

# 泡沫碳负载一维TiO<sub>2</sub>光热催化蒸发器的 制备及污水蒸发降解性能

张义东<sup>1</sup>, 袁家相<sup>1</sup>, 方伟<sup>1</sup>, 陆成龙<sup>2</sup>, 陈辉<sup>1</sup>, 何漩<sup>1</sup>,  
杜星<sup>1</sup>, 李薇馨<sup>1</sup>, 王大珩<sup>1</sup>, 赵雷<sup>1</sup>

(1. 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081;  
2. 湖北理工学院材料科学与工程学院, 黄石 435003)

**摘要** 界面光热水蒸发是极具研究前景的有机污水纯化技术, 但也存在有机污染物在光热蒸发器表面沉积的问题. 为此, 本文将具有光催化效应的纳米TiO<sub>2</sub>引入到多孔泡沫碳光热吸收体中制备了复合光热催化蒸发器(CF@RT), 并对复合材料的结构和光热催化性能进行了分析. 结果表明, CF@RT中生长有大量直径约10 nm的一维TiO<sub>2</sub>纳米棒, 纳米棒均匀分散在泡沫碳表面和孔结构中; TiO<sub>2</sub>的引入有效拓宽了材料对光的响应范围, 使复合材料具备光热和光催化双功能; 多孔泡沫碳通过吸收可见-红外光转换为热能实现水的蒸发, 一维TiO<sub>2</sub>则通过吸收紫外光形成电子-空穴对, 并通过氧化还原反应实现污染物降解. 同时, 泡沫碳和TiO<sub>2</sub>的结合还使光热和光催化之间存在协同促进效应, 光催化过程能抑制污染物沉积, 促进光热水蒸发性能持续提升, 光热效应又可加速光生电子-空穴对的分离和迁移, 促进光催化降解. 在太阳光照射下, 最优体系CF@RT160在2.5 h内使MB降解率达到74%, 光热水蒸发率为0.89 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 且经4次循环后, 水蒸发率提升至0.95 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>.

**关键词** 泡沫碳; 一维TiO<sub>2</sub>; 光热水蒸发; 光热催化

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240295

## Preparation of Carbon Foam-loaded One-dimensional TiO<sub>2</sub> for Photothermal Catalytic Evaporators and Its Performances of Evaporation and Degradation for Wastewater

ZHANG Yidong<sup>1</sup>, YUAN Jiayang<sup>1</sup>, FANG Wei<sup>1\*</sup>, LU Chenglong<sup>2</sup>, CHEN Hui<sup>1</sup>, HE Xuan<sup>1</sup>,  
DU Xing<sup>1</sup>, LI Weixin<sup>1</sup>, WANG Daheng<sup>1</sup>, ZHAO Lei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy,

Wuhan University of Science & Technology, Wuhan 430081, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

**Abstract** Interfacial photothermal water evaporation is a very promising research technique for organic wastewater purification, but there is also the problem of organic pollutant deposition on the surface of the photothermal

收稿日期: 2024-06-19. 网络首发日期: 2024-08-12.

联系人简介: 方伟, 男, 博士, 高级实验师, 主要从事光热转换及光催化技术方面的研究. E-mail: fangwei@wust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22105151, 52305211)、湖北省重点研发计划项目(批准号: 2022BAA094)、湖北省自然科学基金(批准号: 2021CFB469, 2022CFB626, 2023AFB626)、湖北省教育厅科学技术研究项目(批准号: B2022017)和省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室开放基金(批准号: G202407)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22105151, 52305211), the Key Research Program of Hubei Province, China (No.2022BAA094), the Natural Science Foundation of Hubei Province, China(Nos.2021CFB469, 2022CFB626, 2023AFB626), the Scientific Research Plan of Department of Education of Hubei Province, China(No.B2022017) and the Open Fund for the State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, China(No.G202407).

evaporator. In this paper, composite photothermal catalytic material (CF@RT) was prepared by introducing nano-TiO<sub>2</sub> with photocatalytic effect into porous carbon foam photothermal absorber for simultaneous degradation of pollutants during photothermal wastewater evaporation. The structure and photothermal catalytic performance of this composite were analyzed. The results show that a large number of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanorods with a diameter of about 10 nm were grown in CF@RT, and the nanorods were homogeneously dispersed on the surface of the carbon foam and in the pore structures. The introduction of TiO<sub>2</sub> effectively broadens the range of the material's response to light, making the composite material dual-functional for photothermal and photocatalysis. Porous carbon foam evaporates water by absorbing visible-infrared light and converting it to heat, while one-dimensional TiO<sub>2</sub> absorbs UV-visible light to form electron-hole pairs and degrades pollutants through redox reactions. Meanwhile, the combination of carbon foam and TiO<sub>2</sub> also led to a synergistic promotional effect between photothermal and photocatalysis. The photocatalytic process inhibits pollutant deposition to promote the continuous enhancement of the evaporation performance of the photo-thermal conversion, and the photothermal effect accelerates the separation and migration of photogenerated electron-hole pairs to promote photocatalytic degradation. Under one solar irradiation, the MB degradation rate of the most effective CF@RT sample reached 74% in 2.5 h with a photothermal water evaporation rate of 0.89 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>. It is worth mentioning that the water evaporation of the composite evaporator has revealed a featured improvement up to 0.95 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> after 4 cycles.

**Keywords** Carbon foam; One-dimensional TiO<sub>2</sub>; Solar steam generation; Photothermal catalysis

随着科技的发展和工业化的不断推进,淡水资源已成为当今社会可持续发展的基础<sup>[1]</sup>. 据预测,未来5~10年,将近70%的世界人口将生活在缺水的国家和地区,如何解决水资源短缺问题是未来科学发展的重要方向. 光热水蒸发技术(Solar vapor generation, SVG)主要驱动能源为太阳能,由于清洁、可再生、储量丰富,已逐渐成为淡水获取技术领域极具前景的研究方向<sup>[2-9]</sup>. 如 Politano 等<sup>[9]</sup>制备出一种高效聚偏二氟乙烯(PVDF)光热蒸馏膜,利用热等离子体效应使得跨膜通量增加了11倍,这极大提高了获取淡水的效率.

光热水蒸发技术最初是以具有一体化光吸收、热转换和水蒸发的纳米流体为光热材料,实现光热转换和体相蒸发<sup>[10-12]</sup>,但存在热损失高、太阳光利用率低的问题. 2014年,Chen 等<sup>[13]</sup>报道了将多孔光吸收体漂浮在水面上进行局部加热的界面光热蒸发系统(Interfacial solar vapor generation, ISVG),该系统通过漂浮的光吸收体作为蒸发器,高效吸收太阳能并转换为热能实现水蒸发,可有效减少热损失、提升光利用率,系统在10 kW/m<sup>2</sup>太阳光照下获得85%的光热转换效率. 目前,ISVG技术主要的应用方向为海水淡化和有机污水纯化<sup>[14-16]</sup>,其中,光热有机污水纯化因不受沿海地域限制,是应用更广泛的技术. 但该技术在进行实际污水处理时,也存在有机污染物在蒸发器表面沉积的问题,既影响水蒸发的可循环性,也会造成严重的二次污染,如何在光热污水蒸发过程中抑制污染物沉积具有重要意义.

光催化降解是利用太阳能激发半导体光催化剂实现污染物降解的技术,其原理是基于半导体吸收光能后产生的电子-空穴对,光生空穴具有较强的氧化性,可将吸附在光催化剂表面的有机污染物氧化降解形成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O. 光催化降解为有机污水中污染物的净化提供了思路,将界面光热技术与光催化技术相结合,既可以利用光热转换实现污水蒸发提纯也可利用光催化实现污染物降解净化,为污染物沉积的抑制提供了有效途径;同时,光热和光催化的协同促进效应还有助于优化污染物的处理效率<sup>[17-19]</sup>. Huang 等<sup>[20]</sup>报道了一种由Au@TiO<sub>2</sub>核壳纳米粒子构建的特色薄膜吸收体,证明了蒸气的产生和污染物的降解具有典型的协同效应,并具有良好的稳定性. 为此,本文将界面光热水蒸发技术与光催化技术相结合,选用典型的多孔泡沫碳作为光热吸收体,在其结构中引入一维TiO<sub>2</sub>光催化材料,构建了光热催化复合蒸发器,系统研究了复合蒸发器的结构与光热催化性能,分析了光热和光催化的协同机制.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯酚(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)、木质素磺酸钠(C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>)、四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)和钛酸四丁酯(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti, TBT),

分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 氢氧化钠(NaOH)、甲醛溶液(CH<sub>2</sub>O, 37%~40%, 体积分数)、十二烷基磺酸钠(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>3</sub>S)、树胶粉、浓硝酸(HNO<sub>3</sub>)、盐酸(HCl)和无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 十二醇(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O)和亚甲基蓝(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS, MB), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司; 异氰酸酯(CHNO, MDI), 分析纯, 济宁华凯树脂有限公司; 去离子水(电导率: 0.1~1.0 μS/cm)。

X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 荷兰 Philips 公司); DXR2 xi 型显微拉曼成像光谱仪(Raman, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); DTG-60 型差热热重同步分析仪(DSC-TG, 日本 Shimadzu 公司); Nova 400 NanoSEM 型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 美国 FEI 公司); JEM-2100UHR 透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司); Lambda750S 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 美国 PE 公司); FLS1000 型瞬态荧光光谱仪(TRPL, 英国 Edinburgh Instruments 公司); XS500 太阳光模拟器, 中教金源科技有限公司; TIS20 红外热成像仪, 美国 Fluke 公司; PTX-FA210S 电子分析天平, 华志电子科技有限公司。

## 1.2 实验过程

1.2.1 水溶性酚醛树脂的制备 参照文献[21]方法, 将苯酚(211.5 g)、木质素磺酸钠(23.5 g)和氢氧化钠(5.4 g)加入配有搅拌器和冷凝管的三颈烧瓶中。加热至 60 °C, 搅拌均匀后再加热至 80 °C, 反应 0.5 h; 随后加入甲醛溶液(305 g), 在恒温条件下反应 2.5 h; 然后, 在 50 °C 条件下, 进行减压真空脱水, 控制脱水水量为 90 mL, 得到水溶性酚醛树脂。

1.2.2 泡沫碳的制备 参照文献[22]方法, 首先将十二烷基磺酸钠(1 g)、十二醇(1 g)和树胶粉(1 g)加入去离子水(50 mL)中, 在 60 °C 下溶解完全, 而后在室温条件快速搅拌至体积达到 400 mL, 制得液相泡沫。将液相泡沫(80 mL)加入到水溶性酚醛树脂(40 g)中, 混合均匀; 然后加入 MDI(17 g), 搅拌直至无流动性; 将混合物静置固化 25 min, 然后冷冻干燥 24 h; 进一步, 将样品在 80 °C 下干燥 12 h, 得到多孔树脂; 将多孔树脂在埋炭 600 °C 条件下热处理 3 h, 制备得到泡沫碳样品(CF)。最后, 将样品切成 2 cm×2 cm×0.5 cm 的样块。

1.2.3 泡沫碳负载一维 TiO<sub>2</sub> 光热催化材料的制备 首先对制备的泡沫碳样品进行预处理: 用浓硝酸浸泡 2 h, 随后用去离子水和超声波清洗后烘干。将处理完成的泡沫碳浸泡在 TiCl<sub>4</sub> 溶液(0.1 mol/L)中 20 min, 而后在 80 °C 下干燥 30 min; 重复上述步骤 4 次, 将所得样品在 350 °C 下退火 30 min, 备用。水热反应前驱液的制备: 将 TBT(1 mL)加入到浓盐酸(30 mL)和去离子水(30 mL)中, 搅拌 40 min。然后, 将 350 °C 退火后的样品与制备的前驱液一起转移至不锈钢高压釜中, 分别在 140, 150 和 160 °C 下水热反应 10 h, 经无水乙醇和去离子水洗涤后于 70 °C 下干燥, 即得到泡沫碳负载一维 TiO<sub>2</sub> 光热催化材料(CF@RT), 根据水热温度的不同分别记为 CF@RT140, CF@RT150 和 CF@RT160。

1.2.4 光热水蒸发性能测试 样品的光热水蒸发性能通过自组装设备进行测试。采用 XS500 太阳光模拟器模拟 1 个标准太阳光, 在样品表面垂直照射; 采用 TIS20 红外热成像仪测试样品的表面温度; 采用 PTX-FA210S 电子分析天平实时记录整个光热水蒸发过程的质量损失, 水蒸发率从样品表面温度趋于稳定时开始统计计算。

1.2.5 光催化降解性能测试 样品的光催化性能通过在光热水蒸发过程中同时降解 MB 进行分析。将 MB 水溶液(5 mg/L)加入到石英比色皿中, 然后让样品漂浮在 MB 溶液表面, 同步测试水蒸发性能和降解性能。在降解性能测试之前, 首先将测试系统置于暗光环境下动态吸附 12 h, 以达到吸附平衡; 然后, 将测试系统置于模拟太阳光(1 kW/m<sup>2</sup>)下进行光催化降解实验。采用紫外-可见分光光度计每隔 30 min 测试样品溶液的吸光度变化, 连续测定 2.5 h, 以 660 nm 处对应的吸光度分析 MB 的降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CF@RT 光热催化材料的表征

图 1(A)给出了 CF 和 CF@RT 样品的 XRD 谱图。CF 样品在 2θ=23° 附近出现对应于有机树脂热解形

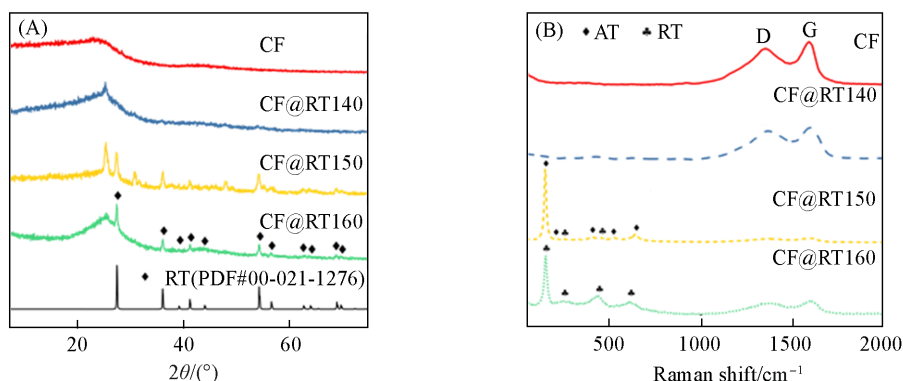


Fig. 1 XRD patterns(A) and Raman spectra(B) of CF and CF@RT samples

成的无定型碳的宽带特征衍射峰。CF@RT140样品中除了在 $2\theta=23^\circ$ 附近出现宽带特征峰外,还出现了对应于锐钛矿型(AT)二氧化钛(101), (112), (200), (211), (204)和(116)晶面的衍射峰<sup>[23]</sup>,但衍射峰强度较弱,结晶性低;当水热温度进一步升高至 $150^\circ\text{C}$ 时,CF@RT150样品二氧化钛结晶度有所增强,但除了存在锐钛矿特征衍射外,还出现了衍射强度更高的金红石(RT)和板钛矿(BT)特征峰;随着水热温度进一步升高,CF@RT160样品结晶度变化不大,但二氧化钛晶体结构转变为以金红石型结构为主<sup>[24]</sup>。上述分析结果表明,样品制备过程中随着水热温度从 $140^\circ\text{C}$ 升高到 $160^\circ\text{C}$ ,形成的二氧化钛的结晶度有所增强,晶型也从锐钛矿型逐步转变为金红石型。

采用激光拉曼光谱表征了CF和CF@RT样品的物相组成[图1(B)]。可见,CF样品在 $1350$ 和 $1590\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了碳的D带和G带宽泛特征峰,分别反映石墨结构的无序程度和有序程度,这是树脂热解碳的特征响应。CF@RT140样品显示与CF相似的特征峰,未发现明显的二氧化钛的拉曼光谱峰,这可能是由于二氧化钛在该温度下结晶性较低导致;随着水热温度进一步升高,可以观察到,CF@RT150样品中除了碳的特征峰以外,还出现对应于锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 和金红石型 $\text{TiO}_2$ 的拉曼光谱特征散射,表明 $\text{TiO}_2$ 成功负载;当水热温度达到 $160^\circ\text{C}$ 时,CF@RT160样品则表现出与XRD一致的结果,拉曼光谱特征峰以无定型碳和金红石型 $\text{TiO}_2$ 为主。XRD和Raman表征结果均证明,二氧化钛已成功负载到泡沫碳结构中,且水热温度对二氧化钛结晶性和晶型有显著影响。

采用TG-DSC分析了CF@RT样品的热变化过程[图2(A)~(C)]。通过DSC曲线可见,CF@RT140和CF@RT150样品除了在 $485^\circ\text{C}$ 处存在泡沫碳的氧化分解过程外,在 $568^\circ\text{C}$ 处存在明显的相转变过程,这是锐钛矿向金红石的转变,而CF@RT160样品由于只存在金红石相,在加热过程中仅出现泡沫碳的氧化过程,这与XRD和拉曼光谱分析结果一致。通过TG曲线可以分析CF@RT样品经空气氧化处理后的残余灰分量,由于样品主要成分为泡沫碳和 $\text{TiO}_2$ ,灰分质量可近似反映复合蒸发器中 $\text{TiO}_2$ 的负载量。从TG曲线残留质量百分比可以看出,水热温度提高也可在一定程度上提升 $\text{TiO}_2$ 的负载量,这有助于光催化降解过程。

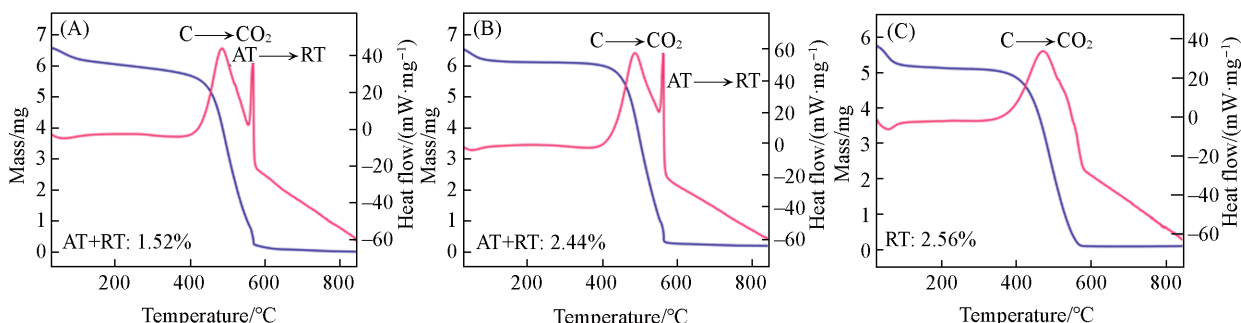


Fig. 2 TG-DSC patterns of CF@RT140(A), CF@RT150(B) and CF@RT160(C)

通过SEM分析CF和CF@RT样品的微观结构。由图3(A)可见,CF样品呈现出典型的多孔网络结

构, 多孔孔壁光滑且孔径在  $10\sim 50\ \mu\text{m}$  间分布, 符合界面光热吸收体孔结构的要求, 可为水和水蒸气提供良好的传输通道. 图3(B)~(D)为复合样品的SEM照片, 从低倍照片可以看出, 水热处理对样品的多孔结构影响不大, 复合吸收体仍展现出泡沫碳典型的网络结构, 只是在样品表面生长了一定量的次生纳米结构; 从不同复合样品的高倍SEM照片可以看出, 经水热处理后, 样品中均生长出一维纳米棒结构, 且随着水热温度升高, 纳米棒结构形态更加清晰, 生成量也有所增加; 特别在  $160\ \text{°C}$  水热处理后, 一维纳米棒大量覆盖在泡沫碳表面, 表现出阵列分布趋势, 形成厚度约为  $3\ \mu\text{m}$  的一维  $\text{TiO}_2$  纳米棒层.

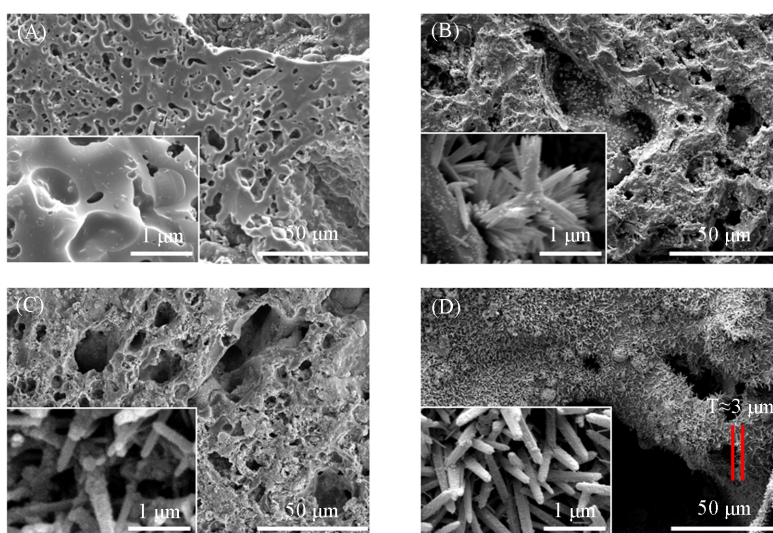


Fig. 3 SEM images of CF(A), CF@RT140(B), CF@RT150(C) and CF@RT160(D)

对CF@RT160样品中的纳米棒进行了能量色散X射线光谱(EDS)元素扫描分析[图4(A)~(D)], 纳米棒成分主要由Ti和O元素构成. 图5(A)为CF@RT160样品的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片, 可以看到泡沫碳和纳米棒的界面[图5(B)]以及金红石型  $\text{TiO}_2$  对应的(110)晶面的晶格条纹[图5(C)], 与拉曼光谱分析结果一致. 证明水热过程使泡沫碳表面成功生长出一维金红石二氧化钛纳米棒结构, 这为光催化降解提供了反应活性点.

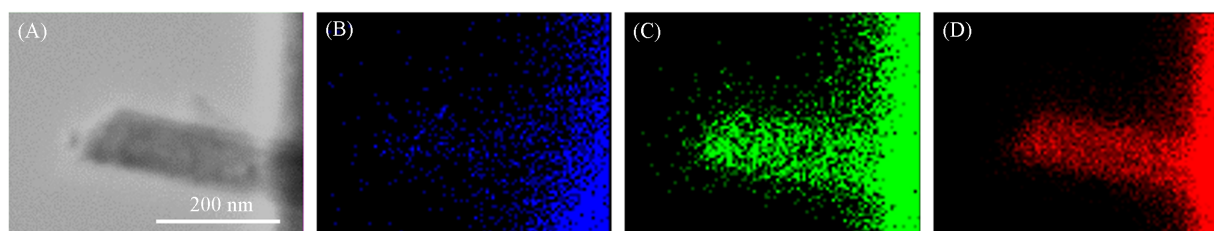


Fig. 4 TEM image(A) and EDS element mapping images of C(B), O(C) and Ti(D) of CF@RT160

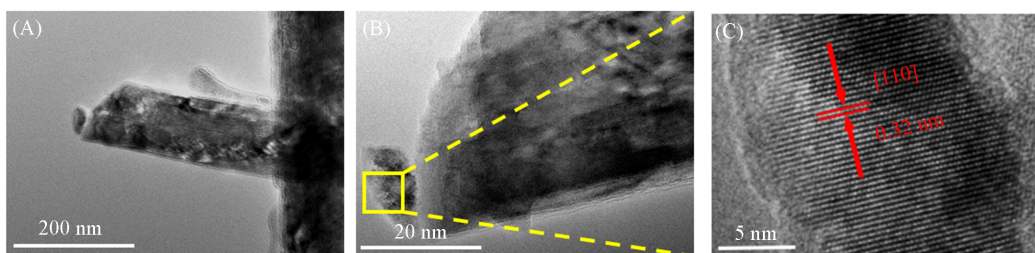


Fig. 5 HRTEM images of CF@RT160

## 2.2 CF@RT光热催化材料的催化性能

采用UV-Vis测量了在  $200\sim 2500\ \text{nm}$  波长范围内样品的透射和反射光谱(图6), 以研究CF和

CF@RT的光吸收性能. 由图6(A)可见, CF和CF@RT样品均表现出极低的光透过率, 光的吸收主要由反射决定. 由图6(B)可见, 由于二氧化钛比CF的光反射率大, 其引入也使得CF@RT复合样品具有更高的反射率; 结合SEM结果, CF@RT160表面生长了更多的一维纳米棒TiO<sub>2</sub>, 因而反射率最高. 所有样品的光吸收率如图6(C)所示, 可见, CF和CF@RT样品均表现出宽泛的光吸收特性, 整体光吸收率达到85%以上, 满足了界面光热蒸发器的要求; 复合样品因二氧化钛的引入光吸收率有所降低.

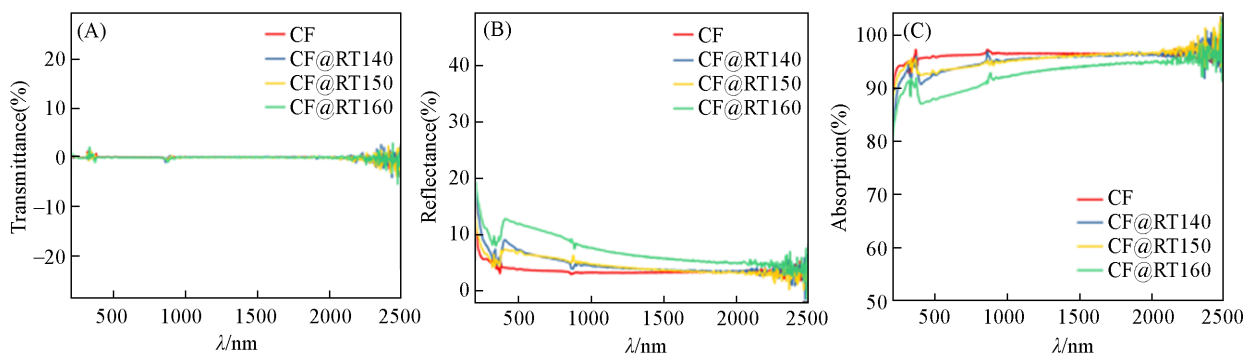


Fig. 6 Transmittance spectra(A), reflectance spectra(B) and absorption spectra(C) of CF and CF@RT

在一个太阳光强下测试了CF和CF@RT样品的界面光热水蒸发性能. 图7(A)给出了CF和CF@RT进行光热水蒸发测试时样品表面温度的实时变化曲线, 可见, 所有样品的表面温度都经历快速升温到趋于稳定两个阶段, 初期的快速升温主要归因于蒸发器吸收光能后高效的光热转换, 此时光热转换过程大于固-液界面的热传递过程, 在蒸发后期, 光热转换与热传递逐渐达到平衡, 使温度趋于稳定; 比较不同样品的表面温度变化可以看出, CF@RT复合样品均表现出比CF样品低的表面温度, 这主要是因为相比于CF样品, CF@RT样品因引入二氧化钛后光吸收率有所降低. 对CF和CF@RT体系的光热水蒸发效率进行分析, 图7(B)示出了不同体系的实时质量损失曲线和水蒸发率, 可见, 引入二氧化钛后, 因光吸收率的降低, 复合样品的水蒸发率较CF呈现下降趋势, 生长最多一维TiO<sub>2</sub>纳米棒的CF@RT160体系的蒸发率降低至 $0.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ [图7(B)插图].

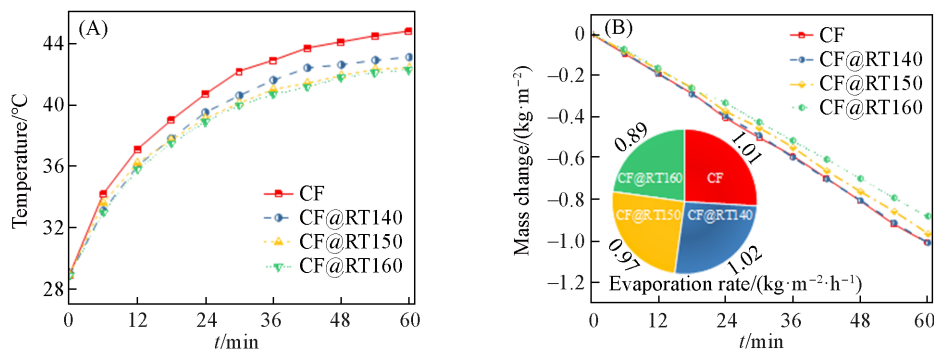


Fig. 7 Water evaporation performance of different systems

(A) Real-time surface temperature; (B) mass loss and water evaporation rate(inset).

在光热水蒸发测试过程中, 同步分析了不同蒸发器的MB光催化降解性能. 图8(A)~(D)分别为各样品在暗态环境中吸附12 h前后的吸附率曲线, 可见, 吸附12 h后, CF, CF@RT140, CF@RT50和CF@RT160吸附率分别为62.5%, 64.4%, 57.1%和60.5%. 得益于泡沫碳的多孔网络结构, 样品的吸附率都在60%左右, 这有助于TiO<sub>2</sub>对MB分子的捕获, 促进异相光催化反应的进行.

图9(A)和(B)分别为CF和CF@RT160样品连续降解MB溶液的紫外-可见光谱, 复合样品体系曲线吸光度值下降更快, 表明了TiO<sub>2</sub>的光催化降解过程. 不同光热催化体系的MB降解效率如图9(C)和(D)所示, 可见, 引入一维纳米TiO<sub>2</sub>后, 复合蒸发器对MB的降解效率明显提升; 且随着TiO<sub>2</sub>结晶性和生成量增多, 降解率逐渐增高, CF@RT160表现出最优的MB降解率(2.5 h, 74%), 约为CF体系的3倍, 证明TiO<sub>2</sub>光催化剂的引入确实能辅助降解有机污水中的污染物, 对解决光热污水处理过程中污

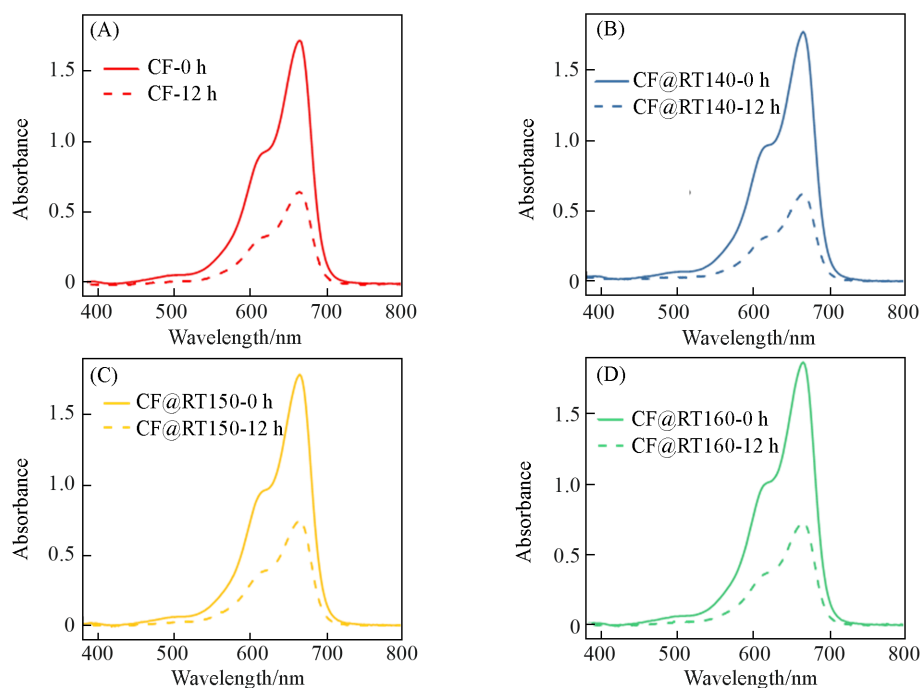


Fig. 8 12 h dark MB adsorption rate of CF(A), CF@RT140(B), CF@RT150(C), CF@RT160(D) samples

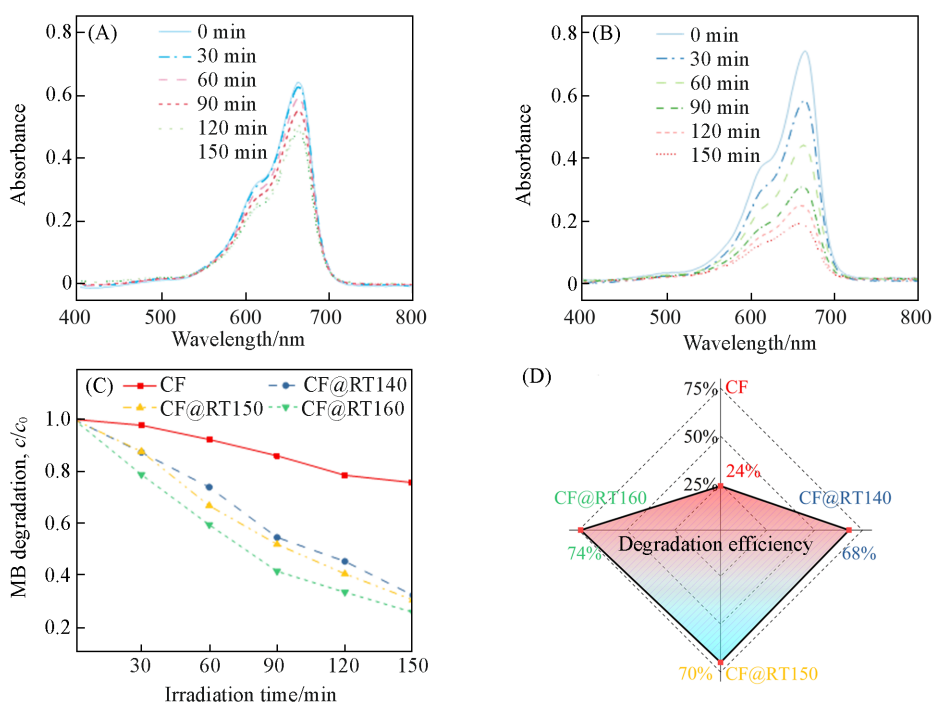


Fig. 9 UV-Vis absorption spectra of CF(A) and CF@RT160(B) for catalytic degradation of MB under sunlight and MB degradation activity of CF@RT photocatalytic system(C, D)

染物的沉积问题有积极作用。

另外,还分析了复合样品CF@RT160光热催化反应后的SEM照片(图10),由图10(A)可见,纳米棒的分布趋势没有明显变化,由图10(B)也可见,纳米棒仍保持原有的阵列形态,表明水热原位生长的TiO<sub>2</sub>纳米棒具有稳定的结构。

为了进一步验证光催化降解过程有助于抑制污染物沉积,并对光热水蒸发有促进作用.选择CF@RT160与CF样品进行长时间的光热水蒸发循环测试,分析污染物的逐渐降解对水蒸发性能的影响(图11).由图11(A)和(B)可见,CF与CF@RT160样品在经过4 h循环蒸发测试过程中,其水蒸发率的

变化趋势具有显著区别. 纯泡沫碳样品水蒸发速率随循环次数的增加而逐渐降低, 而对于CF@RT160样品, 变化趋势则相反, 随着循环时间延长, 蒸发率逐渐升高, 经4次循环后蒸发率高于纯CF样品 [图 11(C)]. 这主要是由于CF样品表面的水被快速蒸发后, 会有越来越多的MB沉积, 阻碍太阳光的吸收转化; 而CF@RT160样品表面的MB会被二氧化钛降解, 保证了太阳光的有效吸收, 且TiO<sub>2</sub>发生光催化反应过程中电子-空穴对的复合会产生热量, 这部分热量也对光热水蒸发有促进作用. 因此, 上述光热水蒸发循环测试数据充分证明光催化效应对光热水蒸发过程有显著的促进作用.

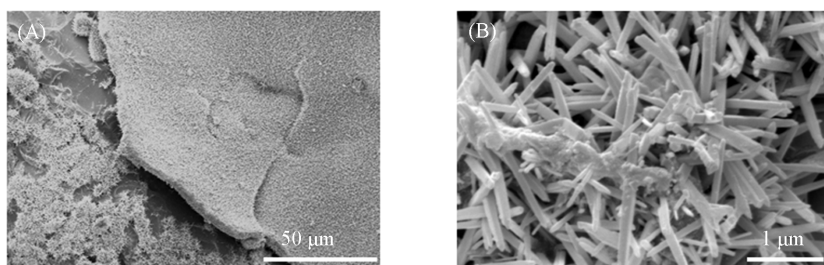


Fig. 10 SEM images of CF@RT160 after reaction

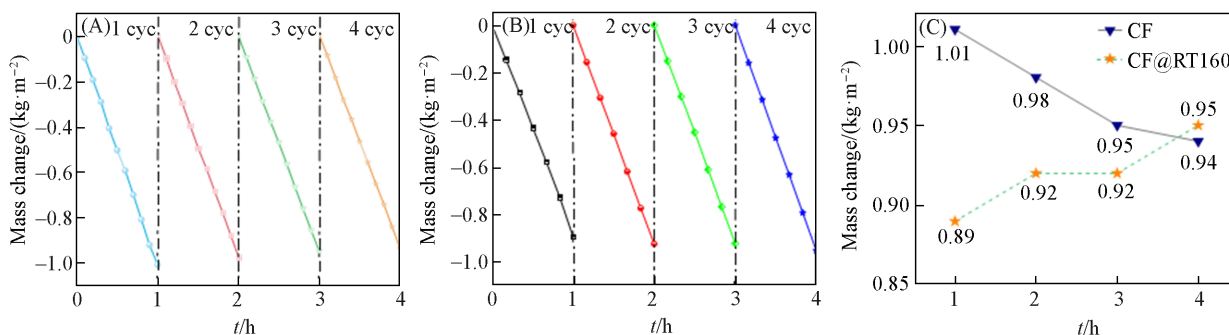


Fig. 11 Cyclic mass loss of CF(A) and CF@RT160(B) system, cyclic evaporation rate of CF and CF@RT160 system(C)

### 2.3 光热催化机理

采用光谱控制实验分析光热效应在TiO<sub>2</sub>催化降解MB反应中的作用, 将1个太阳光通过滤光片滤光得到单纯紫外光和可见-红外光, 研究在不同波段光作用下体系的光热水蒸发性能和光催化性能. 图 12(A)和(B)分别为CF@RT160样品在全光谱(Full)、紫外光(UV)、可见-红外光(IR)照射1 h的表面温度变化过程和质量损失率, 可见, 样品在可见-近红外光作用下获得了比紫外光更高的光热转换温度, 其质量损失率约为0.7 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 为单独紫外光照射的2.88倍, 说明水蒸发过程中的热量大部分由可见-近红外光转化而来.

图 12(C)和(D)为CF@RT160样品在全光谱、紫外光、可见-红外光照射下MB降解率随时间的变化过程, 可见, 近红外光虽可提供较好的光热转换性能, 但光催化降解活性远低于紫外光, 说明光催化降解MB主要是源于TiO<sub>2</sub>与紫外光的响应, 可产生具有氧化还原能力的光生电子-空穴对. 此外, 从上述光谱控制降解实验结果还可以看出, 单独的UV和IR光催化降解MB效率之和仍低于全光谱条件下的降解率, 说明光热效应产生的热量对光催化降解反应有促进作用<sup>[25]</sup>.

为了阐明光热效应促进光催化反应的作用机理, 采用全功能稳态及瞬态荧光光谱仪来研究光生电子的产生和传输过程(图 13). 图 13(A)为CF@RT160样品在25~100 °C不同温度条件下测试得到的稳态荧光(PL)光谱(激发波长为365 nm), 可见, 样品在500 nm附近存在一个清晰的荧光发射峰, 且发射峰强度随着温度的升高而降低, 表明热效应会促进电子-空穴对(e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>)的分离, 并加快载流子迁移, 抑制复合衰减发光过程, 这是光热促进光催化进程的具体表现.

图 13(B)为样品在不同温度下的瞬态荧光寿命曲线, 荧光寿命变化从更深层次分析了热效应对光生e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>对复合的抑制过程. 当使用最佳激发波段进行光子定量检测时, CF@RT160样品在50和100 °C

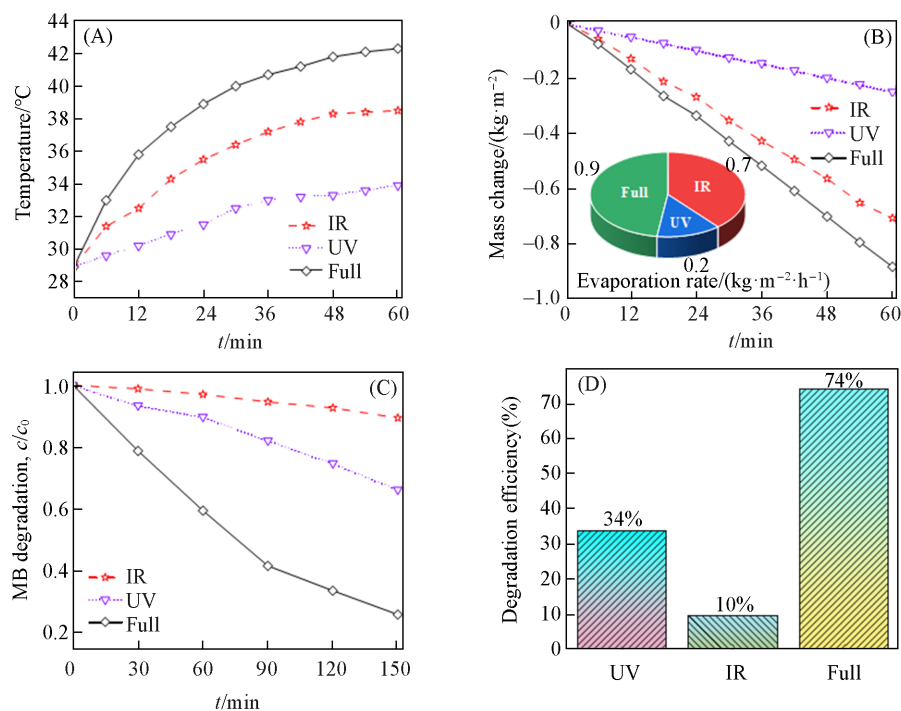


Fig. 12 Surface temperature(A), mass change rate and water evaporation rate(inset)(B), MB photocatalytic degradation activity(C) and MB photocatalytic degradation efficiency(D) of CF@RT160 at different wavelengths

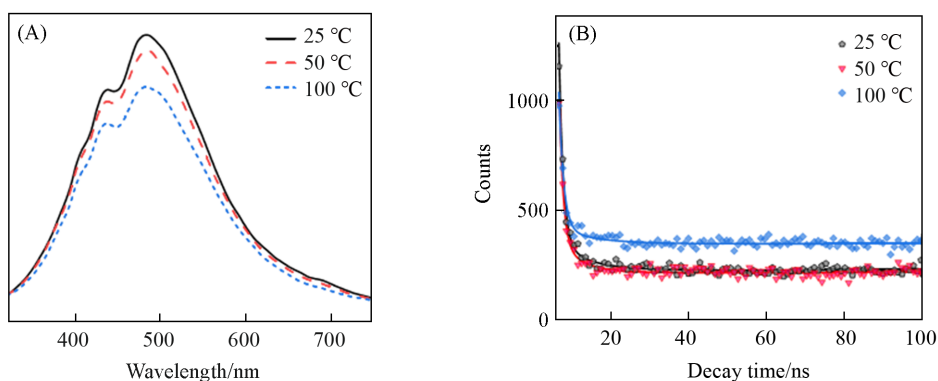


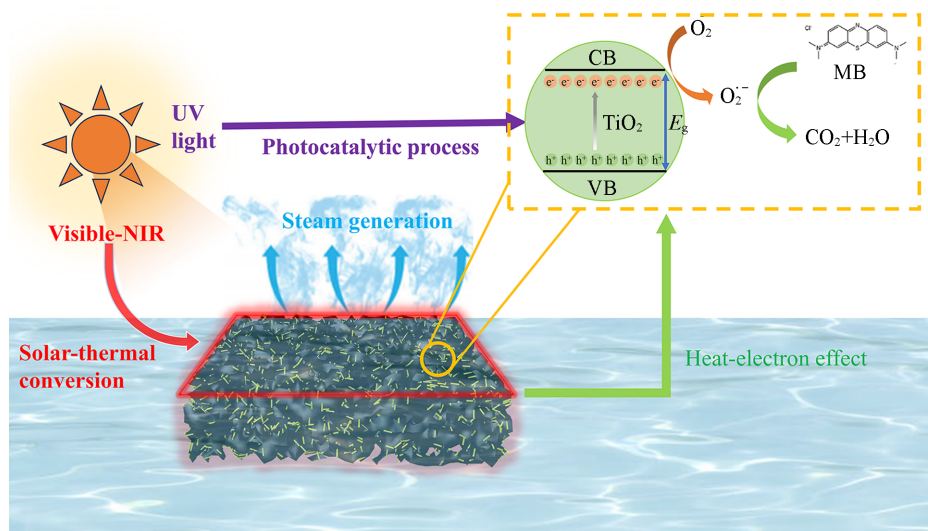
Fig. 13 PL emission spectra of CF@RT160 samples at different temperatures(A), and transient fluorescence spectra corresponding to PL emission peaks(B)

下具有更长的衰减时间,其相关的寿命拟合数据列于表1(其中, $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 分别表示被激发的电子在跃迁至导带后直接回落至价带与空穴复合和向表面迁移过程中在体相内的复合所需要的时间,而 $A_1$ 和 $A_2$ 分别代表发生该类型复合的比例)。可见,温度升高时样品的平均荧光寿命逐渐延长,证明热效应可有效促进 $e^-h^+$ 对的分离<sup>[26]</sup>,进而延长复合衰减发光时间。上述结果表明,光热对光催化过程的激励作用主要是由于热效应加快了光生 $e^-h^+$ 对的分离效率。

Table 1 Parameters obtained by nonlinear fitting of CF@RT160 transient fluorescence spectrum

Sample	Temperature/°C	Decay time/ns		Relative amplitude(%)		Average lifetime/ns
		$\tau_1$	$\tau_2$	$A_1$	$A_2$	
CF@RT160	25	0.93	4.21	48.93	51.07	3.64
CF@RT160	50	1.02	5.81	46.79	53.21	5.17
CF@RT160	100	1.20	8.99	55.20	44.80	7.89

综上所述, 泡沫碳和TiO<sub>2</sub>不仅在分工上表现出不同的功能, 而且对彼此表现出协同的激励作用. 具体的光热催化机理见 Scheme 1, 泡沫碳作为光热介质利用可见-近红外光产生热量, 实现水蒸发, 而TiO<sub>2</sub>可以吸收紫外光产生光致电子-空穴对进行光催化降解. 同时, 得益于MB的持续降解和光热过程引起的热电子效应, 样品表面的污染物沉积受到抑制, 光诱导的e<sup>-</sup>和h<sup>+</sup>的分离和转移速度更快. 光热水蒸发和光催化降解过程同步促进, 实现了协同效应.



Scheme 1 Working mechanism of photothermal catalytic coordination

### 3 结 论

将光催化剂引入泡沫碳中, 在泡沫碳表面负载一维TiO<sub>2</sub>光催化材料, 制备了泡沫碳/一维TiO<sub>2</sub> (CF@RT)复合光热催化材料; 通过控制水热温度, 可有效调控TiO<sub>2</sub>的晶型结构和生成量, 当水热温度为160 °C时, 制备的一维TiO<sub>2</sub>纳米棒生成量最多, 且主要为金红石结构; TiO<sub>2</sub>的引入使得复合蒸发器兼具光热水蒸发和光催化降解性能, 在1 kW/m<sup>2</sup>的太阳光照强度下, CF@RT160样品光热催化综合性能最优, 其在2.5 h使MB内光催化降解率达到74%; 此外, 泡沫碳和TiO<sub>2</sub>的结合还使光热和光催化之间存在协同促进效应, 光催化过程能抑制污染物沉积, 促进光热水蒸发性能持续提升, 光热效应又可加速光生电子-空穴对的分离和迁移, 促进光催化降解. 本研究的一体化蒸发器成本低和制备工艺简单, 为有机污水净化提纯提供了可参考的思路.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Haddeland I., Heinke J., Biemans H., Eisner S., Flörke M., Hanasaki N., Konzmann M., Ludwig F., Masaki Y., Schewe J., Stacke T., Tessler Z. D., Wada Y., Wissler D., *PNAS*, **2014**, *111*(9), 3251—3256
- [ 2 ] Wang Z., Wu X., He F., Peng S., Li Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(22), 2011114
- [ 3 ] Yang T., Wang S., Benetti D., Wang K., Sun Y., Ji H., Qian T., Yan C., Rosei F., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *428*, 131199
- [ 4 ] Neumann O., Feronti C., Neumann A. D., Dong A., Schell K., Lu B., Kim E., Quinn M., Thompson S., Grady N., Nordlander P., Oden M., Halas N. J., *PNAS*, **2013**, *110*(29), 11677—11681
- [ 5 ] Xu X. J., Li B., Lin M. X., Zhan S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(10), 20220361(许晓坚, 李博, 林猛泉, 詹硕. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(10), 20220361)
- [ 6 ] Yang Z. H., Cheng H. J., Yang Y., Liu H., Du F. P., Zhang Y. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(10), 20220181(杨兆华, 成鸿静, 杨弋, 刘辉, 杜飞鹏, 张云飞. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(10), 20220181)
- [ 7 ] Tang H. Y., Zi L. M., Zhang B., Fu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(2), 20230379(唐海燕, 自丽梦, 张冰, 付昱. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(2), 20230379)
- [ 8 ] Yao P., Gong H., Wu Z. Y., Fu H., Li B., Zhu B., Ji J., Wang X., Xu N., Tang C., Zhang H., Zhu J., *Nat. Sustainability*, **2022**, *5*(4), 348—356
- [ 9 ] Politano A., Argurio P., Di Profio G., Sanna V., Cupolillo A., Chakraborty S., Arafat H. A., Curcio E., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(2), 1603504

- [10] Neumann O., Urban A. S., Day J., Lal S., Nordlander P., Halas N. J., *ACS Nano*, **2013**, 7(1), 42—49
- [11] Wang P., *Environ. Sci.: Nano*, **2018**, 5(5), 1078—1089
- [12] Song H., Liu Y., Liu Z., Singer M. H., Li C., Cheney A. R., Ji D., Zhou L., Zhang N., Zeng X., Bei Z., Yu Z., Jiang S., Gan Q., *Adv. Sci.*, **2018**, 5(8), 1800222
- [13] Ghasemi H., Ni G., Marconnet A. M., Loomis J., Yerci S., Miljkovic N., Chen G., *Nat. Commun.*, **2014**, 5(1), 4449
- [14] Xia Y., Li Y., Yuan S., Kang Y., Jian M., Hou Q., Gao L., Wang H., Zhang X., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(32), 16212—16217
- [15] Liu Y., Lou J., Ni M., Song C., Wu J., Dasgupta N. P., Tao P., Shang W., Deng T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(1), 772—779
- [16] Cai M., Wu Z., Li Z., Wang L., Sun W., Tountas A. A., Li C., Wang S., Feng K., Xu A. B., Tang S., Tavasoli A., Peng M., Liu W., Helmy A. S., He L., Ozin G. A., Zhang X., *Nat. Energy*, **2021**, 6(8), 807—814
- [17] Mu X., Chen L., Qu N., Yu J., Jiang X., Xiao C., Luo X., Hasi Q., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 636, 291—304
- [18] Zhang H., Luo W., Du Y., Shi H., Zeng G., Yan X., Li X., *Desalination*, **2023**, 564, 116821
- [19] Nagakawa H., Nagata M., *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, 9(2), 2101581
- [20] Huang J., He Y., Wang L., Huang Y., Jiang B., *Energy Convers. Manage.*, **2017**, 132, 452—459
- [21] Wang F., Zhao L., Fang W., He X., Liang F., Chen H., Chen H., Du X., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2016**, 13(1), 133—139
- [22] Du X., Zhao L., Chen H., Qu W., Lei Z., Li Y., Li S., *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2013**, 436, 599—603
- [23] Chen X., Liu L., Yu P. Y., Mao S. S., *Science*, **2011**, 331(6018), 746—750
- [24] Liu X., Cheng H., Guo Z., Zhan Q., Qian J., Wang X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(46), 39661—39669
- [25] Li Y., Shen Q., Guan R., Xue J., Liu X., Jia H., Xu B., Wu Y., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(3), 1025—1040
- [26] Gu Z., Shan Z., Wang Y., Wang J., Liu T., Li X., Yu Z., Su J., Zhang G., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(2), 108356

(Ed.: Y, K, S)