

Ti₃C₂-MXene/CuS/PVDF 复合光热膜的制备及太阳能驱动界面水蒸发性能

姜艳丽¹, 徐云松², 王建康³, 李伟豪², 宋英², 汪新智², 姚忠平²

(1. 哈尔滨学院化学系, 哈尔滨 150086;

2. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 化工与化学学院, 哈尔滨 150001;

3. 长江师范学院材料科学与工程学院, 涪陵 408100)

摘要 采用化学刻蚀-溶剂热法合成了Ti₃C₂-MXene/CuS复合材料, 再通过真空抽滤将该复合材料负载到聚偏二氟乙烯(PVDF)膜上, 构筑了Ti₃C₂-MXene/CuS/PVDF复合光热膜, 并研究了其界面水蒸发性能. X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征结果显示, CuS纳米颗粒将Ti₃C₂-MXene包裹并填满片层间隙. 界面水蒸发性能测试结果表明, 在180 °C反应9 h所得材料的性能最佳, 在1 kW/m²光照强度下, 其界面水蒸发速率和蒸发效率分别为1.92 kg·m⁻²·h⁻¹和110.4%. 此外, 复合光热膜具有较好的海水脱盐效果及良好的循环稳定性. 紫外-可见漫反射光谱(DRS)与光热转换实验结果表明, Ti₃C₂-MXene与CuS的复合提高了其光吸收能力与光热转换效率, 二者的协同效应显著提升了材料的光热转换和界面水蒸发性能. 本工作可为低成本、高性能光热转换材料的开发提供借鉴.

关键词 界面水蒸发; 光热转换; Ti₃C₂-MXene; CuS

中图分类号 TB34; P747

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240469

Preparation of Ti₃C₂-MXene/CuS/PVDF Composite Photothermal Membrane and Its Solar-driven Interfacial Water Evaporation Performance

JIANG Yanli¹, XU Yunsong², WANG Jiankang³, LI Weihao², SONG Ying²,

WANG Xinzhi², YAO Zhongping^{2*}

(1. Department of Chemistry, Harbin University, Harbin 150086, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Water Environment, College of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China)

Abstract Ti₃C₂-MXene/CuS composite was synthesized by chemical etching and solvothermal method, and then Ti₃C₂-MXene/CuS/PVDF (polyvinylidene fluoride) composite photothermal film was obtained by vacuum filtration. Finally, its interfacial water evaporation performance was studied. X-ray diffraction and scanning electron microscopy characterization showed that CuS nanoparticles successfully coated Ti₃C₂-MXene and filled its lamellar gap. The re-

收稿日期: 2024-10-16. 网络首发日期: 2024-12-07.

联系人简介: 姚忠平, 男, 博士, 高级研究员, 主要从事表面工程和涂层技术及能源环境材料方面的研究.

E-mail: yaozhongping@hit.edu.cn

基金项目: 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放项目(批准号: HCK202407)、国家自然科学基金(批准号: 52276152)和重庆市自然科学基金(批准号: SCTB2023NSCQ-MSX0455)资助.

Supported by the Open Project of State Key Laboratory of Urban Water Resources and Water Environment, Harbin Institute of Technology, China (No.HCK202407), the National Natural Science Foundation of China(No.52276152) and the Natural Science Foundation of Chongqing, China(No. SCTB2023NSCQ-MSX0455).

sults of interfacial water evaporation revealed that the best performance was obtained at the reaction temperature of 180 °C and the reaction time of 9 h. The interfacial evaporation rate and evaporation efficiency were $1.92 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and 110.4%, respectively under light intensity of $1 \text{ kW}/\text{m}^2$. In addition, desalination effect and cycling stability in seawater desalination of the composite photothermal film is good. The results of UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and photothermal conversion performance showed that the combination of Ti_3C_2 -MXene and CuS improved the light absorption capacity and photothermal conversion efficiency. By exerting the synergistic effect between them, the photothermal conversion and interfacial evaporation properties of the materials were significantly improved. This work can provide reference for the development of low cost and high performance photothermal conversion materials.

Keywords Interfacial water evaporation; Photothermal conversion; Ti_3C_2 -MXene; CuS

随着城镇化、工业化进程的加快和全球人口的增多,对清洁水资源的需求在急剧增加^[1,2].然而,气候变暖及环境污染使水环境问题,如水资源紧缺和水污染等问题日益严峻,进而危及人类社会安全,制约可持续发展.为了解决淡水资源有限的问题,反渗透^[3,4]、蒸馏^[5,6]、多级闪蒸^[7,8]、电渗析^[9,10]等方法被用于海水淡化.然而,高能耗、高成本及设备复杂等问题使上述方法的广泛应用受到限制.基于此,开发低能耗且可持续获取淡水资源的技术成为各国学者关注的焦点问题.

太阳能驱动的界面水蒸发是新一代清洁水生产技术,其可通过太阳能蒸汽发生装置生产清洁水,是一种解决淡水资源短缺问题和能源危机的有效策略^[11-13].高效太阳能驱动界面水蒸发的关键在于开发高性能光热转换材料^[14,15].近年来, Ti_3C_2 MXene材料因其具有独特的二维层状纳米结构、高比表面积、良好的热稳定性、高导电性和表面基团可调等特点,在太阳能界面蒸发领域受到广泛关注^[16,17].研究发现, Ti_3C_2 MXene具有较高的光吸收率与较宽的太阳光吸收带宽,同时,其层间丰富的一OH, —F和—O等官能团赋予了材料表面亲水特性,从而形成了有效且充足的水传输通道,使其成为光热转换的潜在材料之一^[18,19].然而, MXenes材料的堆叠和结构不稳定等问题会降低光吸收与水输运效率,从而限制了其应用.

半导体铜基硫化物(Cu_{2-x}S)价格低廉、制备简单、光吸收能力较强,在光热治疗和界面蒸发领域引起了广泛关注.本课题组^[20]采用湿化学法在铜网上快速合成了具有优异蒸发性能的 Cu_7S_4 /铜网材料.该材料在 $0.25\sim 2.5 \mu\text{m}$ 波长范围内的太阳光吸收率高达95.7%,同时,材料良好的亲水性能有利于界面蒸发过程中的水输运,在 $1 \text{ kW}/\text{m}^2$ 光照强度下,材料的蒸发速率和蒸发效率分别达到 $1.41 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和88.1%.Chen等^[21]受到向日葵的启发,制备了基于分层聚丙烯腈硫化铜(PAN CuS)织物的向日蒸发器.其分层结构提高了材料表面积和光捕获效率.同时,暴露的S原子破坏了水/CuS界面的氢键,使分层PAN CuS织物的水蒸发焓显著降低.在用水润湿后,PAN CuS织物在 $200\sim 2500 \text{ nm}$ 范围内的太阳能吸收效率高达92.2%.将其用于海水淡化实验发现,其淡水产量为 $16.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.Wu等^[22]利用商业脱脂棉、琼脂糖和CuS卵黄壳纳米笼制备了一种新型高效柔性光热气凝胶.其中,琼脂糖是支撑光热CuS纳米笼的主要基质和结合材料,而脱脂棉的存在显著提高了气凝胶的机械强度.该光热气凝胶在太阳能蒸汽产生过程中表现出优异性能,在 $1 \text{ kW}/\text{m}^2$ 太阳光照射下,水蒸发速率为 $1.63 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,界面蒸发效率为94.9%.经15次蒸发测试,光热气凝胶的性能保持不变.尽管CuS在太阳能驱动界面水蒸发方面表现出潜在应用前景,但其性能仍有待提高. Ti_3C_2 MXene表面具有丰富的活性官能团,有利于与CuS形成有效的界面键合,将二者复合不仅可减缓MXene的层间堆叠和溶胀并提高稳定性,还可发挥复合材料的协同效应,从而提升光热转换效率和界面蒸发性能.

本文以多层 Ti_3C_2 -MXene为基体,硝酸铜为铜源,硫代乙酰胺为硫源,在多层 Ti_3C_2 -MXene表面及层间原位生长CuS纳米颗粒,制备出 Ti_3C_2 -MXene/CuS复合光热材料,随后将光热材料负载在亲水聚偏二氟乙烯(PVDF)膜上,构筑了 Ti_3C_2 -MXene/CuS/PVDF复合光热膜.研究了反应温度和反应时间对材料形貌、组成、太阳光吸收率和界面水蒸发性能的影响,并测试了复合光热膜的界面水蒸发和海水脱盐性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛碳化铝(Ti_3AlC_2 MAX), 纯度 92%, 吉林一一科技有限公司; 一水合硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司; 硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$), 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司; 乙二醇和无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氢氟酸(HF), 质量分数 $\geq 40\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚偏二氟乙烯(PVDF)亲水滤膜(孔径 0.22 μm , 直径 50 mm), 天津市津腾实验设备有限公司。

BSA124S 型电子天平, 德国赛多利斯科学仪器有限公司; PLS-SXE300 型氙灯稳流电源, 北京泊菲莱科技有限公司; HT-18 型红外热成像仪, 东莞市鑫泰仪器仪表有限公司; D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克科学仪器公司; Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜(SEM), 美国 FEI 公司; Lambda950 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR), 美国 Perkin Elmer 公司; iCAP 7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 美国 Thermo 公司。

1.2 实验过程

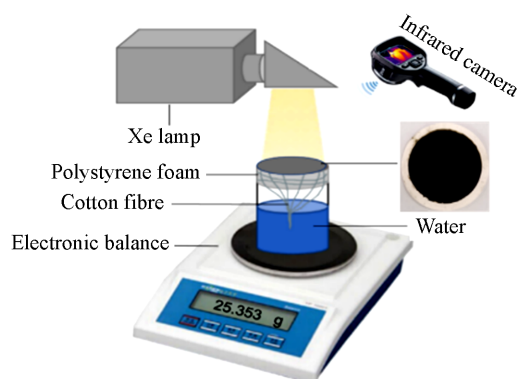
1.2.1 多层风琴状 Ti_3C_2 -MXene 的制备 在冰水浴中将前驱体 Ti_3AlC_2 MAX (2 g) 分批次缓慢加入 40 mL 质量分数为 40% 的 HF 中, 充分搅拌后, 置于 38 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中刻蚀 24 h. 将刻蚀后的混合溶液在 3500 r/min 转速下离心, 用去离子水洗涤至 $\text{pH} \geq 6$, 将离心产物在 60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h, 得到多层风琴状 Ti_3C_2 -MXene 黑色粉末。

1.2.2 Ti_3C_2 -MXene/CuS 复合材料的制备 将 200 mg 多层 Ti_3C_2 -MXene 粉末分散到 60 mL 乙二醇中, 加入 300 mg 一水合硝酸铜, 超声 30 min 后, 在混合溶液中加入 300 mg 硫代乙酰胺, 搅拌至全部溶解. 最后将混合溶液转移至含聚四氟乙烯内衬的反应釜中进行溶剂热反应. 反应结束后将产物用去离子水洗涤 5 次, 在 60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h, 得到 Ti_3C_2 -MXene/CuS 复合材料. 在实验过程中, 改变反应温度 (120, 150 和 180 $^\circ\text{C}$, 反应时间为 9 h, 所得样品分别记为 Ti_3C_2 -MXene/CuS-120, Ti_3C_2 -MXene/CuS-150 和 Ti_3C_2 -MXene/CuS-180) 和反应时间 (9, 12 和 15 h, 反应温度为 180 $^\circ\text{C}$, 所得样品分别记为 Ti_3C_2 -MXene/CuS-9, Ti_3C_2 -MXene/CuS-12 和 Ti_3C_2 -MXene/CuS-15) 制备出不同样品。

1.2.3 Ti_3C_2 -MXene/CuS/PVDF 复合光热膜的制备 将不同条件下制备的 Ti_3C_2 -MXene/CuS 复合材料分别和一定体积的无水乙醇放入玛瑙研钵中研磨 15 min, 随后通过真空抽滤负载到亲水 PVDF 膜上, 干燥后得到 Ti_3C_2 -MXene/CuS/PVDF 复合光热膜, 膜上复合材料的负载量为 3.98 mg/cm^2 。

1.2.4 样品光吸收率测试 采用分光光度计测试样品的反射率(测试范围为 250~2500 nm), 根据获得的数据计算吸收率。

1.2.5 太阳能驱动水蒸发实验 界面蒸发装置如 Scheme 1 所示. 将棉纤维包裹的聚苯乙烯泡沫放置在水面上, 将制备的材料放置在棉纤维上, 实验过程中采用氙灯模拟太阳光. 测试前, 用电子天平称重,



Scheme 1 Diagram of water evaporation test system and interface evaporation device

并将整个界面加热装置的质量作为初始值. 打开光源, 开始测试, 每 2 min 记录一次电子天平读数, 持续 1 h. 通过水质量变化和时间的关系计算水蒸发速率(ν , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 并计算出界面水蒸发效率(η , %). 此外, 在水蒸发测试过程中, 采用红外热成像仪记录样品表面在不同时刻的温度. 在本实验中, 界面水蒸发效率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{\nu(C\Delta t + H_{\text{equ}})}{3600q} \times 100\% \quad (1)$$

式中: q (kW/m^2) 为照射到光热材料表面的光功率密度; C 为水的比热容, 数值为 4.18 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$;

Δt (°C)为界面水蒸发过程中样品表面温度变化; ΔH_{equ} (kJ/kg)为界面蒸发材料中水的蒸发焓。

鉴于相变焓与标准状态下的水蒸发焓有一定偏差,采用文献[23]报道的暗态等效法计算水在材料中的等效蒸发焓(Q_{in} /kJ),计算公式如下:

$$Q_{\text{in}} = \Delta H_{\text{equ}} \cdot m_s = \Delta H_{\text{vap}} \cdot m_0 \quad (2)$$

式中: ΔH_{vap} 为在25 °C下空白水的蒸发焓,数值为2440(kJ/kg); m_s (g)为界面蒸发材料中水的质量变化; m_0 (g)为空白水的质量变化。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图1为单独合成的CuS和Ti₃C₂-MXene于不同温度下反应9 h所得复合材料的XRD谱图。当反应温度为150和180 °C时,复合材料在8.85°, 18.06°, 27.42°, 34.21°和60.76°处的衍射峰分别对应于Ti₃C₂-MXene的(002), (004), (006), (008)和(110)晶面^[24,25]。而在27.92°, 29.54°, 32.07°, 33.15°和48.37°处的衍射峰分别对应于CuS(No. PDF#78-0878)的(101), (102), (103), (006)和(110)晶面。随着反应温度的升高,衍射峰强度逐渐增强,说明结晶度随温度升高而增大。

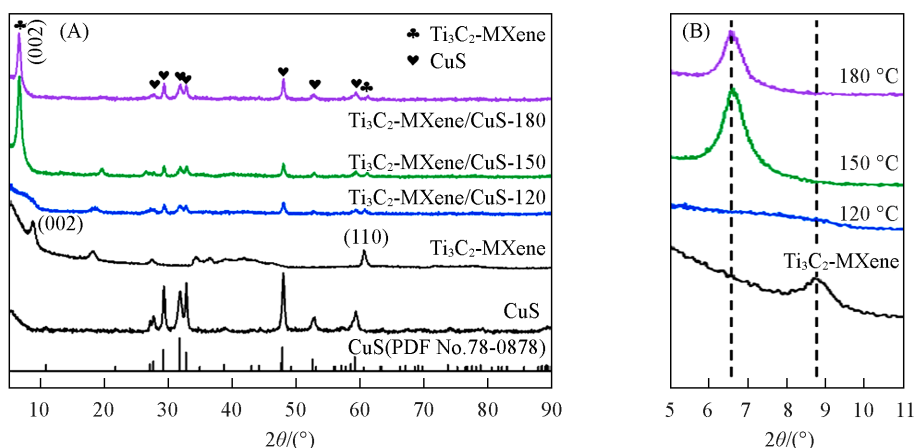


Fig. 1 XRD patterns of CuS, Ti₃C₂-MXene and Ti₃C₂-MXene/CuS prepared at different reaction temperatures(A) and the enlarged part in the 2 θ range of 5°—11°(B)

图2为在不同温度下反应9 h所得复合材料的SEM照片。Ti₃C₂-MXene具有典型的多层风琴状结构,CuS纳米颗粒分布在其表面及层间,二者共同构成了三明治结构,CuS在层间的柱撑作用可有效防止Ti₃C₂-MXene纳米片的坍塌堆积。随着反应温度的升高,负载在Ti₃C₂-MXene纳米片表面及层间的

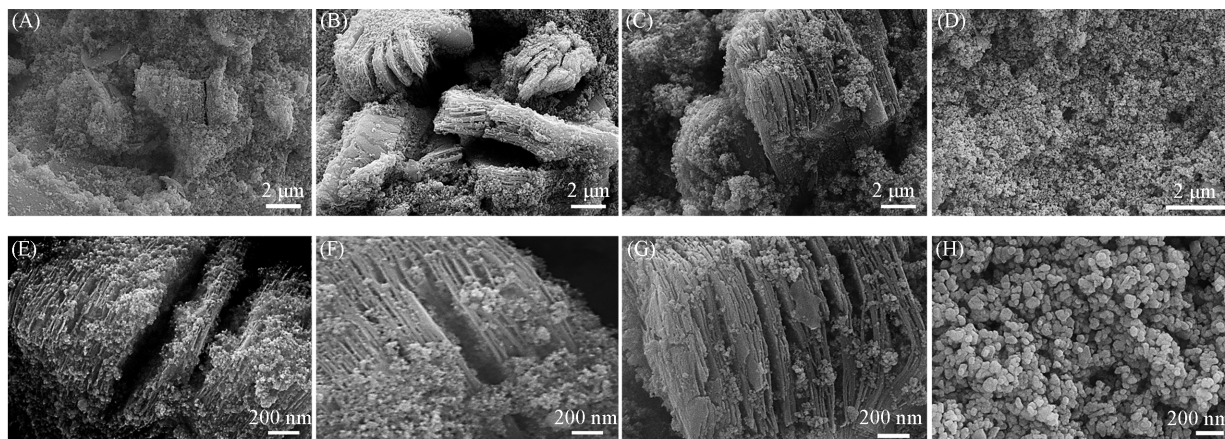


Fig. 2 SEM images of Ti₃C₂-MXene/CuS prepared at 120 °C(A, E), 150 °C(B, F), 180 °C(C, G) and CuS at 180 °C(D, H) with different magnifications

CuS略有增多. 而单独CuS呈无规则且较分散的纳米颗粒, 粒径分布在10~50 nm之间.

图3为CuS和Ti₃C₂-MXene在180 °C下反应不同时间所得复合材料的XRD谱图. 不同反应时间下制备的Ti₃C₂-MXene/CuS均能检测到Ti₃C₂-MXene和CuS的特征峰, 表明复合材料制备成功. 随着反应时间的延长, 衍射峰强度未显著增强, 但对应于Ti₃C₂-MXene(002)晶面的衍射峰位置从2θ=8.85°逐渐左移至6.77°, 6.68°和6.54°, 说明晶面间距由0.9983 nm分别增大至1.3046, 1.3222和1.3504 nm. 以上结果表明随着反应时间的延长, 在Ti₃C₂-MXene层间的CuS数量和尺寸的增加导致层间距略有增加, 这与文献[26]报道一致.

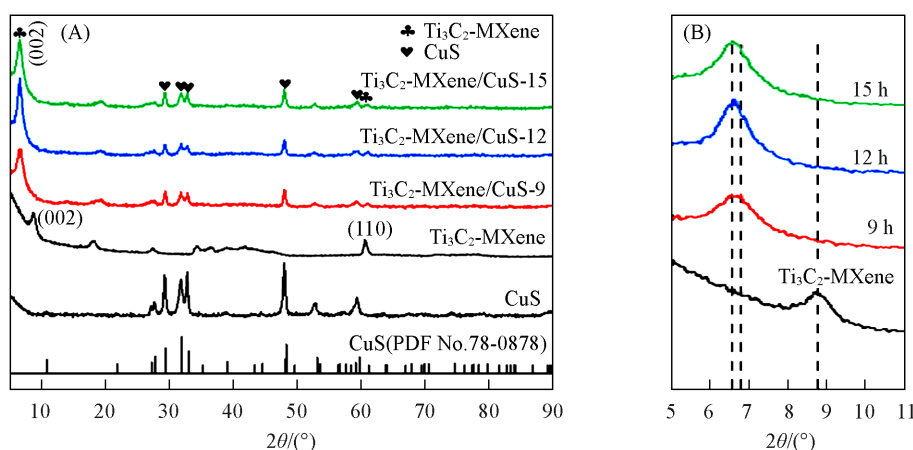


Fig. 3 XRD patterns of CuS, Ti₃C₂-MXene and Ti₃C₂-MXene/CuS prepared after different reaction time(A) and the enlarged part in the 2θ range of 5°—11°(B)

图4为Ti₃C₂-MXene/CuS在180 °C下反应不同时间所得复合材料的SEM照片. 可见, 随着反应时间的延长, 负载在Ti₃C₂-MXene表面及层间的CuS颗粒增多, 但当反应时间延长至15 h时, 大量CuS纳米颗粒将Ti₃C₂-MXene包裹并将片层间隙填满, 这不利于入射光进入材料内部进行高效光吸收.

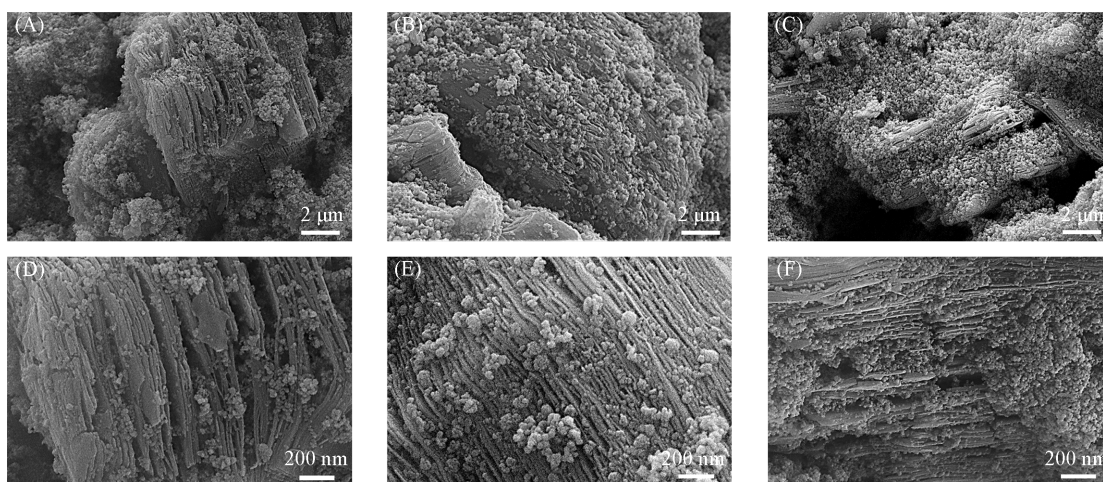


Fig. 4 SEM images of Ti₃C₂-MXene/CuS prepared after 9 h(A, D), 12 h(B, E) and 15 h(C, F) with different magnifications

2.2 Ti₃C₂-MXene/CuS的光吸收性能

2.2.1 不同反应温度下制备的复合材料的光吸收性能 图5(A)为不同温度下反应9 h制备的Ti₃C₂-MXene/CuS复合材料在250~2500 nm范围内的漫反射光谱, 对应的光吸收率见图5(B). 随着反应温度的升高, 复合材料在近红外区域的反射率逐渐降低, 这主要是因为: 温度升高, Ti₃C₂-MXene/CuS复合材料中CuS的结晶度增高, 增强了其在近红外区的光吸收能力. 利用反射光谱计算出样品在各波段的吸收率, 结果如表1所示. 当反应温度为180 °C时, 样品在全波段范围内的总吸收率最高为96.42%;

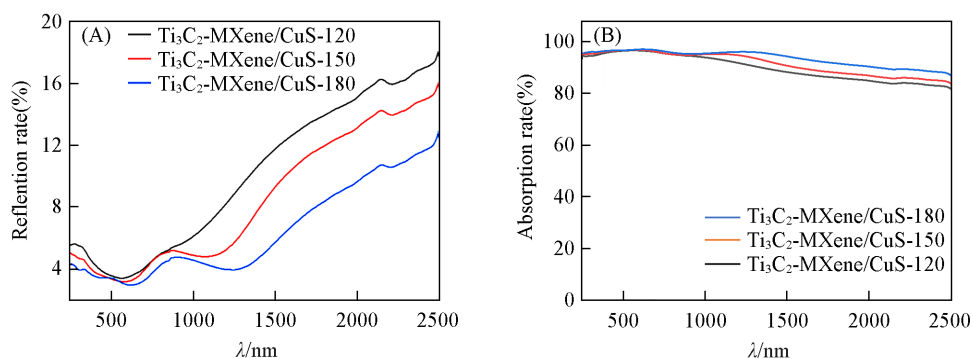


Fig. 5 UV-Vis-NIR reflection(A) and absorption(B) spectra of the Ti₃C₂-MXene/CuS samples prepared at different reaction temperatures

Table 1 Absorption rate(%) of the Ti₃C₂-MXene/CuS samples prepared at different temperatures in different wavebands

Reaction temperature/°C	Absorption rate(%)			Total(%)
	UV region	Vis region	NIR region	
120	94.78	96.25	94.87	95.55
150	95.47	96.53	95.01	95.80
180	96.03	96.60	95.59	96.42

当反应温度为 120 °C 时, 样品在各波段的吸收率及全波段的总吸收率均较低, 结合 XRD 和 SEM 分析可知, 在该温度下样品结晶不完整, 物相组成不稳定, 影响了材料的吸光性能.

2.2.2 不同反应时间下制备的复合材料的光吸收性能 图 6 为在 180 °C 下反应不同时间所得 Ti₃C₂-MXene/CuS 复合材料在 250~2500 nm 范围内的漫反射光谱和对应的光吸收率. 随着反应时间的延长, 复合材料在全波段范围的反射率逐渐变大, 吸收率降低, 这可能是由于大量 CuS 纳米颗粒将 Ti₃C₂-MXene 包裹并将片层间隙填满, 使入射光无法从层间进入材料内部所致. 样品在不同波段下的太阳光吸收率列于表 2. 当反应时间为 9 h 时, 样品在全波段范围内的吸收率最高, 总吸收率为 96.42%, 随着反应时间的延长, 样品的吸收率逐渐下降, 反应时间延长至 15 h 时, 样品在各波段及全波段的总吸收

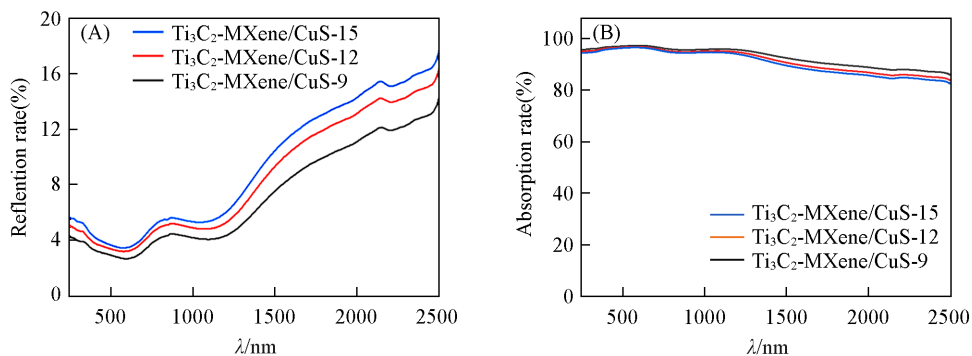


Fig. 6 UV-Vis-NIR reflection(A) and absorption(B) spectra of the Ti₃C₂-MXene/CuS samples prepared after different reaction time

Table 2 Absorption rate(%) of the Ti₃C₂-MXene/CuS samples prepared after different reaction time in different wavebands

Reaction time/h	Absorption rate(%)			Total(%)
	UV region	Vis region	NIR region	
9	96.14	96.99	95.78	96.42
12	96.03	96.60	95.59	96.13
15	94.88	96.20	94.59	95.53

率均较低.

2.3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS/PVDF}$ 复合光热膜的界面蒸发性能

2.3.1 由不同温度下制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 构筑的复合光热膜的界面蒸发性能 在光照强度为 1 kW/m^2 的氙灯照射下测试了复合光热膜的界面蒸发性能. 由不同温度下反应 9 h 制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 构筑的复合光热膜的表面温度变化曲线如图 7 所示. 在 1 min 内, 除空白水外, 所有样品温度均迅速上升, 5 min 后上升速度变缓, 10 min 后趋于稳定, 表明复合光热材料具有较强的光响应能力. 由 120, 150 和 180 °C 下制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 构筑的复合光热膜在光照 30 min 后温度分别上升到 39.7, 46.1 和 47.3 °C, 与 PVDF 上负载的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 和 CuS 相比, 由 120 °C 下制备的光热材料构筑的复合光热膜温度无显著提升.

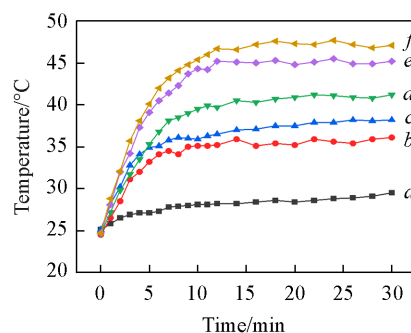


Fig. 7 Surface temperature changes of different samples
a. Water; b. CuS/PVDF; c. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/PVDF}$; d. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-120/PVDF}$; e. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-150/PVDF}$; f. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-180/PVDF}$.

由不同温度下反应 9 h 制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 构筑的复合光热膜在界面蒸发过程中水的质量随时间变化趋势如图 8(A) 所示. 随着光照时间的延长, 界面蒸发装置中水的质量不断下降, 说明在界面蒸发过程中水不断地变成水蒸气并从材料表面逸出. 由于材料具有良好的光响应能力以及界面蒸发装置的能量限域作用, 水质量变化在较短时间内可达到稳定状态. 根据水质量变化稳定后的质量变化率计算出水的平均蒸发速率. 从蒸发速率图[图 8(B)]可见, 纯水的蒸发速率为 $0.42 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 和 CuS 存在下水的界面蒸发速率分别为 1.29 和 $1.26 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-120/PVDF}$ 存在下水的蒸发速率略有提升. 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 制备温度的提高, 水的蒸发速率显著提升, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-150/PVDF}$ 存在下水的界面蒸发速率达到了 $1.83 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 制备温度提升到 180 °C 时, 水的界面蒸发速率为 $1.92 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 达到最高, 是纯水蒸发速率的 4.57 倍, 该结果与光吸收率的结果一致.

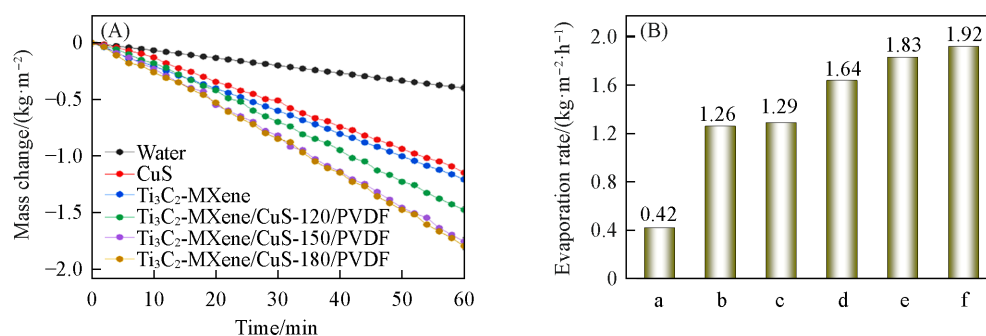


Fig. 8 Interfacial evaporation performance of at different samples

(A) Mass changing curve; (B) evaporation rate. a. Water; b. CuS/PVDF; c. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/PVDF}$; d. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-120/PVDF}$; e. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-150/PVDF}$; f. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-180/PVDF}$.

蒸发速率受到材料的形貌、组成和光吸收性能的影响. 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 的制备温度为 120 °C 时, 由于温度较低, 反应不充分, 所得复合材料结构不稳定, 光吸收性能不佳, 从而影响复合光热膜的界面蒸发性能. 随着反应温度的升高, CuS 结晶度增高, 所得复合材料结构更稳定, 能充分发挥二组分的协同效应, 使复合材料的光吸收性能提高, 从而使复合光热膜的界面蒸发性能进一步提高.

结合实验测得的水蒸发速率, 根据蒸发效率公式计算得到了各样品的界面蒸发效率, 计算结果如图 9 所示. 空白实验测试的水的蒸发效率约为 28.3%, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 和 CuS 界面蒸发效率分别为 79.3% 和 67.7%. 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 制备温度的升高, 复合光热膜的蒸发效率明显提升, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/}$

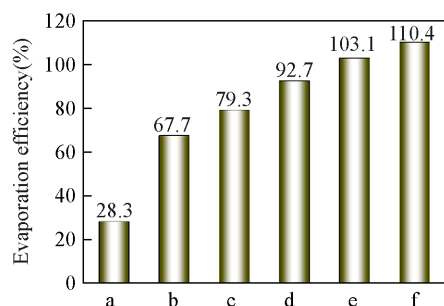


Fig. 9 Interfacial evaporation efficiency of samples obtained at different reaction temperatures

a. Water; b. CuS/PVDF; c. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/PVDF}$; d. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-120/PVDF}$; e. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-150/PVDF}$; f. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-180/PVDF}$.

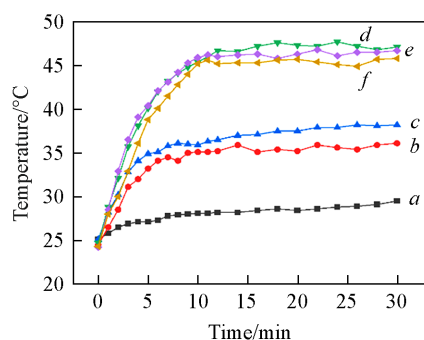


Fig. 10 Surface temperature changes of different samples

a. Water; b. CuS/PVDF; c. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/PVDF}$; d. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-9/PVDF}$; e. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-12/PVDF}$; f. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-15/PVDF}$.

CuS-180/PVDF的界面蒸发效率最高, 达到了110.4%.

2.3.2 由不同反应时间下制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 构筑的复合光热膜的界面蒸发性能 图10为在 1 kW/m^2 光照强度的氙灯照射下, 由 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应不同时间制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 构筑的复合光热膜在界面蒸发时表面温度的变化曲线. 光照 30 min 后, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-9/PVDF}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-12/PVDF}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-15/PVDF}$ 的表面温度分别上升到 47.3, 46.6 和 46.2 $^\circ\text{C}$, 与空白水、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 和 CuS 相比, 界面稳定温度均有较明显的提升.

图 11 为在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应不同时间制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 构筑的复合光热膜的水蒸发速率图. 制备的复合光热膜均具有较高的蒸发速率, 当反应时间为 9 h 时, 复合光热膜的水蒸发速率最高, 光照 60 min 后水质量下降了 $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$, 根据水质量变化稳定后的质量变化率计算出水的平均蒸发速率为 $1.92 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. 反应时间为 12 和 15 h 时, 水的蒸发速率分别为 1.85 和 $1.84 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 与反应时间为 9 h 时相比略有下降, 这可能是由于延长反应时间有利于使负载在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 表面及层间的 CuS 纳米颗粒数量增多且尺寸增大, 直到填满层间, 此时入射光不能通过 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 的多层结构进入材料内部, 从而影响光吸收与界面蒸发性能.

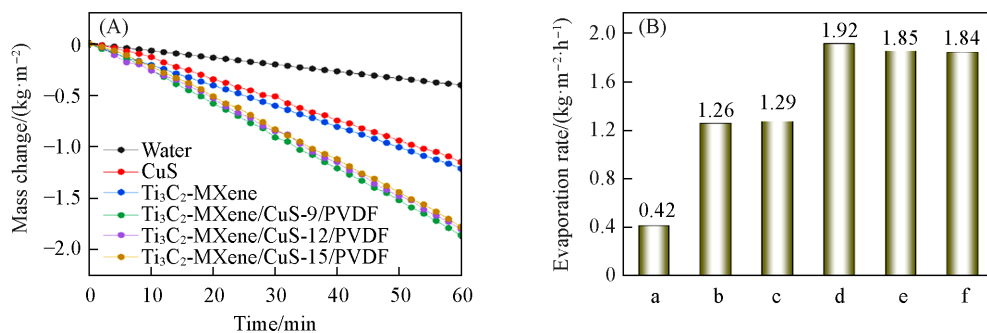


Fig. 11 Interfacial evaporation performance of different samples

(A) Mass changing curve; (B) evaporation rate. a. Water; b. CuS/PVDF; c. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/PVDF}$; d. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-9/PVDF}$; e. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-12/PVDF}$; f. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-15/PVDF}$.

由不同反应时间制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 构筑的复合光热膜的界面蒸发效率计算结果如图 12 所示. 当制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 的反应时间分别为 9, 12 和 15 h 时, 所得复合光热膜的蒸发效率分别为 110.4%, 107.4% 和 104.1%, 均具有较高的界面蒸发效率.

2.4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS/PVDF}$ 复合光热膜的界面蒸发稳定性

通过研究反应温度与反应时间对材料的组成、形貌、光吸收和界面蒸发性能的影响发现, 由 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 9 h 制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-9}$ 构筑的复合光热膜界面蒸发性能最优. 反复多次测试该复合光热

膜的水蒸发性能,以研究材料的循环稳定性,实验结果如图 13(A)所示.第一次测试时,水蒸发速率高达 $1.92 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;随着循环使用次数的增加,水蒸发速率略有降低,循环使用7次后水蒸发速率仍达到 $1.84 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS/PVDF}$ 复合光热膜在纯水蒸发中具有较好的循环稳定性.循环稳定性测试前后膜的XRD谱图(图S1,见本文支持信息)和光学照片(图S2,见本文支持信息)显示其结构无明显变化.

装有 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-9/PVDF}$ 复合光热膜的太阳能蒸发器在不同光照强度下的蒸发质量变化曲线如图 13(B)所示.随着光照强度的增大,复合光热膜的水蒸发速率增大.在 5 kW/m^2 的光照强度下,获得了 $10.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 的较高水蒸发速率.值得注意的是,复合光热膜的水蒸发速率未随着光照强度的增大呈线性增大,这主要是由于光照强度越大,蒸发时的界面温度越高,相应的热辐射损失越大,从而导致蒸发速率未呈线性增加.

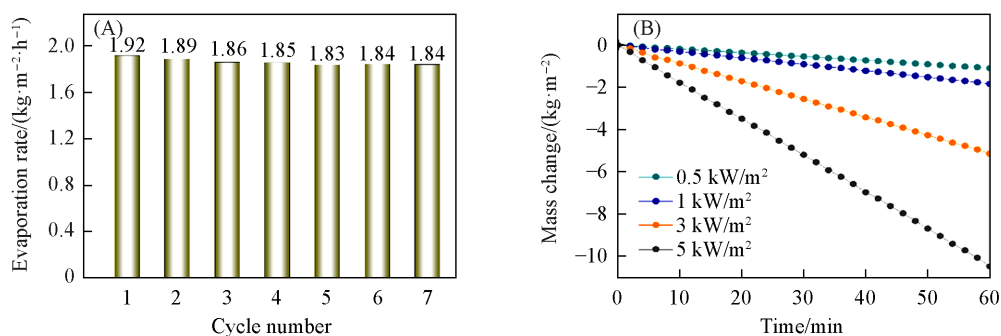


Fig. 13 Cyclic stability of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-9/PVDF}$ composite photothermal film

(A) Cycle performance; (B) mass changing curves under different light intensities.

2.5 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS/PVDF}$ 复合光热膜的光热转换机制分析

由于材料的禁带宽度会影响其光吸收能力,因此测试了 CuS 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),并用 $(\alpha hv)^2$ 对 hv 作图得到 Tauc 曲线,结果如图 14 所示.研究发现, CuS 纳米颗粒的禁带宽度约为 1.48 eV , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 的禁带宽度约为 1.31 eV ,比纯 CuS 降低了 0.17 eV ,因此 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 对 $\lambda \leq 946 \text{ nm}$ 的光具有强吸收.

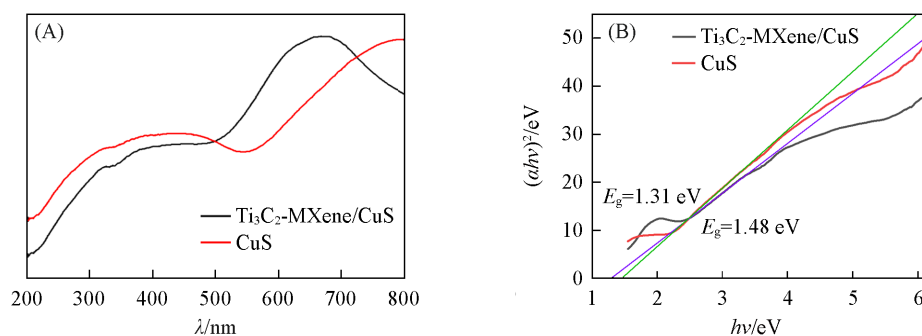


Fig. 14 UV-Vis DRS spectra(A) and Tauc curves(B) of CuS and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$

为了研究材料的光热转换性能,以 1 kW/m^2 的光照强度直接照射复合光热膜表面,使用红外热成像仪测量材料表面温度, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS-9/PVDF}$ 表面温度随时间的变化趋势如图 15(A)所示.测试过程中部分热成像照片如图 15(B)所示.光照开启后,样品表面温度迅速升高,在光照 1 min 后,样品

表面温度升高到约 42.8 °C. 在光照 5 min 后, 样品表面温度逐渐稳定在约 64.3 °C, 远高于环境温度. 在光照 10 min 后, 样品表面温度为 64.0 °C, 表明复合光热膜中 Ti₃C₂-MXene 和 CuS 的协同作用显著增强了复合材料的光热转换性能. 关闭光源, 样品表面温度在 1 min 后下降到 47.1 °C, 8 min 后样品表面温度约为 25 °C, 接近室温. 以上结果表明, Ti₃C₂-MXene/CuS/PVDF 复合光热膜具有优异的光热转换能力.

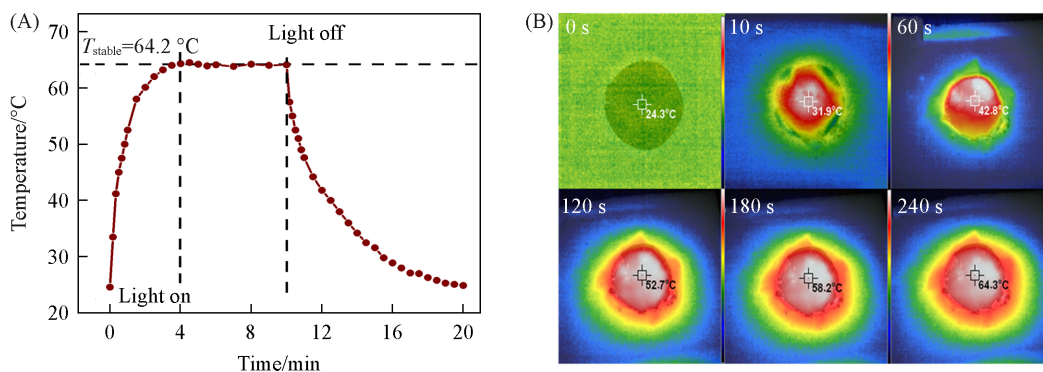


Fig. 15 Photothermal conversion performance of Ti₃C₂-MXene/CuS-9/PVDF composite photothermal film under direct irradiation by xenon lamp

(A) Surface temperature changing curves; (B) infrared imaging.

总之, Ti₃C₂-MXene 的风琴状多层结构能有效促进太阳光吸收, 并且凭借其优异的电磁干扰屏蔽效应和局域表面等离子体共振效应, 能够高效地将光能转换为热能. CuS 纳米粒子具有较强的局域表面等离子体共振效应, 对近红外光具有良好的吸收, 可有效地将吸收的光能转换为热能. 二者结合可形成优势互补, 二者的协同效应可实现高效光热转换.

2.6 Ti₃C₂-MXene/CuS/PVDF 复合光热膜的海水脱盐性能

为了评估材料在海水中的界面蒸发性能, 配制了含 0.20 g/L NaHCO₃, 26.73 g/L NaCl, 2.26 g/L MgCl₂, 0.72 g/L KCl, 3.25 g/L MgSO₄ 和 1.15 g/L CaCl₂ 的混合溶液作为模拟海水. 连续 12 h 蒸发实验结果如图 16(A) 所示. 1 h 内 Ti₃C₂-MXene/CuS-9/PVDF 复合光热膜的海水蒸发速率为 1.72 kg·m⁻²·h⁻¹, 比纯水的蒸发速率明显下降, 并且随着测试时间的延长, 海水蒸发速率显著降低, 当连续蒸发 8 h 后, 蒸发速率下降更快, 连续蒸发 12 h 后, 海水蒸发速率降低至 0.82 kg·m⁻²·h⁻¹, 比初始蒸发速率下降了 52.5%. 可见, 在连续蒸发过程中, 由于海水中的盐分不断在蒸发膜表面结晶, 导致蒸发速率不断下降.

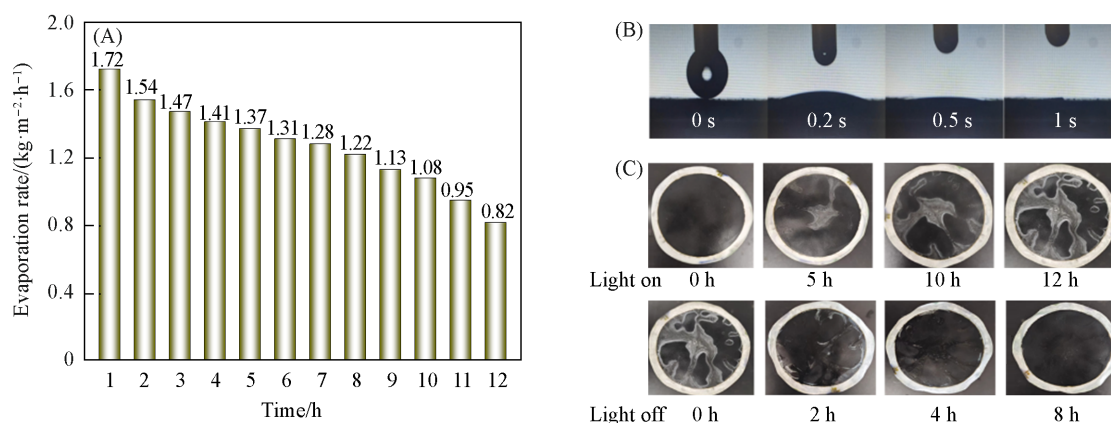


Fig. 16 Seawater desalination performance of Ti₃C₂-MXene/CuS-9/PVDF composite photothermal film

(A) Sample cycle performance; (B) contact angle; (C) evaporation film pictures.

图 16(B) 为 Ti₃C₂-MXene/CuS-9/PVDF 复合光热膜的接触角测试结果. 在 0.5 s 内, 液滴可在光热膜

表面迅速铺展开,接触角为 0° ,因此被水完全润湿.可见, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS/PVDF}$ 复合光热膜具有优异的亲水性质.海水脱盐不同时间的蒸发膜照片如图16(C)所示.在连续蒸发5 h后,光热膜表面出现明显的盐结晶,连续蒸发12 h后,蒸发膜表面盐结晶更严重.在停止光照后,4 h内蒸发膜表面的盐分基本消失,停止光照8 h后,膜表面已无盐结晶.这是由于该膜具有优异的亲水性能,在停止光照后,蒸发膜表面的盐分在短时间内重新溶解到水中.结合实际日照时间,该光热膜理论上可在24 h内循环利用.

为了评估复合光热膜在海水脱盐中的循环使用性能,用模拟海水代替纯水进行实验,在相同条件下测试7次海水蒸发速率的结果如图17所示.进行第一次脱盐测试时,复合光热膜的水蒸发速率为 $1.72 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,比在纯水中的蒸发速率明显下降,随着重复次数的增加,水蒸发速率逐渐降低,循环测试7次后水蒸发速率约为 $1.58 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.可见,在蒸发过程中,由于海水中盐分不断在蒸发膜表面结晶,导致蒸发速率下降,经7次循环实验后,蒸发速率趋于稳定.

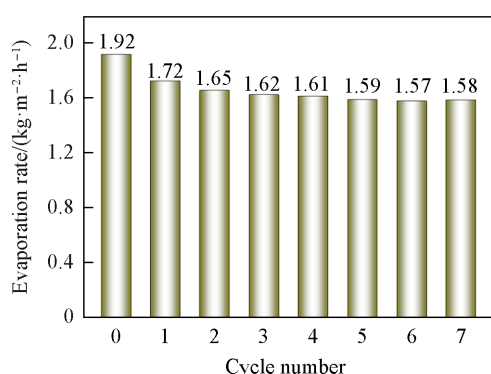


Fig. 17 Stability test of seawater desalination cycle with composite photothermal film

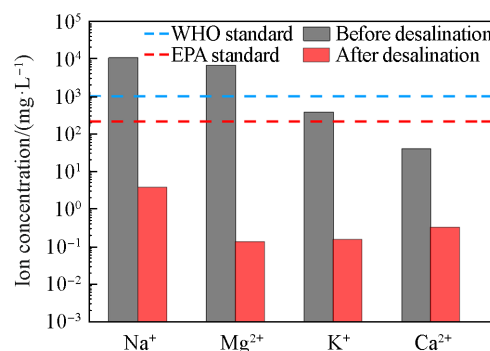


Fig. 18 Concentration change of main ions in simulated seawater before and after desalination

为了研究光热材料的海水脱盐性能,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定了模拟海水脱盐前后主要离子的含量.模拟海水脱盐前后4种主要离子(Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 和 K^+)的浓度变化如图18所示.模拟海水中的4种离子浓度在脱盐后明显下降,且远低于世界卫生组织(WHO)和美国环保署(EPA)制定的标准^[27,28],表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS/PVDF}$ 复合光热膜在海水脱盐领域具有较大应用潜力.

3 结 论

以风琴状多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 为基体材料,采用溶剂热法制备了具有三明治结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS}$ 复合光热转换材料,通过真空抽滤将光热转换材料负载到亲水PVDF膜上,得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS/PVDF}$ 复合光热膜,并将其用于界面蒸发实验.研究表明,180 °C反应9 h所得材料的性能最佳,复合光热膜的界面蒸发速率和蒸发效率分别为 $1.92 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和110.4%.此外,复合光热膜还具有较好的海水脱盐效果,在脱盐后,模拟海水中的 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 和 K^+ 4种离子的浓度显著降低,均低于WHO和EPA规定的饮用水标准.循环实验结果表明,复合光热膜具有良好的循环稳定性.本文制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene/CuS/PVDF}$ 复合光热膜在太阳能界面蒸发领域具有潜在应用前景.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240469>.

参 考 文 献

- [1] He C. Y., Liu Z. F., Wu J. G., Pan X. H., Fang Z. H., Li J. W., Bryan B. A., *Nat. Commun.*, 2021, 12, 4667
- [2] van Vliet M. T. H., Jones E. R., Flörke M., Franssen W. H. P., Hanasaki N., Wada Y., Yearsley J. R., *Environ. Res. Lett.*, 2021, 16(2), 024020
- [3] Lim Y. J., Goh K., Kurihara M., Wang R., *J. Membr. Sci.*, 2021, 629, 119292

- [4] Greenlee L. F., Lawler D. F., Freeman B. D., Marrot B., Moulin P., *Water Res.*, **2009**, *43*(9), 2317—2348
- [5] Hsu S. T., Cheng K. T., Chiou J. S., *Desalination*, **2002**, *143*(3), 279—287
- [6] Chiavazzo E., Morciano M., Viglino F., Fasano M., Asinari P., *Nat. Sustain.*, **2018**, *1*, 763—772
- [7] El-Dessouky H. T., Ettouney H. M., Al-Roumi Y., *Chem. Eng. J.*, **1999**, *73*(2), 173—190
- [8] Lv H. H., Wang Y., Wu L. Y., Hu Y. D., *Desalination*, **2019**, *465*, 69—78
- [9] Sadrzadeh M., Mohammadi T., *Desalination*, **2008**, *221*(1—3), 440—447
- [10] Al-Amshawee S., Yunus M. Y. B. M., Azoddein A. A. M., Hassell D. G., Dakhil I. H., Hasan H. A., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *380*, 122231
- [11] Tao P., Ni G., Song C. G., Shang W., Wu J. B., Zhu J., Chen G., Deng T., *Nat. Energy*, **2018**, *3*, 1031—1041
- [12] Zhu L. L., Gao M. M., Peh C. K. N., Ho G. W., *Nano Energy*, **2019**, *57*, 507—518
- [13] Sun M. Q., Cheng Z. L., Cheng L., Tang S., Li G. X., *Acta Energetica Solaris Sinica*, **2024**, *45*(8), 423—431(孙梦茜, 陈志莉, 陈黎, 唐珊, 李光学. 太阳能学报, **2024**, *45*(8), 423—431)
- [14] Jing X. X., Wang W. D., Mo H. S., Tan P., Chen Z. G., Wu Z. Y., Sun L. B., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2024**, *40*(6), 1033—1064(景欣欣, 王伟铎, 莫何苏, 谈朋, 陈志刚, 吴正颖, 孙林兵. 无机化学学报, **2024**, *40*(6), 1033—1064)
- [15] Xue C., Yu Z. P., Qi C., Tang M. Q., *Mater. Today Sustain.*, **2024**, *28*, 101002
- [16] Jiang T. T., Bian S. H., Wang Y., Fan X. R., Zhu L., Song X. Y., Wang G. B., Wang T. H., Zhang H. F., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *499*, 156450
- [17] Xu Y. S., Zhang Z., Tang B., Zhou G. F., *Prog. Chem.*, **2021**, *33*(11), 2033—2055(徐佑森, 张振, 唐彪, 周国富. 化学进展, **2021**, *33*(11), 2033—2055)
- [18] Zhou K. Q., Gong K. L., Wang C. C., Zhou M. Q., Xiao J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, *630*, 343—354
- [19] Wang Y. J., Nie J. L., He Z., Zhi Y. H., Ma X., Zhong P., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*(4), 5876—5886
- [20] Li X. J., Yao Z. P., Wang J. K., Li D. Q., Yu K. L., Jiang Z. H., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*(7), 5154—5161
- [21] Liu Z. X., Zhou Z., Wu N. Y., Zhang R. Q., Zhu B., Jin H., Zhang Y. M., Zhu M. F., Chen Z. G., *ACS Nano*, **2021**, *15*(8), 13007—13018
- [22] Wu X., Robson M. E., Phelps J. L., Tan J. S., Shao B., Owens G., Xu H. L., *Nano Energy*, **2019**, *56*, 708—715
- [23] Chen Y. Y., Chen L. F., Yang Z., Wang W. H., Lin P. C., Yao B., *J. Clean. Prod.*, **2024**, *467*, 142944
- [24] Mashtalir O., Naguib M., Mochalin V. N., Dall’Agnese Y., Heon M., Barsoum M. W., Gogotsi Y., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1716
- [25] Zhao T. K., Zhang J. K., Du Z., Liu Y. H., Zhou G. L., Wang J. T., *Electrochim. Acta*, **2017**, *254*, 308—319
- [26] Pan Z. H., Cao F., Hu X., Ji X. H., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*(15), 8984—8992
- [27] Zhou L., Tan Y. L., Wang J. Y., Xu W. C., Yuan Y., Cai W. S., Zhu S. N., Zhu J., *Nat. Photonics*, **2016**, *10*, 393—398
- [28] Smith A. H., Lopipero P. A., Bates M. N., Steinmaus C. M., *Science*, **2002**, *296*(5576), 2145—2146

(Ed.: X, V, K, M)