、70*0.95和70*0.99g,R值(即蒸发率)经计算为1.70、1.40和2.01gh⁻¹,这与滤纸尺寸2cm×2cm、初始盐浓度等于3.5wt%时获得的水的平均蒸发率 $R=1.42gh^{-1}$ 相近(图7 (B) 中的蓝色曲线);用干盐质量除以总溶液质量(70g)(由于冷凝水回流,总水量在蒸发过程中保持恒定)几乎与图8 (A) 中用盐度计测量的降低的盐度相同,存在的细微偏差可归因于滤纸上积累了盐,这些溶质未计入干盐质量中。

[0124] 结论

[0125] 本实施例提出一种基于CF的新型吸光器和聚热器,用于太阳能蒸发和盐提取。在实验中,首先将CF表面氧化为黑色的CuO,然后用胶体GeNPs浸涂以增强红外吸收,最后用TCPFOS 处理以使其表面具有疏水性。GeNPs是通过高能球磨法合成,通过10-UD-o1进行表面钝化修饰,在THF中形成均匀的胶体悬浮液,GeNPs呈现不规则的薄片状的多晶结构,粒径主要分布在100nm至400nm。本项目中使用的不同厚度和孔径的表面疏水且附着有GeNPs的

氧化 CF 可以吸收 95% 以上的 AM1.5G 太阳辐照光谱, 所吸收的光被转化为热能, 加热下面的吸水滤纸, 从而产生蒸汽, 然后通过 CF 内部互连的孔排出。此外, CF 面积约为滤纸面积的 7 倍, 由于 CF 的疏水性和高导热性 (孔径为 $51\mu\text{m}$ 的 CF 的导热系数为 $65.3\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), CF 周边区域产生的热量可以集中到中心的蒸发的区域。当盖有 PMMA 板减轻热对流损失后, 在 1 个太阳照射下, $51\mu\text{m}$ 孔径 CF 的中心温度可以达到 74.3°C , 蒸发速率高达 $3.2\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$, 光-蒸汽转化效率为 29.1%, 与蒸汽温度约为 80°C 的前人所研究的聚热太阳能蒸发器效率相近。此外, 将盐溶液置于冷凝水再循环的密闭系统内蒸发时, 由于聚热结构带来的高蒸发速率和 CF 的疏水表面, 干燥的盐结晶可在 CF 表面形成并累积。由于总水量保持不变, 溶液逐渐实现淡化。当实验使用孔径为 $195\mu\text{m}$ 、直径为 6cm 的表面疏水且附着有 GeNPs 的氧化 CF 作为光吸收层和聚热层, 吸水层滤纸的尺寸固定为 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 时, 70g 的 NaCl 溶液在持续 7.5 小时的一个太阳辐照下, 溶液盐度从最初的 10wt% 降低至 8.1wt%, 并可以得到 1.321 克的干盐。与现今的电渗析法和传统的盐田法相比, 本实施例提出的盐提取法是由太阳能驱动, 并且可以很容易地从盐溶液中提取干盐而无需蒸发全部的水。

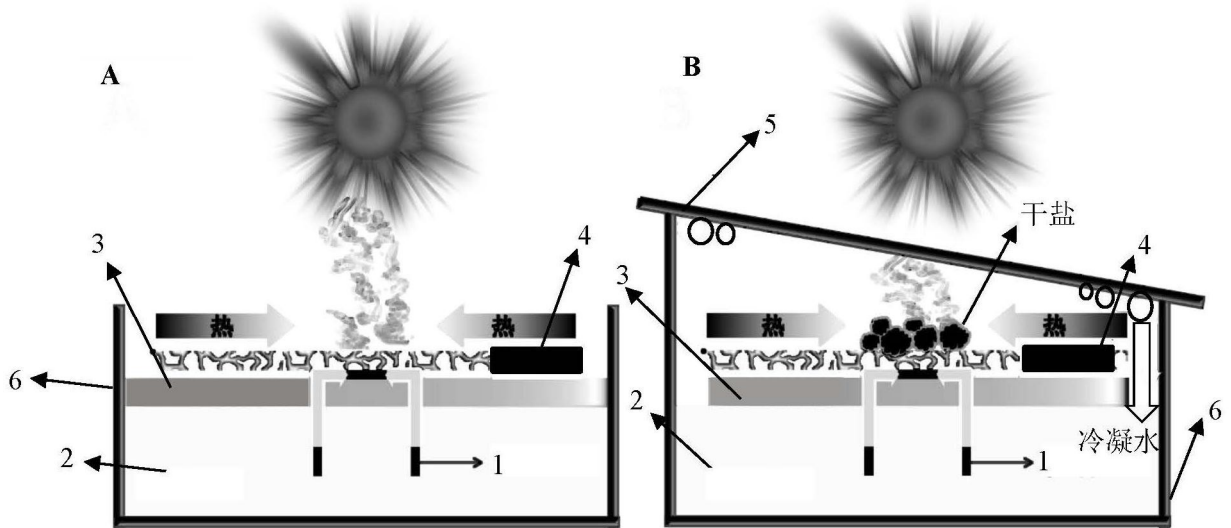


图1

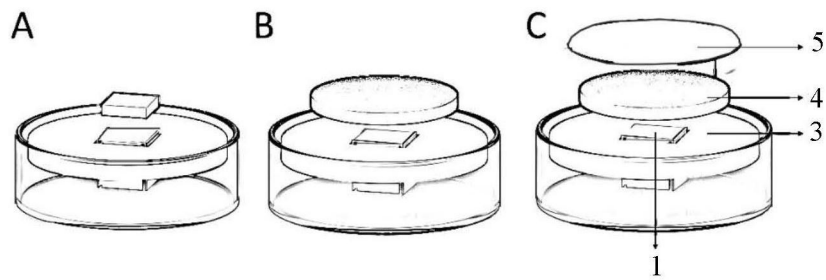


图2

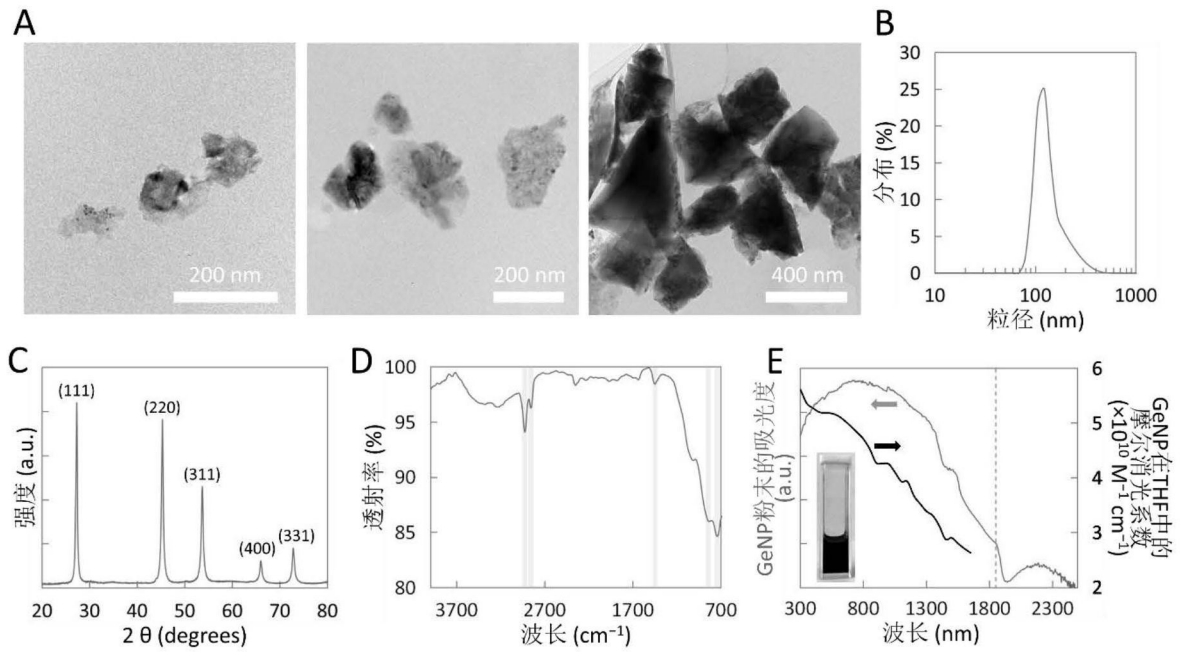


图3

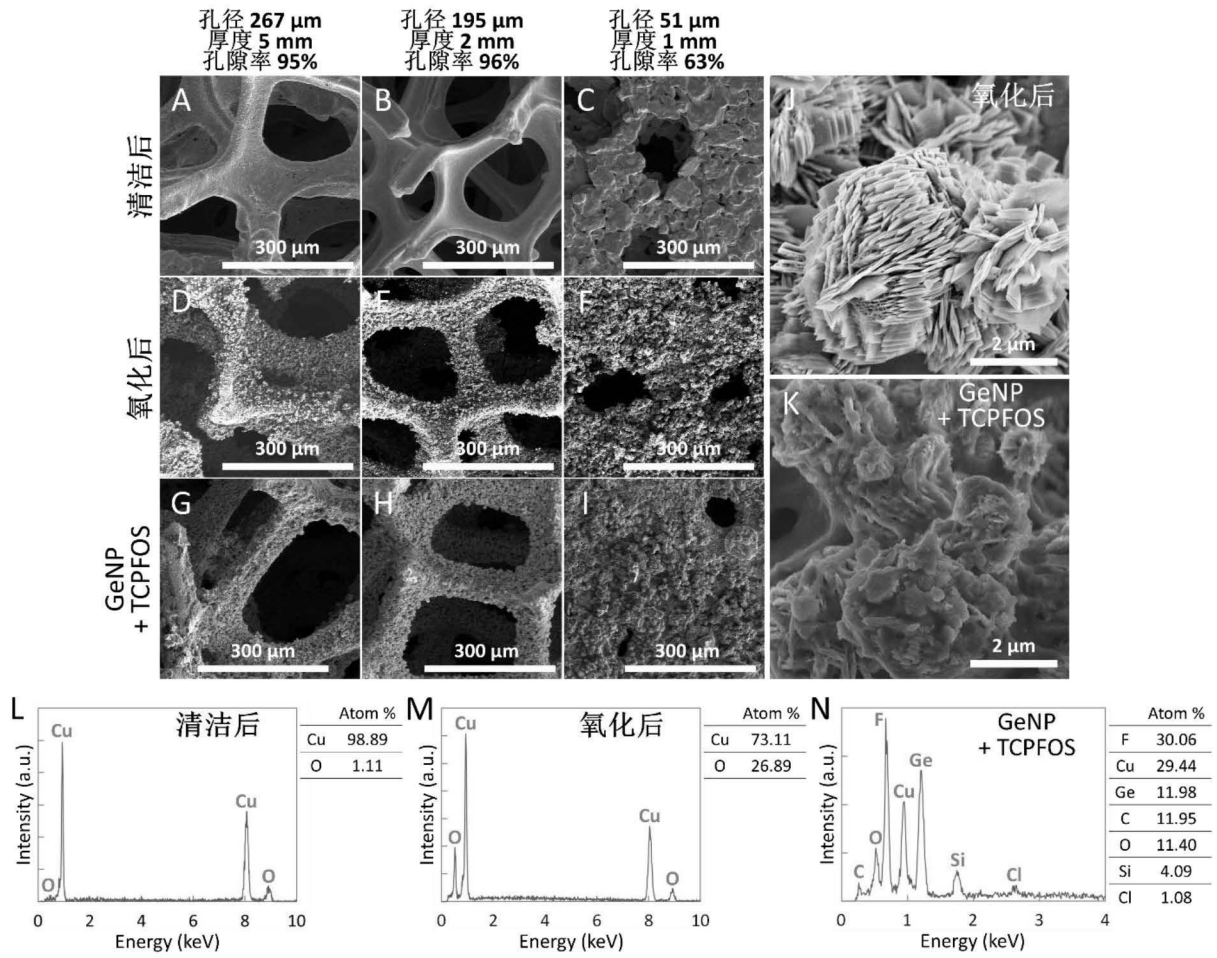


图4

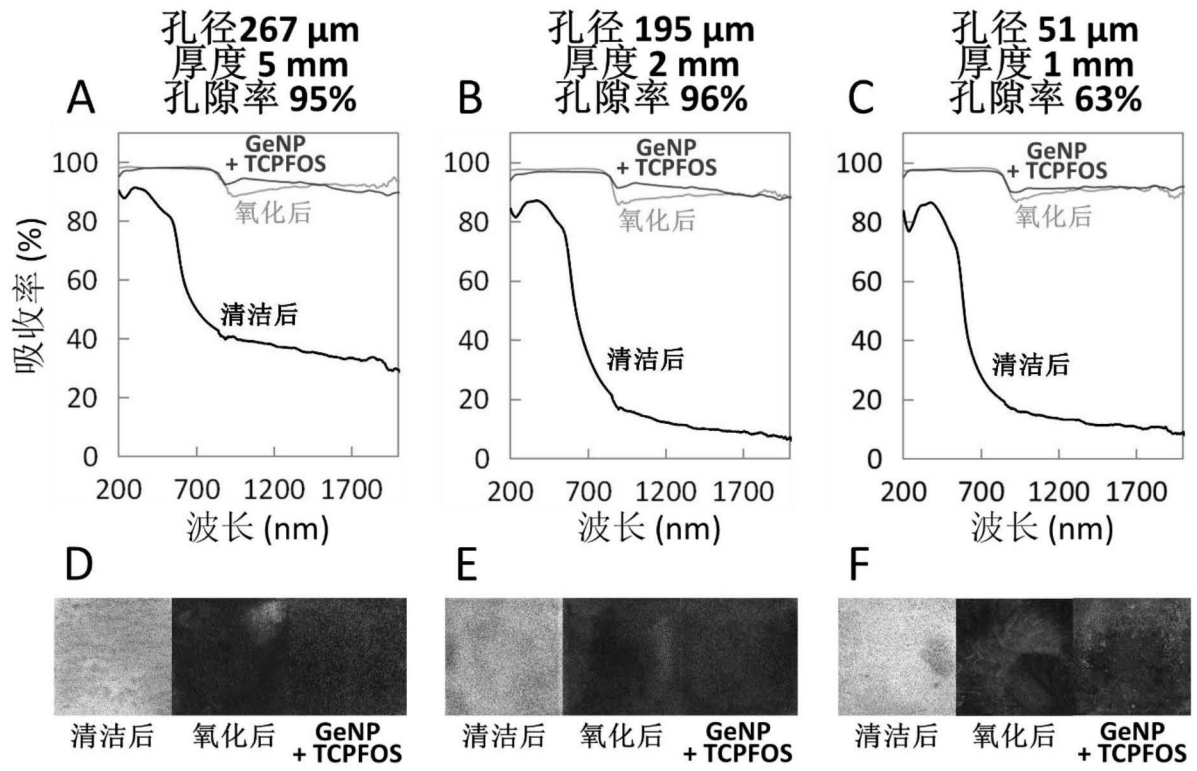


图5

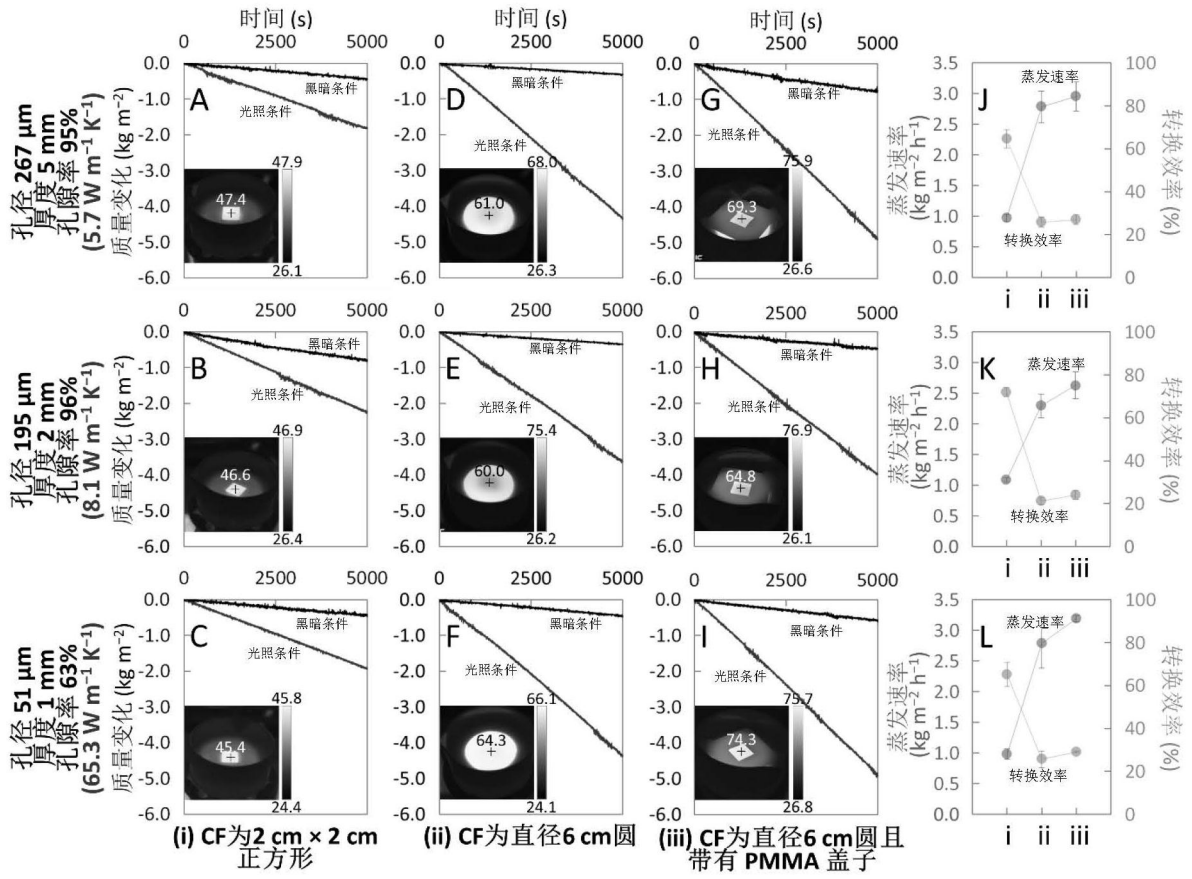


图6

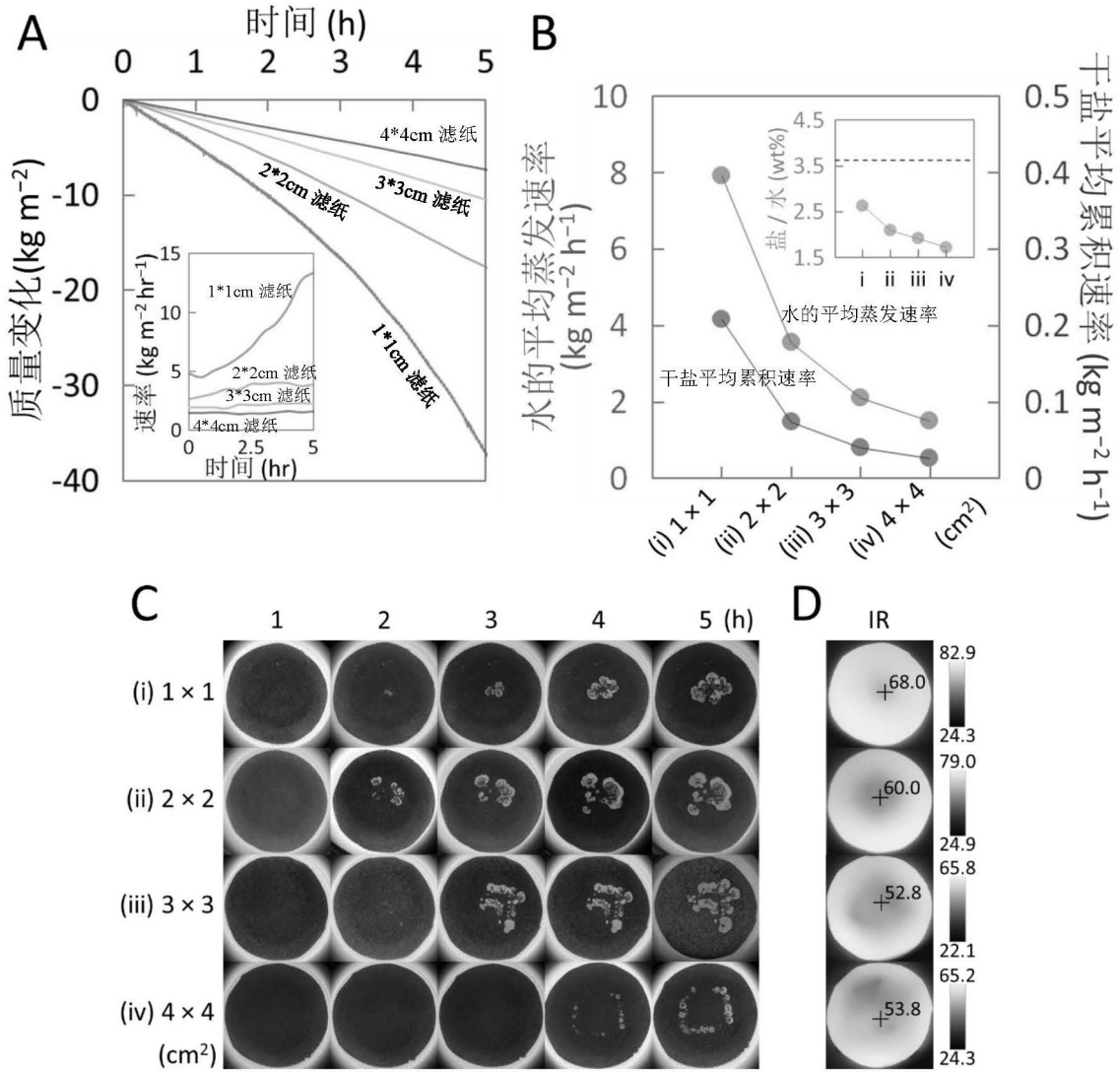


图7

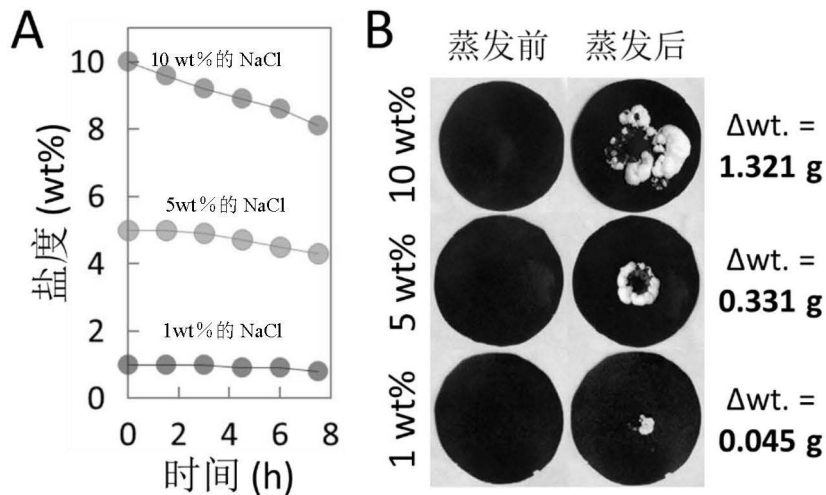


图8

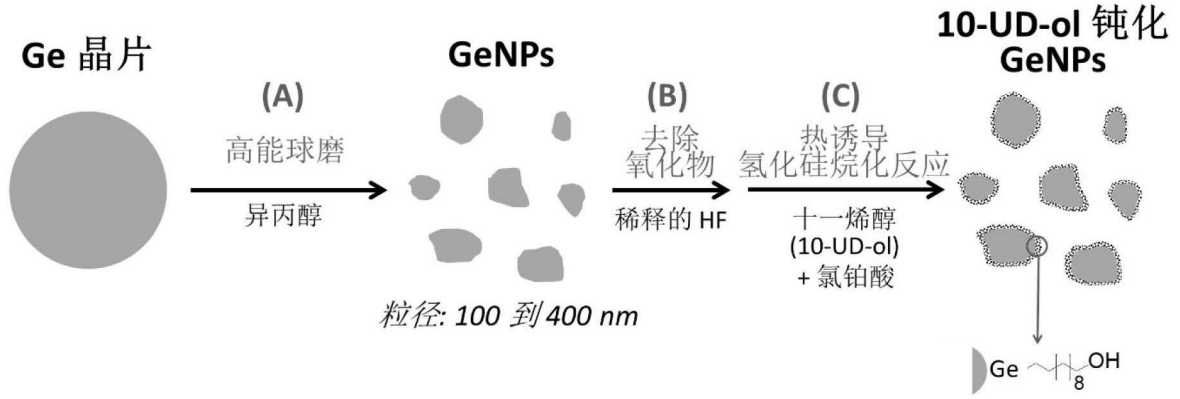


图9

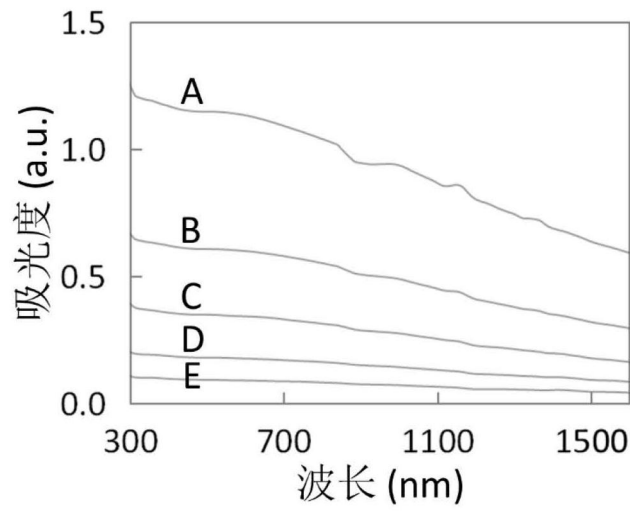


图10

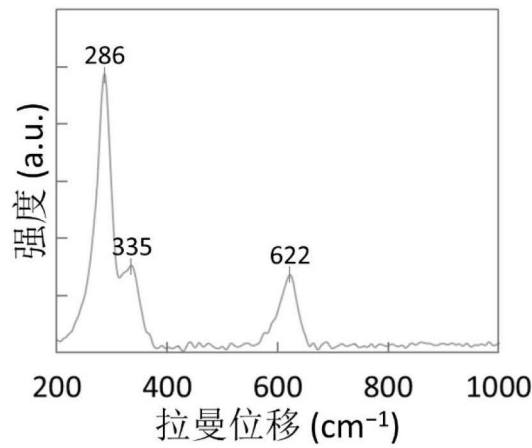


图11

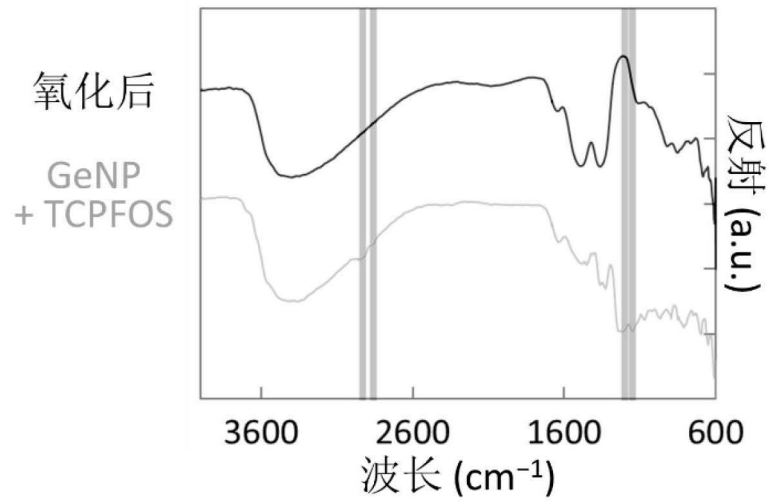


图12

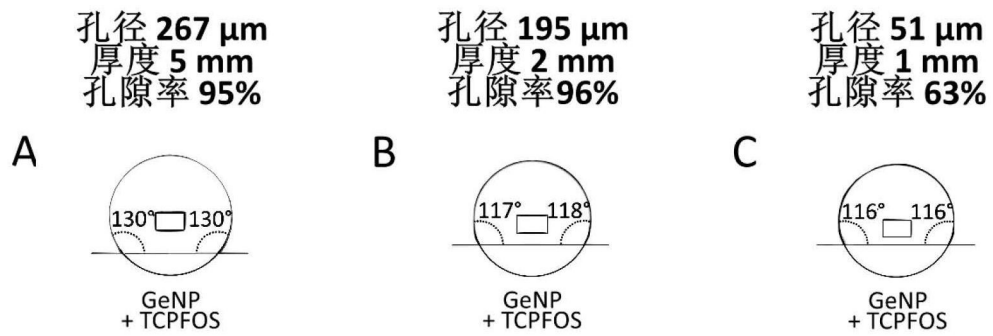


图13

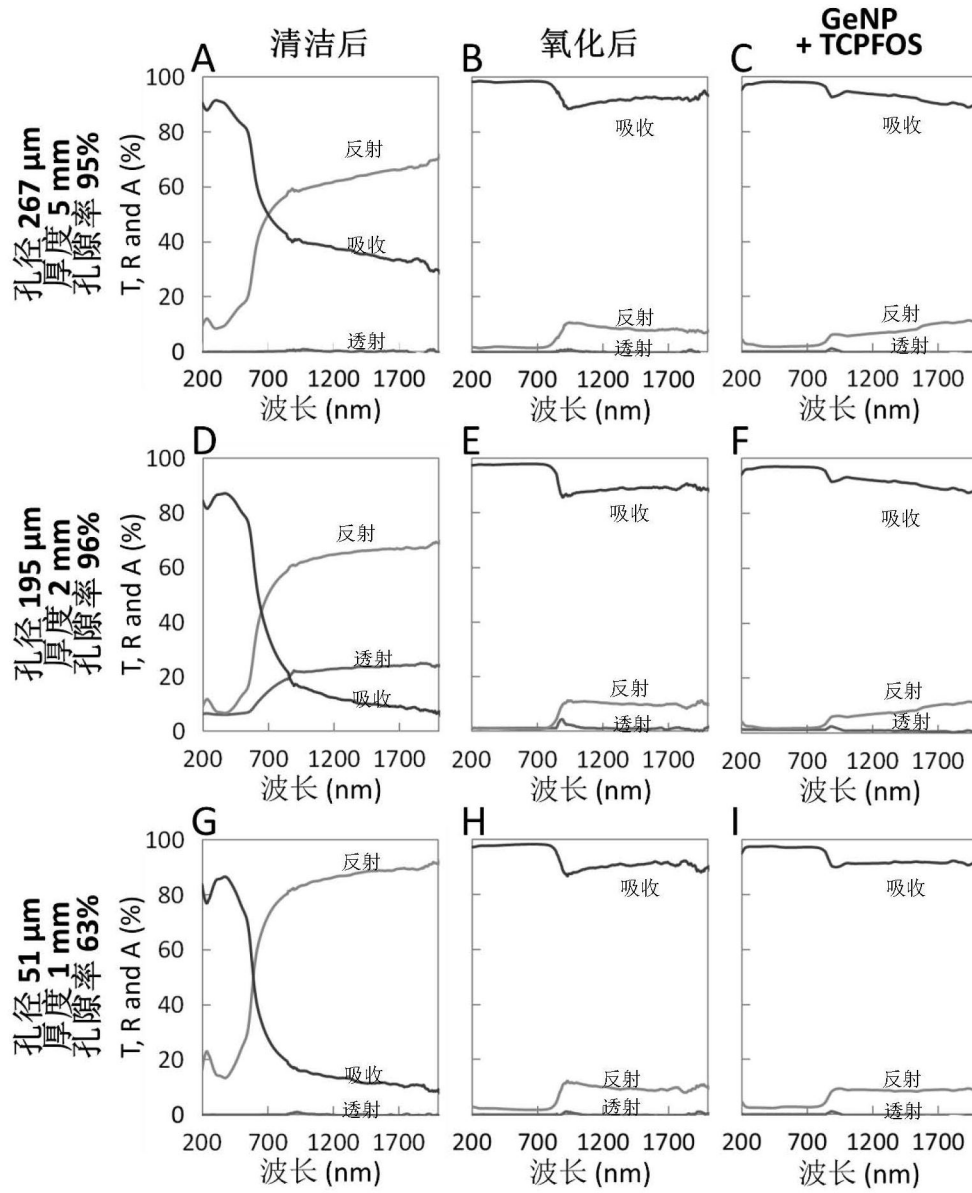


图14

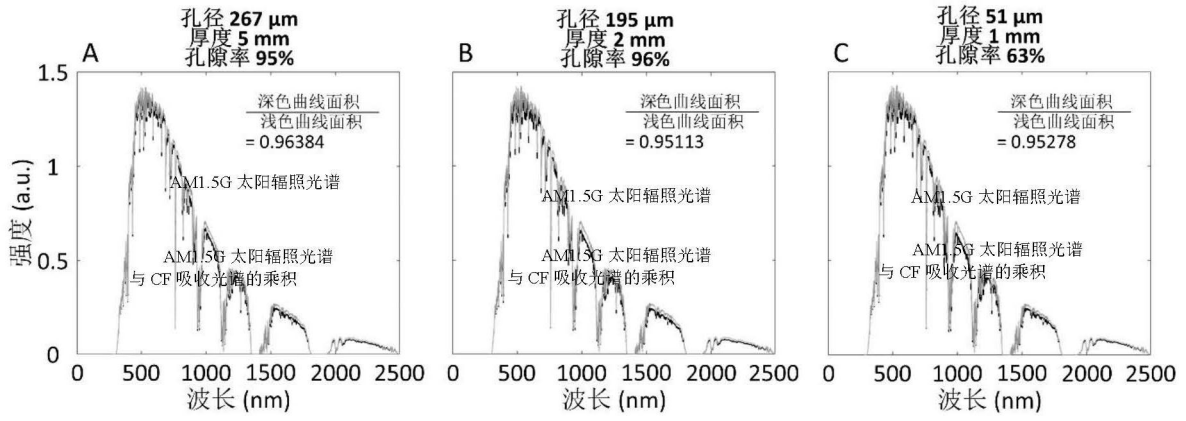


图15

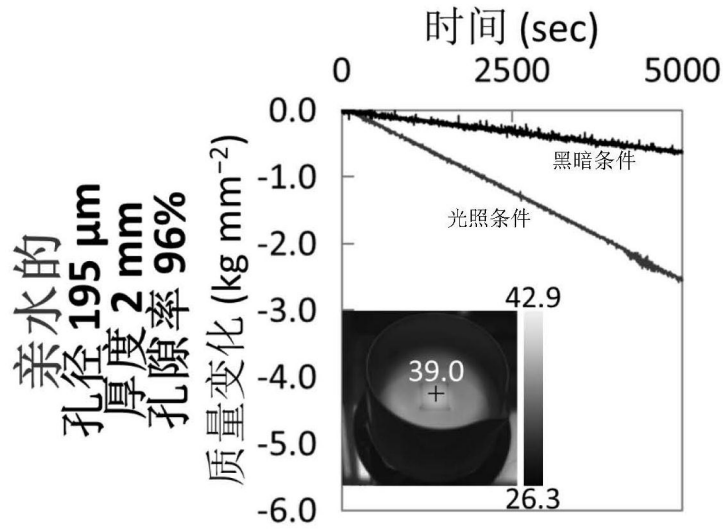


图16

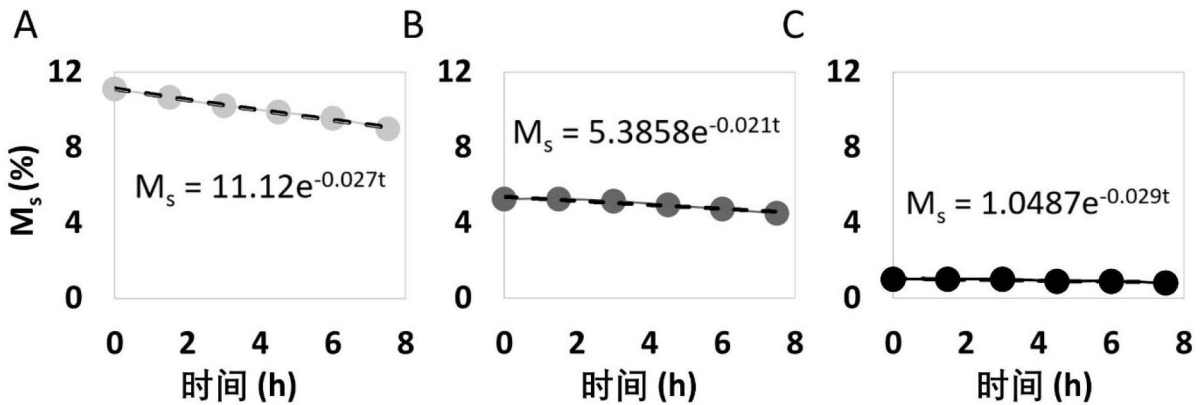


图17

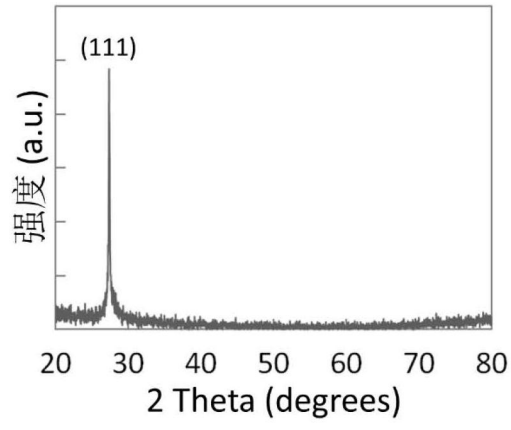


图18