

文章编号: 1008-9357(2025)06-0519-12

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250603002

两性离子共聚物/聚吡咯复合冻胶的光热水蒸发

张道威, 郝靖, 何卫东

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

摘要: 在海水的界面光热水蒸发过程中, 盐结晶会极大降低蒸发器的蒸发效率。为此, 使用两性离子单体甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱(SBMA)与亲水性单体丙烯酰胺(AM)进行冷冻共聚, 制备了两性离子共聚物冻胶。通过氧化偶联聚合原位负载聚吡咯构建光热水蒸发器, 利用两性离子的抗聚电解质效应提高蒸发器的耐盐性。通过优化冻胶的共聚组成, 结合扫描电子显微镜对不同组成冻胶的孔结构进行微观表征, 并采用暗蒸发实验测定其等效蒸发焓。结果表明: 当在一个太阳光强度照射下(即入射光强为 1 kW/m^2)时, 蒸发器的纯水蒸发速率最高可达 $2.39 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 在 8 h 的海水蒸发实验中未发生盐结晶现象, 最高蒸发速率达到 $2.41 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 平均蒸发速率为 $2.23 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 收集的水达到了世界卫生组织(WHO)饮用水标准。

关键词: 两性离子共聚物; 聚吡咯; 冻胶; 界面光热水蒸发; 海水淡化; 耐盐性

中图分类号: O632.63

文献标志码: A

Photothermal Water Evaporation of Zwitterionic Copolymer/Polypyrrole Composite Cryogels

ZHANG Daowei, HAO Jing, HE Weidong

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: During the interfacial photothermal water evaporation process of seawater, salt crystallization significantly reduces the evaporation efficiency of the evaporator. To address this challenge, a series of zwitterionic copolymer cryogels were synthesized through cryogenic copolymerization of the zwitterionic monomer, sulfobetaine methacrylate, and the hydrophilic monomer, acrylamide. Subsequently, a photothermal water evaporator was constructed by *in situ* loading polypyrrole via oxidative coupling polymerization. The salt resistance of the evaporator was enhanced by the anti-polyelectrolyte effect of the zwitterionic side groups. To systematically elucidate how the equivalent evaporation enthalpy depends on copolymer composition and pore architecture, the cryogel composition was optimized. Scanning electron microscopy was used to observe the pore structures of cryogels with different compositions. Additionally, dark evaporation experiments were performed to determine their equivalent evaporation enthalpies. Under simulated one-sun illumination (incident intensity: 1 kW/m^2), the evaporator achieved a maximum evaporation rate of $2.39 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ for pure water. In an 8 h seawater evaporation test, no salt crystallization was observed while the evaporator achieved a peak evaporation rate of

收稿日期: 2025-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(21274136; 21674105)

作者简介: 张道威(1999—), 男, 安徽芜湖人, 硕士, 主要研究方向为界面光热水蒸发。E-mail: zdw88@mail.ustc.edu.cn

通信联系人: 何卫东, E-mail: [wdhe@ustc.edu.cn](mailto:wuhe@ustc.edu.cn)

引用格式: 张道威, 郝靖, 何卫东. 两性离子共聚物/聚吡咯复合冻胶的光热水蒸发 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(6): 519-530.

Citation: ZHANG Daowei, HAO Jing, HE Weidong. Photothermal Water Evaporation of Zwitterionic Copolymer/Polypyrrole Composite Cryogels [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(6): 519-530.

2.41 kg/(m²·h) with an average value of 2.23 kg/(m²·h). Notably, the quality of the collected water meets the drinking water standards.

Key words: zwitterionic copolymer; polypyrrole; cryogel; interfacial photothermal water evaporation; seawater desalination; salt resistance

全球淡水资源短缺给人类社会带来重大威胁^[1,2]。鉴于人口分布与水资源供给的差异,找到普适于分散水源的纯净水获取方法至关重要。太阳能驱动的界面海水淡化(SDID)作为淡水短缺问题最具潜力的解决方法之一^[3,4],因其蒸发效率高、零碳排放、能耗低而备受瞩目^[5,6]。它使用可持续且环保的太阳光作为能源,直接高效地生产清洁水^[7]。然而,在对高浓度盐水进行连续处理时,蒸发界面处的盐水浓度会逐步上升并趋近饱和点,致使盐分在蒸发表面析出并堆积^[8]。这种盐结晶现象会对蒸发速率产生不良影响,包括增大太阳光的反射率、减少光吸收、堵塞供水及蒸汽逸出通道等,从而导致蒸发器无法正常工作^[9-12]。具有阴离子基团和阳离子基团的高分子材料因其独特的抗聚电解质(AP)效应,已被证实有望在高盐度盐水中实现出色的蒸发性能^[13-15]。

冻胶是一种具有相互贯通的大孔和高孔隙率的多孔材料,由于其独特的结构,应用十分广泛^[16-18]。利用亲水单体经冷冻聚合所制得的冻胶,展现出很高的溶胀度与极快的溶胀速率,这得益于冻胶亲水大孔所赋予的优势,即借助冻胶多孔结构的毛细管作用将足量水及时传输到蒸发界面^[19-21]。冻胶基体中的水分存在结合水、中间态水和自由水三种状态。其中,与冻胶基体直接作用的结合水及分子间氢键作用较强的自由水(形成较大水分子簇)气化所需能量较高;而介于两者之间的中间态水,因与高分子基体相互作用微弱且水分子间氢键作用较弱,其气化所需能量最低^[22,23]。调控冻胶基体的亲水性和孔结构,最大化中间态水的占比是提高光热水蒸发速率和效率的重要途径^[24,25]。在SDID技术应用中,光热材料通过与冻胶基体相结合,吸收并转化为太阳能,采用不同的热管理途径实现热能集中和定位加热,显著提升能量利用率^[26,27]。本课题组提出了将聚丙烯酰胺(PAM)冻胶置于含有甲醛和亚硫酸钠的碱性溶液中进行磺化改性以提高其蒸发速率的方法^[28]。由于PAM引入了磺酸根,有效改善了亲疏水性平衡。在聚丙烯酰胺磺酸盐(PAM-S)的冻胶体系中,PAM-S蒸发器中水的蒸发焓(1187 J/g)不到纯水的一半,从而大幅提高了光热蒸发速率和效率。因此,对两性离子聚合物冻胶进行亲水共聚改性以降低其蒸发焓,是提高蒸发速率的有效策略。

本文利用两性离子单体甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱(SBMA)与亲水性单体丙烯酰胺(AM)冷冻共聚制备了两性离子共聚物冻胶(PSAC)。该冻胶经过氧化偶联聚合原位负载聚吡咯,并构建了光热水蒸发器,系统研究了冻胶共聚组成对共聚冻胶的性质、蒸发性能和耐盐性的影响。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

AM、SBMA、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、光引发剂659(HMHEP)、吡咯(Py):分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;无水三氯化铁(FeCl₃):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水氯化钙(CaCl₂):分析纯,西隆科学股份有限公司;去离子水:实验室自制。

1.2 冻胶与复合冻胶的制备

具有多级孔结构的两性离子共聚物复合冻胶的制备示意图如图1所示。

1.2.1 冻胶的制备 首先,将交联剂MBAA(0.11 g)、光引发剂HMHEP(0.02 g)、单体SBMA与AM按不同的物质的量之比(总物质的量固定为0.015 mol,AM的摩尔分数(x)分别为0.2、0.4、0.6、0.8)溶解在去离子水(10.0 g)中,将溶液转移至直径6 cm的培养皿中,在-15 °C的条件下将溶液冷冻3 h,产生的冰晶作为多级孔结构冻胶的牺牲模板。然后,将冷冻凝固的混合物置于-18 °C的冻融循环箱(上海建恒仪器有限公司DR402型)中,两盏紫外灯(30 W, 365 nm)分别置于培养皿上方和下方各10 cm处,通过紫外光引发聚合持续1 h,在液相微区单体聚合并交联形成聚合物网络。接着,将得到的冻胶取出,室温融化去除冰晶,并在去离子水中浸泡48 h,每8 h更换1次去离子水,以去除未反应的单体和未交联的聚合物。最后,在-50 °C下冻干

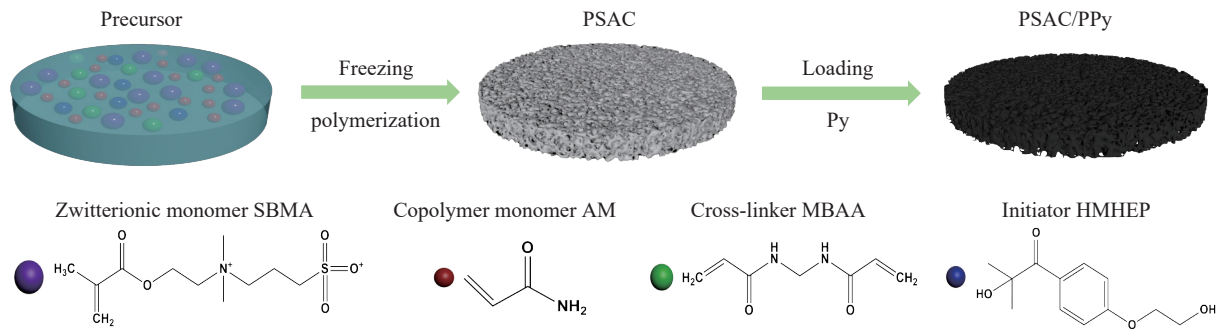


图1 PSAC/PPy 复合冻胶制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of PSAC/PPy cryogel

48 h 得到聚合物冻胶。当 AM 的摩尔分数为 x 时, 所得聚合物冻胶被命名为 PSAC- x 。作为对比, 当单体仅为 SBMA 或 AM 时, 所得均聚物冻胶分别命名为 PSBMA 和 PAM。

1.2.2 复合冻胶的制备 首先, 称取 0.5 g 的 Py 加入到 145 mL 盐酸 (1 mol/L) 中, 混合均匀, 再在冰水浴 (0 °C) 的条件下将上述不同冻胶 (PSAC- x 、PSBMA 和 PAM, 直径 6 cm 的圆片) 置于混合溶液中浸泡 2 h 以充分吸收 Py; 然后, 在磁力搅拌下加入含有 FeCl₃ (1.5 g) 的盐酸 (1 mol/L, 5 mL), 在冰水浴中聚合 5 h 后, 先置于水与乙醇体积比为 1:1 的混合溶液中浸泡 48 h, 接着转移至去离子水中继续浸泡 48 h, 在这 2 个浸泡过程中, 每 8 h 更换 1 次浸泡液, 以确保充分除去杂质; 最后, 将冻干得到的复合冻胶称重, 并计算聚吡咯 (PPy) 的负载量。

1.3 测试与表征

使用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司 iS™ 20 型) 表征所制备冻胶的化学结构, 波数范围为 4000~500 cm⁻¹, 样品为干态冻胶, 经 KBr 压片制得。

使用配备高速相机的动态接触角测量仪 (德国 Dataphysics 公司 OCA15 EC 型) 观察滴在干态冻胶表面水的接触角, 拍摄速率为 100 帧/秒。

使用钨灯丝扫描电子显微镜 (SEM, 德国 ZEISS 公司 EVO18 型) 分析冻胶孔结构和表面形态, 并在测试前对冻胶样品进行冻干和喷金。

使用配备积分球的紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR, 日本 Shimadzu 公司 SOLID3700 型) 直接测得 250~2500 nm 的太阳光反射率 (R) 和透射率 (T), 从而计算得到冻胶的太阳光吸收率 (A , $A = 1 - T - R$)。

使用自制海水淡化冷凝水收集装置收集净化后的冷凝水, 通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, 美国 Thermo Electron 公司 PlasmaQuad 3 型) 测定蒸发前后水的离子浓度。

1.4 溶胀性能测试

将冻胶片冻干并切成小方块, 称重并记录其初始质量 (m_0 , g)。将冻胶浸入水中, 在不同时刻取出溶胀冻胶, 用滤纸擦干冻胶表面水分, 称重并记录溶胀冻胶的质量 (m_s , g)。持续重复以上操作, 直到湿冻胶质量不变, 此时冻胶达到饱和溶胀。冻胶的溶胀度 (SR) 通过公式 (1) 得出。

$$SR = (m_s - m_0) / m_0 \quad (1)$$

1.5 冻胶中水的相对蒸发焓测定

参照文献方法^[28], 将饱和溶胀的冻胶样品和纯水 (对照组) 置于有隔板容器的上层, 将无水氯化钙置于容器底部以控制湿度, 然后将整个容器密闭, 完全浸入 45 °C 的恒温水浴槽 (上海东华凯利新材料科技有限公司 BY-28 型) 中, 容器内样品温度稳定在 44.3 °C。

为了降低实验过程中的蒸发误差, 确保蒸发面积一致, 将冻胶裁剪成 1.5 cm×1.5 cm 的方块。接下来, 使用锡纸将冻胶的底部和 4 个侧面包裹起来, 利用相机与 ImageJ 软件对冻胶的实际表面积进行测量。将纯净水置于直径 3 cm 的培养皿中。在温度、湿度相同的黑暗环境中, 进行纯水与饱和溶胀冻胶的蒸发实验。在这种条件下输入至纯水中的能量 (U_{in}) 与输入至冻胶体系中水的能量相等。根据公式 (2) 得出冻胶中水的等效蒸发焓 (E_{equ})。

$$U_{in} = E_w \Delta m_w / S_w = E_{equ} \Delta m_p / S_p \quad (2)$$

其中: E_w 为纯水蒸发焓(J/g); S_w 为纯水实际蒸发面积(cm^2); S_p 为冻胶实际蒸发面积(cm^2); Δm_p 为溶胀冻胶的质量变化(g); Δm_w 为纯水的质量变化(g)。

1.6 光热水蒸发实验

使用图 2 所示装置进行冻胶的光热水蒸发实验, 测试环境: 室温(20~25 °C), 相对湿度 35%~60%。以 CEL-HXF300/CEL-HXUV300 氙灯(装有 AM 1.5 G 滤光片)作为光源, 调节光源功率至入射光强为 1 kW/m^2 , 即一个太阳光强度。在光热水蒸发实验中, 先将伞状三聚氰胺海绵底部的伞柄嵌入聚苯乙烯泡沫中作为传水通道, 再将裁剪成直径 3 cm 的冻胶圆片与伞状三聚氰胺海绵的顶部接触。然后将整个系统放在盛有水的烧杯中, 水与伞状海绵底部保持接触以持续供水。蒸发器蒸发表面的温度由红外热像仪记录, 蒸发过程中的水体质量损失由连接到计算机的天平测量, 复合冻胶的实际蒸发表面积由 ImageJ 软件确定, 最终计算得到水蒸发速率。

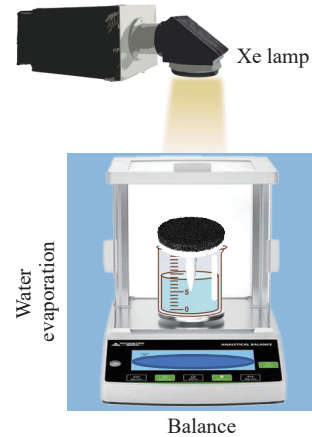


图 2 光热界面水蒸发系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of photothermal interface water evaporation system

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

不同冻胶的红外光谱如图 3(a)所示。2924、2854、 1677 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于 AM 和 SBMA 结构单元的甲基、亚甲基和羰基。在 1265 cm^{-1} 处检测到 AM 结构单元中酰胺基团的 C-N 伸缩振动, 在 974 cm^{-1} 处检测到 SBMA 结构单元所含磺酸基团的特征峰, 证实了 PSAC 冻胶的成功制备。随着 AM 摩尔分数的增加, 酰胺基团的 C-N 伸缩振动峰强度增加, 磺酸基团的特征峰强度降低。图 3(b)为 PSAC-0.8 负载聚吡咯前后的 FT-IR 谱图, PSAC-0.8/PPy 复合冻胶在 1542 cm^{-1} 和 924 cm^{-1} 处出现新的特征信号, 分别对应于吡咯环的 C=C 和 C-H 伸缩振动, 证实了聚吡咯的成功负载。

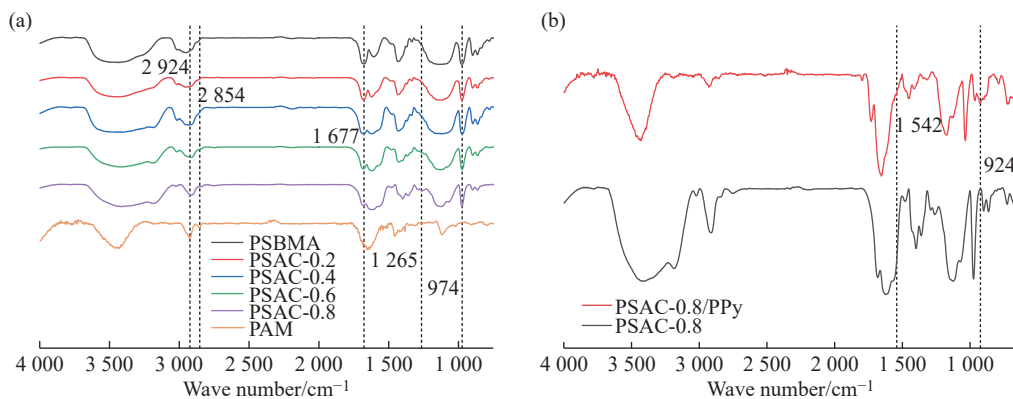
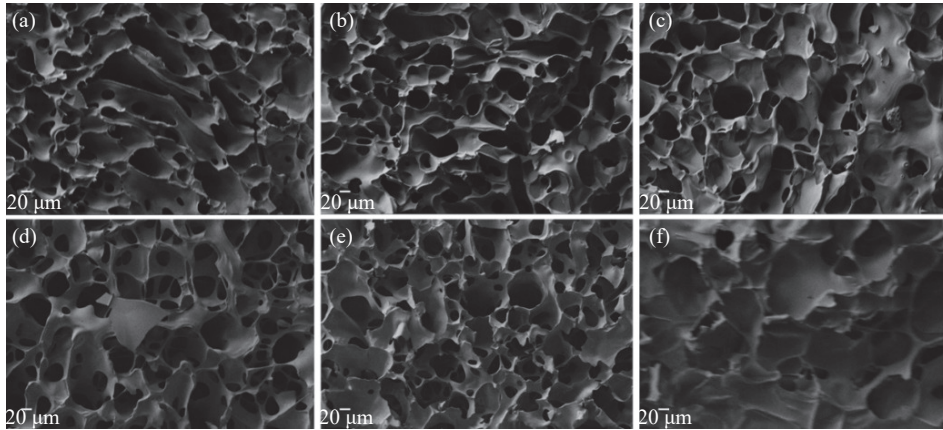


图 3 (a) 冻胶的 FT-IR 光谱; (b) PSAC-0.8 和 PSAC-0.8/PPy 的 FT-IR 光谱
Fig. 3 (a) FT-IR spectra of cryogels; (b) FT-IR spectra of PSAC-0.8 and PSAC-0.8/PPy

2.2 表观形貌

从冻胶样品的 SEM 照片(图 4)可知, PSAC 冻胶具有大孔套小孔的多级孔结构, 孔相互贯通, 孔径大多在 $10 \mu\text{m}$ 以上, 这种特殊的孔结构赋予材料出色的水传输性能。值得注意的是, 随着冻胶中 AM 摩尔分数的增加, 冻胶孔径呈现出逐步增大的趋势。通过 ImageJ 软件分析 SEM 照片, 确定 PSBMA、PSAC-0.2、PSAC-0.4、PSAC-0.6、PSAC-0.8 和 PAM 冻胶的平均孔径分别为 26、28、36、46、48 μm 和 52 μm 。

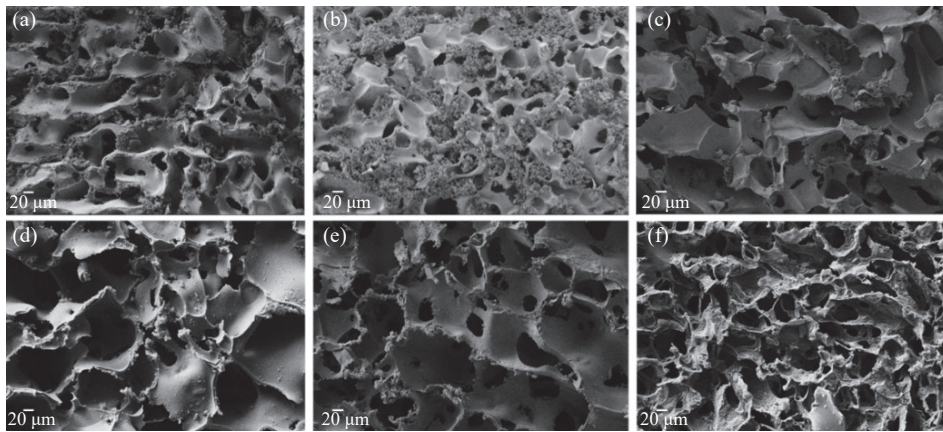


(a) PSBMA; (b) PSAC-0.2; (c) PSAC-0.4; (d) PSAC-0.6; (e) PSAC-0.8; (f) PAM

图 4 冻胶的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of cryogels

复合冻胶的 SEM 照片如图 5 所示。两性离子结构单元的磺酸基团与吡咯环之间存在氢键相互作用以及酸碱反应成盐后的静电相互作用, 这些作用有助于冻胶孔壁对吡咯单体的吸附, 从而促进聚吡咯牢固附着于 PSAC 冻胶孔壁表面。由图 5 可知, 随着 AM 摩尔分数的增加, 冻胶的孔径逐渐减小, 这一结构变化导致聚吡咯更易发生团聚并形成颗粒状聚集物, 有利于聚吡咯的均匀分散。虽然 PAM 冻胶具有较大的孔径, 但由于它没有 SBMA 结构单元辅助吸附吡咯单体, 所以 PAM/PPy 复合冻胶孔壁表面因聚吡咯分布不均而粗糙。



(a) PSBMA/PPy; (b) PSAC-0.2/PPy; (c) PSAC-0.4/PPy; (d) PSAC-0.6/PPy; (e) PSAC-0.8/PPy; (f) PAM/PPy

图 5 复合冻胶的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of composite cryogels

2.3 动态接触角

利用高速摄像机记录水滴接触冻胶表面时的接触角变化, 结果如图 6 所示。两性离子共聚物冻胶因其大孔结构和丰富的亲水基团, 具有超强的亲水特性; 当水滴接触 PSAC-0.8 冻胶表面时, 在 0.03 s 内便会被迅速吸收。当负载聚吡咯后, 由于聚吡咯疏水性的影响, PSAC-0.8/PPy 复合冻胶表面的亲水性有所降低, 因此, 当水滴接触其表面时, 在 0.03 s 内仍然保持完整液滴形态未被吸收。

尽管负载聚吡咯后复合冻胶的亲水性有所下降, 但由于两性离子聚合物复合冻胶与 PAM/PPy 复

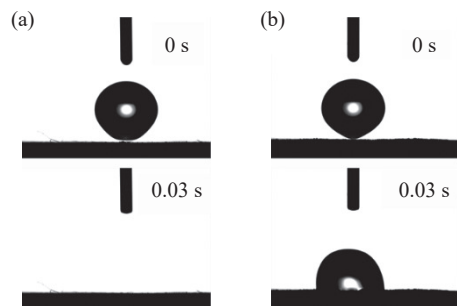


图 6 (a) PSAC-0.8 冻胶和 (b) PSAC-0.8/PPy 复合冻胶的动态接触角

Fig. 6 Dynamic contact angles of (a) PSAC-0.8 cryogel and (b) PSAC-0.8/PPy composite cryogel

合冻胶均具有相互贯通的大孔结构及丰富的亲水性基团,它们依然展现出优异的亲水性。如图 7 所示,所有复合冻胶样品均能在 0.5 s 内完全吸收水滴。

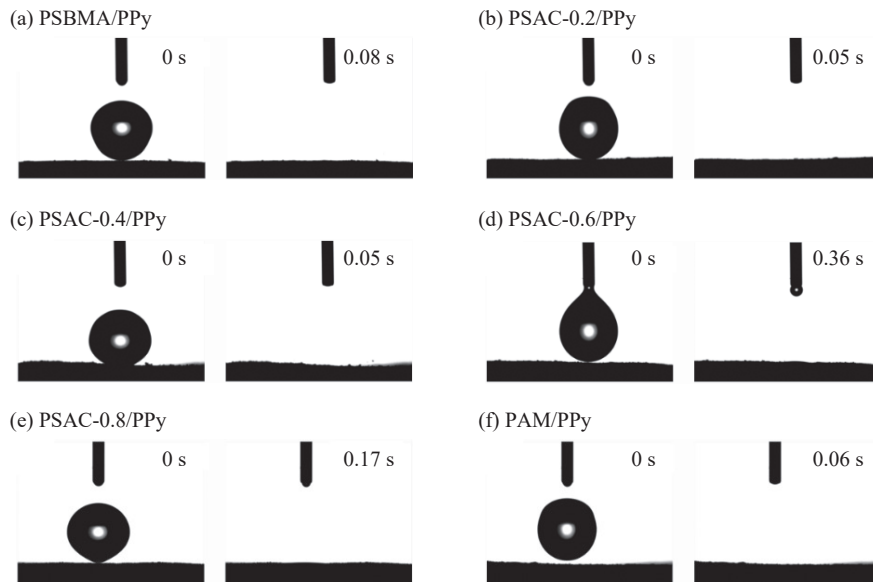


图 7 复合冻胶的动态接触角
Fig. 7 Dynamic contact angles of composite cryogels

2.4 溶胀性能

引入 AM 单元后, PSAC 共聚物冻胶的溶胀度较 PSBMA 冻胶显著提升,这有助于实现长期稳定的光热水蒸发过程。如图 8(a)所示,随着 AM 摩尔分数的增加,饱和溶胀度呈现上升趋势,其中 PSAC-0.8 的饱和溶胀度为 11 g/g,是 PSBMA 冻胶的 3 倍。由于两性离子聚合物具有独特的 AP 效应,盐水中的盐离子倾向于与带相反电荷的官能团相互作用,从而屏蔽了两性离子官能团之间的静电吸引作用,使分子链网络得以舒展,这有利于水在冻胶内部的传输。由图 8(b、c)可知,含有两性离子单元的冻胶在盐水中的饱和溶胀度均高于其在纯水中的饱和溶胀度,值得注意的是,其饱和溶胀度会随溶液盐离子浓度的增大而增大。这些特性凸显

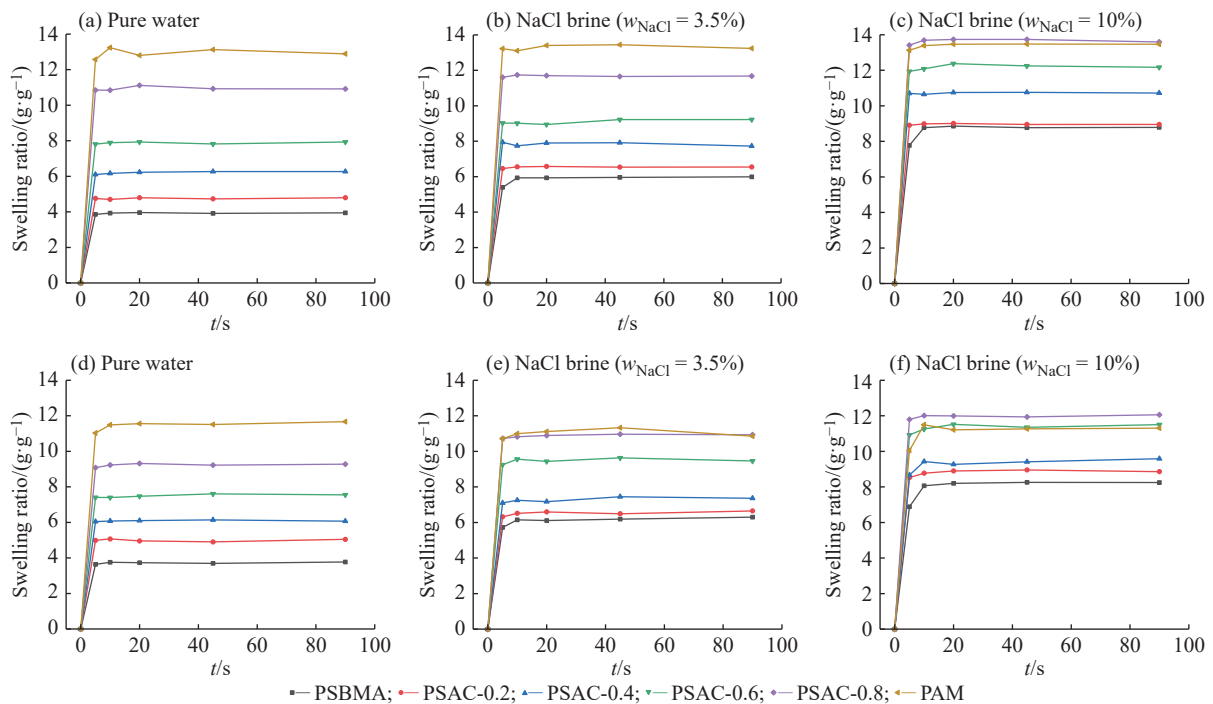


图 8 (a, b, c)冻胶和(d, e, f)复合冻胶的溶胀测试

Fig. 8 Swelling test of (a, b, c) cryogels and (d, e, f) composite cryogels

了两性离子聚合物的 AP 效应,并在提升光热水蒸发器的耐盐性方面发挥着重要作用。

如图 8(d~f)所示,虽然负载聚吡咯的 PSAC/PPy 复合冻胶的溶胀度与共聚物冻胶相比均有所降低,但是它们仍展现出优异的快速吸水溶胀性能。将 PSAC 冻胶和 PSAC/PPy 复合冻胶浸入水后,10 s 内均能迅速吸水达到饱和溶胀,充分展现出冻胶内部优异的水传输能力。

2.5 光热转换性能

通过紫外-可见-近红外分光光度计测得 250~2500 nm 的光反射率(图 9(a)) and 透射率(图 9(b)),并计算得到复合冻胶的光吸收率(图 9(c))。在 400~1300 nm 波长范围内,无聚吡咯负载的 PSAC 冻胶具有很高的光反射率和透射率,导致其吸光率低于 10%;而 PSAC/PPy 复合冻胶凭借聚吡咯优异的光吸收能力,其光吸收率可达 95% 以上,证明了复合冻胶具有优异的光捕获能力。此外,冻胶独特的多孔结构也为光吸收提供了强有力的支持。当光穿透冻胶内部的孔道时,光线在孔壁间的多次内反射与折射,显著增加了光与材料的相互作用路径,进一步提高了冻胶整体的光吸收效率。

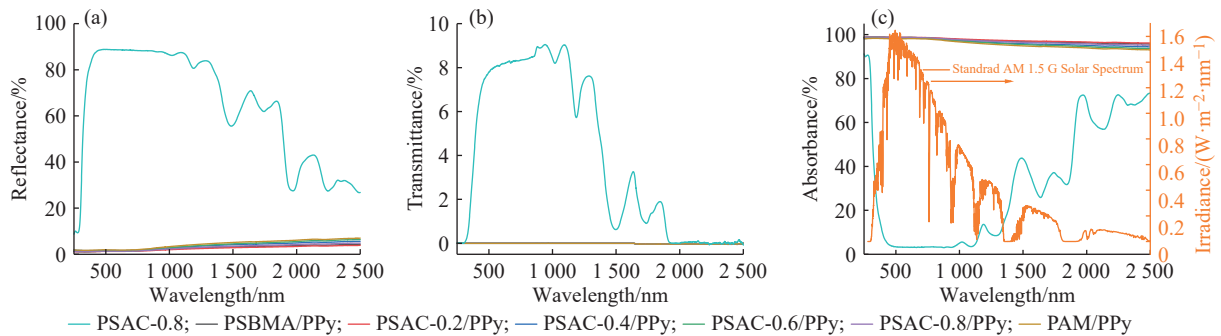


图 9 复合冻胶的紫外-可见-近红外光谱:(a) 反射率、(b) 透射率和 (c) 吸收率(左侧 Y 轴为吸收率,右侧 Y 轴对应于太阳光辐射功率)

Fig. 9 UV-Vis-NIR spectroscopy of composite cryogels: (a) reflectance, (b) transmittance, (c) absorbance (left Y-axis for absorbance, right Y-axis for solar spectral irradiance)

为评估冻胶材料的光热转换能力,使用红外热成像仪监测蒸发器蒸发表面和纯水蒸发表面的温度变化。图 10(a)所示为一个太阳光强度照射下,PSAC-0.8 冻胶、PSAC-0.8/PPy 复合冻胶和纯水在光热水蒸发过程中的表面温度变化。由图 10(a)可知,PSAC-0.8 冻胶和纯水的光热效应较弱,导致它们的表面温度较低;而 PSAC-0.8/PPy 复合冻胶能够达到较高的表面温度,这归因于聚吡咯的引入显著增强了冻胶的光吸收和光热转换能力。如图 10(b)所示,PSAC-0.8/PPy 复合冻胶的初始表面温度为 13.2 °C,在一个太阳光强度的光热水蒸发过程中,其表面温度在 10 min 内迅速升至 30.0 °C,并在 30 min 时达到热平衡,最高表面温度为 35.0 °C。这一结果表明,含聚吡咯的复合冻胶具备显著的光热转换能力。

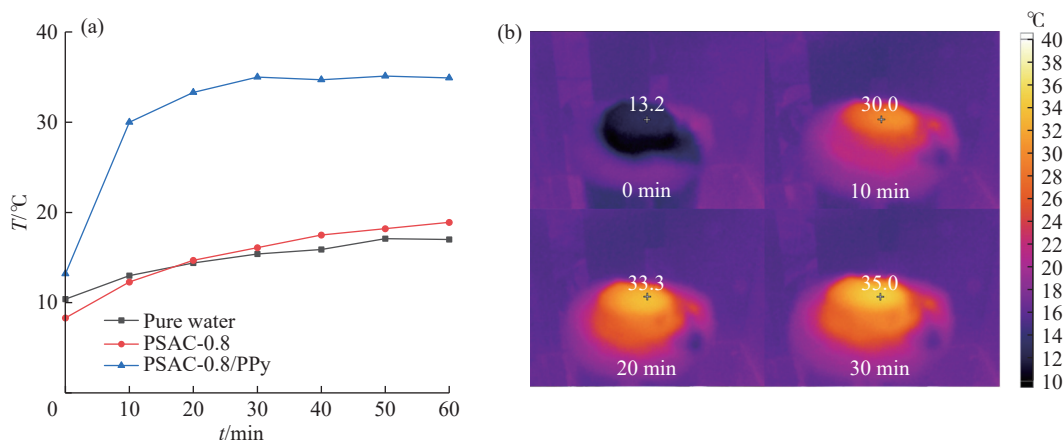


图 10 (a) 模拟太阳光照下蒸发表面的温度曲线;(b) PSAC-0.8/PPy 蒸发表面的红外照片

Fig. 10 (a) Temperature curves of evaporation surface under simulated sunlight; (b) Infrared pictures of evaporation surface of the PSAC-0.8/PPy

2.6 光热水蒸发性能

使用图1中的光热水蒸发装置进行模拟太阳光蒸发实验,结果如图11(a,b)所示。PSAC-0.8/PPy复合冻胶蒸发器具有最高的光热水蒸发速率(2.39 kg/(m²·h)),高于PSBMA/PPy复合冻胶蒸发器(2.11 kg/(m²·h))和PAM/PPy复合冻胶蒸发器(1.94 kg/(m²·h))的相应值,而且高于文献[29]所报道的PSBMA/PPy水凝胶的相应值。PSAC-0.8/PPy复合冻胶蒸发器具备快速的蒸发速率,这主要归因于两方面因素:一是两性离子基团与丙烯酰胺单元的协同作用显著促进了水分的高效传输;二是该复合冻胶具有最低的水蒸发焓,有效降低了水分气化所需能量。

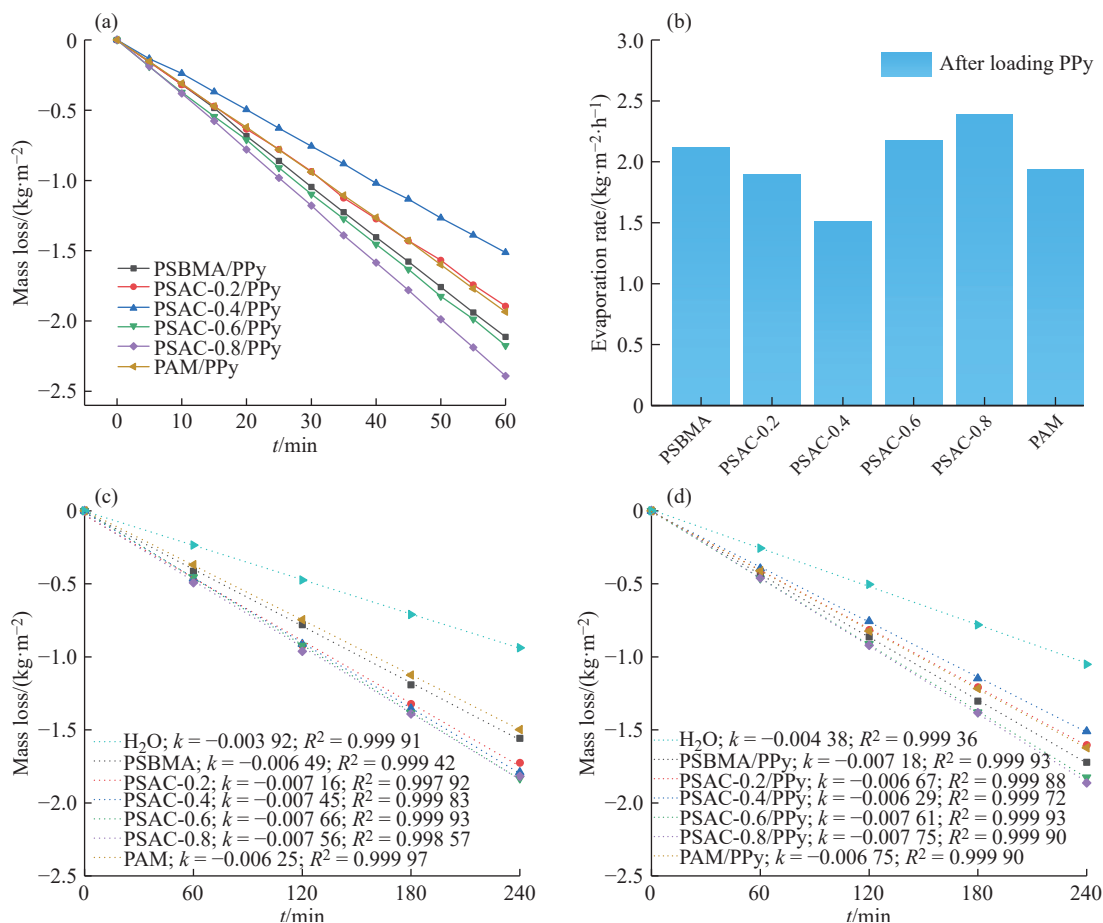


图11 在一个太阳光强度照射下,复合冻胶在光热水蒸发过程中的(a)水体质量损失和(b)蒸发速率;水蒸发焓测定中(c)无聚吡咯和(d)负载聚吡咯的冻胶在黑暗环境中的水体质量损失(实心方块:实验数据;虚直线:线性拟合结果)

Fig. 11 (a) Water mass loss and (b) evaporation rate of composite cryogel evaporators during photothermal water evaporation under one-sun illumination; Water mass loss of cryogels (c) without and (d) with PPy in a dark environment during water evaporation enthalpy measurement (solid square: experimental data, dotted line: linear fitting result)

在黑暗环境且相同温度、湿度条件下,以纯水作为对照组,通过比较纯水和冻胶所含水的质量损失拟合曲线斜率,得到冻胶内水的等效蒸发焓,结果如图11(c,d)所示。纯水蒸发焓取值为2403 J/g(44.3 °C)。由图11(c)可知,具有两性离子基团的PSBMA和PSAC冻胶中水的等效蒸发焓都低于PAM冻胶中水的相应值。随着AM摩尔分数的增加,冻胶中水的等效蒸发焓先减小后增大,最终,PSAC-0.6冻胶中水的等效蒸发焓达到了最低值(1246 J/g)。由图11(d)可知,由于聚吡咯的疏水性,PSAC/PPy复合冻胶中水的等效蒸发焓不再按照未负载聚吡咯的冻胶的趋势变化,而是随着AM摩尔分数的增加,含有两性离子复合冻胶中水的等效蒸发焓先增大后减小,其中PSAC-0.8/PPy复合冻胶中水的等效蒸发焓最低(1357 J/g),这可能意味着PSAC-0.8/PPy具有最佳的亲疏水性平衡,从而导致中间态水的占比最大,水蒸发所需能量最低。高亲水性会导致高占比的结合水,而高疏水性会导致高占比的自由水,这两者都会对蒸发焓的降低产生不利影响。以上结果表明,调控蒸发器整体的亲疏水性以最大程度降低水蒸发焓对提高光热水蒸发器的性能非常重要。

2.7 耐盐性

蒸发表面的盐结晶现象严重制约了界面海水淡化技术的发展与实际应用, 极大地影响了太阳能蒸发装置的使用寿命、能源效率和长期稳定性^[30, 31]。图 12(a)展示了两性离子聚合物的独特 AP 效应机理, 盐水中的盐离子与聚合物的相反电荷官能团存在强的静电相互作用^[32-34], 如 NaCl 盐水中的 Na⁺与两性离子冻胶的 -SO₃⁻、Cl⁻与两性离子冻胶的 [R₄N]⁺。因此, Na⁺和 Cl⁻难以在蒸发器表面成盐、结晶并堆积。此外, 上述静电作用削弱了分子链 -SO₃⁻与 [R₄N]⁺间的相互作用, 促使在纯水中原本塌缩的聚合物网络在盐水中得以舒展, 进而有利于水在冻胶中的传输。AP 效应带来的最显著现象是: 含有两性离子结构单元的冻胶在盐水中的饱和溶胀度均高于其在纯水中的饱和溶胀度, 且随溶液盐离子浓度的增大而增大, 而不含两性离子单元 PAM 冻胶不具备该能力。

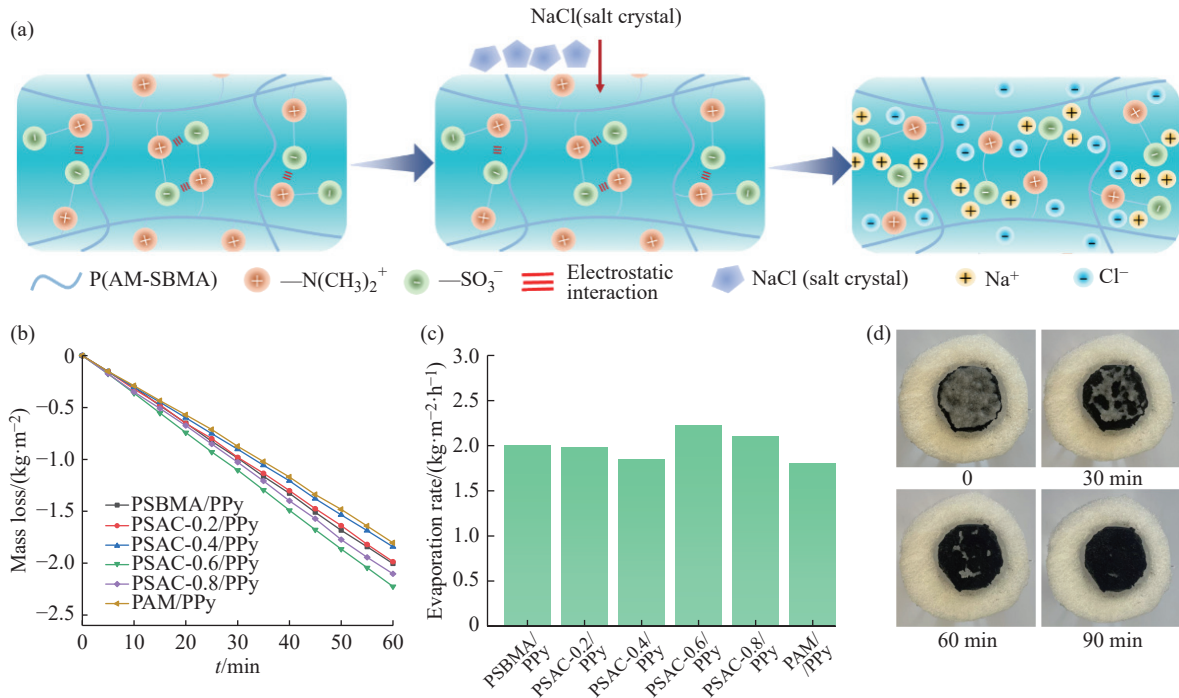


图 12 (a) 两性离子聚合物 AP 效应耐盐机理图; 在盐水 ($w_{\text{NaCl}}=10\%$) 中, 复合冻胶蒸发器的 (b) 水体质量损失和 (c) 蒸发速率; (d) PSAC-0.8/PPy 复合冻胶蒸发器在黑暗条件下的耐盐污性能

Fig. 12 (a) Mechanism diagram of AP effect salt tolerance in zwitterionic polymers; (b) Water mass loss and (c) evaporation rate of composite cryogel evaporators in brine ($w_{\text{NaCl}}=10\%$); (d) Salt fouling resistance performance of PSAC-0.8/PPy composite gel evaporators under dark conditions

在一个太阳光强度照射下, 使用复合冻胶蒸发器对盐水 ($w_{\text{NaCl}}=10\%$) 进行蒸发实验, 结果如图 12(b, c) 所示。在纯水蒸发实验中, PSAC-0.8/PPy 复合冻胶蒸发器具有最高的蒸发速率; 而在高浓度盐水中, 由于 AP 效应, PSAC-0.6/PPy 复合冻胶蒸发器达到最高的蒸发速率 2.23 kg/(m²·h), 高于文献所报道的 PSBMA/PPy 水凝胶^[29] 和磺酸改性的 PAM/PPy 冻胶^[28]。此外, 与以往的耐盐策略不同, 由于冻胶多级孔结构带来的快速水传输能力, 冻胶本身就具有耐盐性^[35, 36]。如图 12(d) 所示, 在黑暗条件下存在于冻胶表面的 NaCl 晶体可在 60 min 内大部分消除, 在 90 min 内完全消除。这些结果表明 PSAC 复合冻胶蒸发器具有良好的耐盐性, 在长期太阳能海水淡化实际应用中展现出极具价值的发展潜力。

2.8 实际应用

为了评估基于 PSAC/PPy 复合冻胶蒸发器的长时间持续海水淡化性能, 我们使用 PSAC-0.8/PPy 复合冻胶蒸发器对取自渤海的天然海水进行了时长 8 h 的连续光热水蒸发实验, 实验结果如图 13(a) 所示。在一个太阳光强度照射下, 平均蒸发速率为 2.28 kg/(m²·h), 最高蒸发速率达到 2.41 kg/(m²·h)。此外, 在蒸发器表面未观察到盐结晶现象, 表明 PSAC/PPy 复合冻胶具有高而稳定的水蒸发速率和优良的耐盐性, 能够用于长时间的海水淡化。

通过自制的冷凝集水装置,可以收集海水光热水蒸发产生的水蒸气,装置如图13(b)所示。蒸发开始后的10 min,上方的冷凝装置出现大量小水滴,收集到的冷凝水由 ICP-AES 进行水质评估,结果如图13(c)所示。经过处理后,水中的4种主要盐离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的质量浓度显著降低了3~5个数量级,水质已完全符合世界卫生组织(WHO)饮用水标准。此外,如图13(d)所示,PSAC-0.8/PPy 复合冻胶蒸发器在强酸(1 mol/L H_2SO_4)或强碱(1 mol/L NaOH)环境下依旧表现出稳定的水蒸发净化能力,收集水的 pH 可达7。

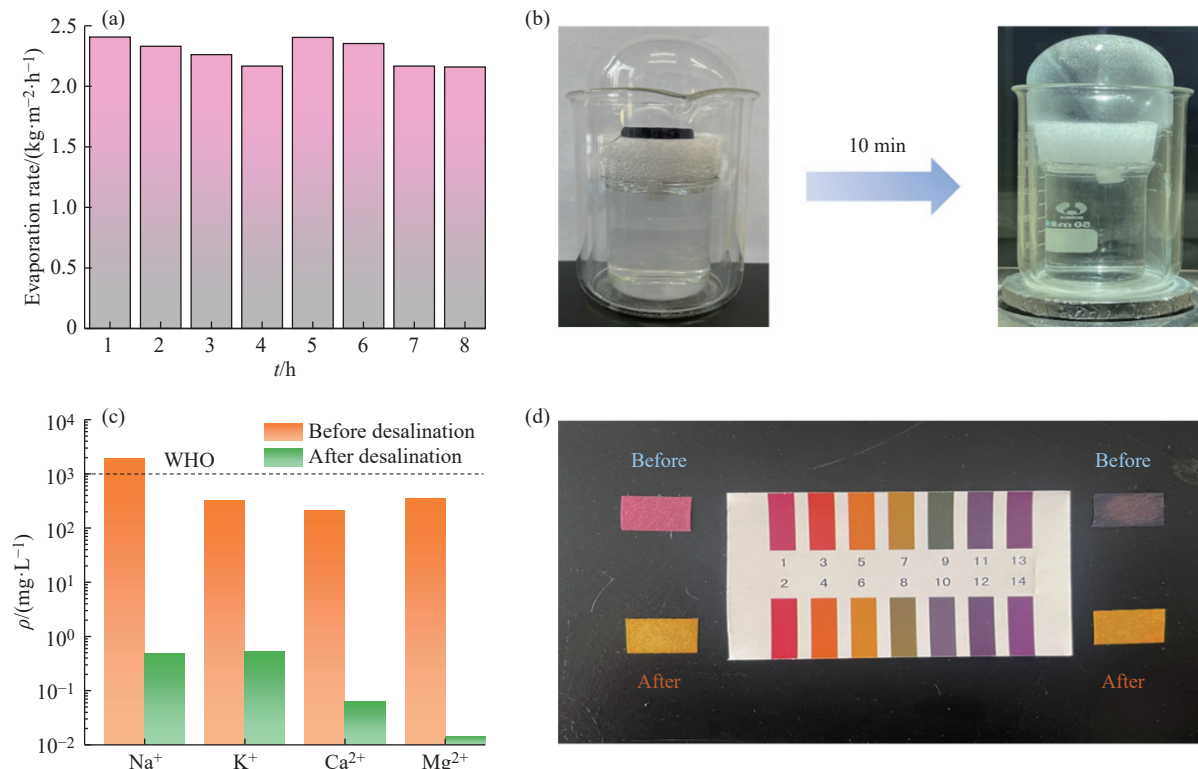


图13 (a) PSAC-0.8/PPy 复合冻胶蒸发器对海水的8 h 光热水蒸发实验; (b) 冷凝水收集装置; (c) 海水淡化前后主要盐离子质量浓度; (d) 强酸或强碱环境中的水蒸发净化性能

Fig. 13 (a) Evaporation experiment of PSAC-0.8/PPy evaporator in seawater for 8 h; (b) Condensate water collection device; (c) Mass concentration of main salt ion before and after seawater desalination; (d) Evaporation performance in strong acid and alkali environments

3 结 论

(1)通过改变冻胶的共聚组成,可以有效降低水的等效蒸发焓,PSAC-0.8/PPy 复合冻胶中水的等效蒸发焓(1357 J/g)只有纯水的一半。

(2)两性离子共聚物冻胶的 AP 效应使蒸发器具有优异的耐盐性能,该蒸发器在长达8 h 的海水蒸发实验中,蒸发表面无盐析现象。

(3)在模拟一个太阳光强度照射下,PSAC-0.8/PPy 复合冻胶蒸发器在纯水条件下实现了 $2.39 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的高效太阳能水蒸发速率。

(4)在长时间持续的海水蒸发实验中,实现了 $2.41 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的高蒸发速率,蒸发后收集的冷凝水水质达到世界卫生组织饮用水标准。

参考文献:

- [1] ROSA L, CHIARELLI D D, RULLI M C, DELL'ANGELO J, D'ODORICO P. Global agricultural economic water scarcity [J]. *Science Advances*, 2020, 6(18): eaaz6031.

- [2] FAN G J, SUN L H, MENG L, HU C, WANG X, SHI Z, HU C L, HAN Y, YANG Q Q, CAO L, ZHANG X H, ZHANG Y, SONG X M, XIA S J, HE B K, ZHANG S P, WANG C G. The ATM and ATR kinases regulate centrosome clustering and tumor recurrence by targeting KIFC1 phosphorylation [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 20.
- [3] SONG Y, HU X, WANG M, BAI J, MA S, TONG S. Calla lily-inspired 3D evaporator: A dual interface design for enhanced solar water evaporation [J]. *Desalination*, 2025, 597: 118361.
- [4] ZHANG Z, ZHANG Q, ZHANG H, ZUO X, YANG Q, TANG H, JIN S, LI G. A 3D aerogel evaporator for efficient solar interfacial evaporation: Breaking through the upper limit of steam production rate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156520.
- [5] LI W, TIAN X, LI X, LIU J, LI C, FENG X, SHU C, YU Z Z. An environmental energy-enhanced solar steam evaporator derived from MXene-decorated cellulose acetate cigarette filter with ultrahigh solar steam generation efficiency [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 748-757.
- [6] LU Y, FAN D, SHEN Z, ZHANG H, XU H, YANG X. Design and performance boost of a MOF-functionalized-wood solar evaporator through tuning the hydrogen-bonding interactions [J]. *Nano Energy*, 2022, 95: 107016.
- [7] TIAN Y, YANG H, WU S, YAN J, CEN K, LUO T, XIONG G, HOU Y, BO Z, OSTRIKOV K. Beyond lotus: Plasma nanostructuring enables efficient energy and water conversion and use [J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104125.
- [8] LIU H, HUANG Z, LIU K, HU X, ZHOU J. Interfacial solar-to-heat conversion for desalination [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(21): 1900310.
- [9] SUI X, GUO H, CHEN P, ZHU Y, WEN C, GAO Y, YANG J, ZHANG X, ZHANG L. Zwitterionic osmolyte-based hydrogels with antifreezing property, high conductivity, and stable flexibility at subzero temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(7): 1907986.
- [10] GAO H, MAO J, CAI Y, LI S, FU Y, LIU X, LIANG H, ZHAO T, LIU M, JIANG L. Euryhaline hydrogel with constant swelling and salinity-enhanced mechanical strength in a wide salinity range [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(4): 2007664.
- [11] WU T Y, ZRIMSEK A B, BYKOV S V, JAKUBEK R S, ASHER S A. Hydrophobic collapse initiates the poly(*N*-isopropylacrylamide) volume phase transition reaction coordinate [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(11): 3008-3014.
- [12] ZHANG Y J, FURYK S, BERGBREITER D E, CREMER P S. Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the hofmeister series [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(41): 14505-14510.
- [13] SHAO Q, JIANG S. Molecular understanding and design of zwitterionic materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 27(1): 15-26.
- [14] TANG S, GONG J, SHI Y, WEN S, ZHAO Q. Spontaneous water-on-water spreading of polyelectrolyte membranes inspired by skin formation [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3227.
- [15] ZHENG S Y, ZHOU J, SI M, WANG S, ZHU F, LIN J, FU J, ZHANG D, YANG J. A molecularly engineered zwitterionic hydrogel with strengthened anti-polyelectrolyte effect: From high-rate solar desalination to efficient electricity generation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(43): 2303272.
- [16] CHEN T C, WONG C W, HSU S H. Three-dimensional printing of chitosan cryogel as injectable and shape recoverable scaffolds [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 285: 119228.
- [17] GUILHERME E P X, de OLIVEIRA J P, de CARVALHO L M, BRANDI I V, SANTOS S H S, de CARVALHO G G P, COTA J, de CARVALHO B M A. Synthesis of supermacroporous cryogel for bioreactors continuous starch hydrolysis [J]. *Electrophoresis*, 2017, 38(22-23): 2940-2946.
- [18] GÜVEN G, EVLI S, UYGUN M, UYGUN D A. Cholesterol removal by β -cyclodextrin modified cryogel column [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technology*, 2019, 42(17-18): 537-545.
- [19] HU C S, LI H J, WANG J Y, HALEEM A, LI X C, SIDDIQ M, HE W D. Mushroom-like rGO/PAM hybrid cryogels with efficient solar-heating water evaporation [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(10): 7554-7563.
- [20] MAO S D, ONGGOWARSITO C, FENG A, ZHANG S L, FU Q, NGHIEM L D. A cryogel solar vapor generator with rapid water replenishment and high intermediate water content for seawater desalination [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(2): 858-867.
- [21] LI S, YANG X C, HE Y Y, WANG Y N, LIAO D G, CHEN Y H, XIE H H, LIU H X, ZHOU L. Hierarchical porous aero-cryogels for wind energy enhanced solar vapor generation [J]. *Cellulose*, 2022, 29(2): 953-966.
- [22] LEI C, GUAN W, GUO Y, SHI W, WANG Y, JOHNSTON K P, YU G. Polyzwitterionic hydrogels for highly efficient high salinity solar desalination [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(36): e202208487.
- [23] ZHOU X, GUO Y, ZHAO F, YU G. Hydrogels as an emerging material platform for solar water purification [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(11): 3244-3253.

- [24] LIN X, WANG P, HONG R, ZHU X, LIU Y, PAN X, QIU X, QIN Y. Fully lignocellulosic biomass-based double-layered porous hydrogel for efficient solar steam generation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(51): 2209262-2209273.
- [25] ZHAO F, ZHOU X, SHI Y, QIAN X, ALEXANDER M, ZHAO X, MENDEZ S, YANG R, QU L, YU G. Highly efficient solar vapour generation via hierarchically nanostructured gels [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(6): 489-495.
- [26] 王星瑶, 顾宇飞, 王鹏飞, 刘静. 聚吡咯壳聚糖复合气凝胶的制备及光热性能 [J]. 功能高分子学报, 2022, 35(2): 196-202.
WANG X Y, GU Y F, WANG P F, LIU J. Preparation and photothermal properties of polypyrrole chitosan composite aerogels [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(2): 196-202.
- [27] GHASEMI H, NI G, MARCONNET A M, LOOMIS J, YERCI S, MILJKOVIC N, CHEN G. Solar steam generation by heat localization [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4449.
- [28] HOU S C, ZHANG D W, CHEN J, GUO X X, HALEEM A, HE W D. Sulfonated PAM/PPy cryogels with lowered evaporation enthalpy for highly efficient photothermal water evaporation [J]. *Polymers*, 2023, 15(9): 2108.
- [29] PENG B L, LYU Q, LI M M, DU S, ZHU J, ZHANG L. Phase-separated polyzwitterionic hydrogels with tunable sponge-like structures for stable solar steam generation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(18): 2214045.
- [30] LEI Z, HU B, ZHU P, WANG X, XU B. A multilayer mesh porous 3D-felt fabric evaporator with concave array structures for high-performance solar desalination and electricity generation [J]. *Nano Energy*, 2024, 122: 109307.
- [31] YOU D, YANG W, ZHAO Y, YU H, MA Y, LIN D, PAN Q, SONG S. Salt-tolerant and low-cost flame-treated aerogel for continuously efficient solar steam generation [J]. *Solar Energy*, 2021, 227: 303-311.
- [32] HE K, DUAN H R, CHEN G Y, LIU X K, YANG W S, WANG D Y. Cleaning of oil fouling with water enabled by zwitterionic polyelectrolyte coatings: Overcoming the imperative challenge of oil-water separation membranes [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9188-9198.
- [33] ZENG J, WANG Q, SHI Y, LIU P, CHEN R. Osmotic pumping and salt rejection by polyelectrolyte hydrogel for continuous solar desalination [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(38): 1900552.
- [34] JIANG S, CAO Z. Ultralow-fouling, functionalizable, and hydrolyzable zwitterionic materials and their derivatives for biological applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(9): 920-932.
- [35] LIU Z, ZHOU Z, WU N, ZHANG R, ZHU B, JIN H, ZHANG Y, ZHU M, CHEN Z. Hierarchical photothermal fabrics with low evaporation enthalpy as heliotropic evaporators for efficient, continuous, salt-free desalination [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 13007-13018.
- [36] ZHOU W, ZHOU C, DENG C, CHEN L, ZENG X, ZHANG Y, TAN L, HU B, GUO S, DONG L, TAN S C. High-performance freshwater harvesting system by coupling solar desalination and fog collection with hierarchical porous microneedle arrays [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(28): 2113264.

(责任编辑: 王吉晶)