科学通报 2018 年 第 63 卷 第 14 期：1404 ~ 1416

《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

2018 年度陈嘉庚科学奖专辑

陈嘉庚青年科学奖——技术科学奖获奖人



朱嘉

1982 年出生于江苏省徐州市，现为南京大学教授、博士生导师. 2010 年获美国斯坦福大学工学博士学位，随后在加州大学伯克利分校进行博士后研究，2014 年入选中组部第十批“青年千人计划”，国家青年“973”项目首席科学家. 其主要研究方向为基于微纳结构的太阳能光热转换与水纯化技术.

相关成果名称：基于微纳结构的高效太阳能光热转换

能源和水是人类生存最基本要素和社会发展的两大重要战略需求. 利用太阳能进行海水淡化及水处理，是可持续发展过程中能源、环境和水资源领域共同的关注焦点. 传统太阳能海水淡化技术多以太阳能集热或产电的方式驱动热法和膜法海水淡化，然而这类集中式技术对基础设施、投资、占地等要求较高，增加了在缺水区域作大规模推广的难度. 微纳结构因其具有特殊的尺度、形貌及可调控的光学、热学性质，为太阳能光热转换及其应用提供了新机遇. 朱嘉及其团队近年来在微结构界面光热转换材料与器件等方向深入开展了一系列研究，发展了基于三维模板的纳米颗粒自组装工艺，制备出宽频、高效的等离激元黑色吸收体材料；在此基础上率先制备了基于等离激元增强效应的太阳能海水淡化器件；提出并实现了“二维水通道”设计与“人工蒸腾”结构，实现了集热蒸发一体化的太阳能海水淡化器件的便携、高效率和低成本化. 目前基于界面光热转换的高效太阳能海水淡化技术已实现成果转化，团队正在社会各界的大力支持下致力于提供便携、低成本、环保的水处理技术.

© 2018《中国科学》杂志社

评 述

界面光蒸汽转化研究进展

魏天骐, 李秀强, 李金磊, 周林, 祝世宁, 朱嘉*

南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 100093
* 联系人, E-mail: jiazhu@nju.edu.cn

2018-04-10 收稿, 2018-05-11 修回, 2018-05-14 接受, 2018-05-18 网络版发表

摘要 光热转化作为一种太阳能利用方式, 由于其相对高效、低成本的特点, 一直以来被广泛关注与研究. 近年来, 界面光蒸汽转化作为一种新型光热转化机制, 借助微纳结构材料设计及光学、热学有效调控, 将太阳能充分吸收并将能量转化局域到气-液界面, 从而使得光-蒸汽能量转化效率有效提高, 并因此被认为是一种极具前景的高效太阳能光热转化途径. 本文介绍了界面光蒸汽转化的相关机制, 包括光吸收、热管理和水输送, 并展示了通过一系列微纳结构材料设计来提高其能量转化效率的最新研究进展; 随后介绍了目前基于界面光蒸汽转化的一些主要应用; 最后对界面光蒸汽转化的未来发展方向进行了展望.

关键词 界面光蒸汽转化, 微纳结构, 光吸收, 热管理, 水输送, 太阳能, 海水淡化

随着人类社会经济的发展, 能源短缺问题日益凸显. 由于传统的化石能源储量有限、不可再生以及利用过程中会对环境造成巨大污染, 对清洁能源的利用是人类发展的必由之路. 太阳能作为一种清洁可持续的能源, 一直以来受到人们的重视. 传统的体块加热, 由于光学损耗和热学损耗较大致使其转化效率较低(30%~50%), 在很大程度上限制了该项技术的进一步拓展和推广. 近年来, 界面型光蒸汽转化的概念被提出.

如图1所示, 界面光蒸汽转化是指太阳光被充分吸收, 而其能量只持续传递给水与空气界面的水分子, 使之不断转化为蒸汽. 因此要实现有效光-蒸汽转化, 对吸收体有很多要求: (1) 吸收体材料需要保持在水面上; (2) 吸收体需要有高太阳能吸收率; (3) 吸收能量需要有效加热与吸收体接触的水层, 从而快速高效地实现水到水蒸气转化的过程. 随着研究的推进, 一系列新材料和新结构被提出, 有效地解决了吸收体光学吸收损耗和热学损耗的问题, 使其转化效率得到大幅度提高(>90%). 在应用层面, 也展示出了一些新的应用可能, 如海水淡化[1,2]、污水处理[3]、催化[4]等. 同时, 该领域仍存在一些有待解决的问题, 如: 如何进一步提升光蒸汽转化效率, 如何

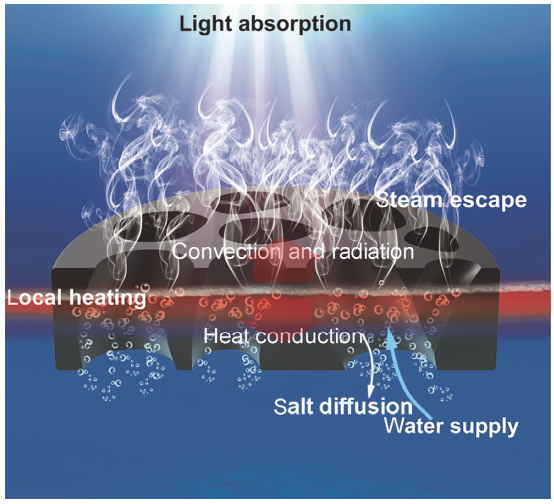


图 1 界面光蒸汽转化和相关机制示意图

Figure 1 Schematic of interface solar vapor conversion and related mechanism

引用格式: 魏天骐, 李秀强, 李金磊, 等. 界面光蒸汽转化研究进展. 科学通报, 2018, 63: 1405–1416
Wei T Q, Li X Q, Li J L, et al. Interfacial solar vapor generation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1405–1416, doi: 10.1360/N972018-00344

克服海水淡化及污水处理过程中吸收体的污染问题. 在此背景下, 本文主要从光吸收、热管理、水输送对过去几年的重要研究以及应用进行了系统性的总结, 并在文末对界面光蒸汽转化的未来发展做出了展望.

1 太阳能界面光蒸汽转化相关机理

在探讨光蒸汽转化机理之前, 如何精确表征其转化效率是该领域发展的重要基石. 在界面光蒸汽转化的能量传输转化过程中, 首先太阳光被吸收体表面吸收并转化为内能; 之后由具有一定温度的吸收体通过热传导将能量传递给水体; 水体吸热蒸发. 考虑到能量传递过程中涉及的能量损失, 其能量传递公式可以表示为

$$\dot{m}h_{\mathrm{fg}} = A\alpha q_{\mathrm{solar}} - A\varepsilon\sigma\left(T^4 - T_{\mathrm{amb}}\right) - Ah\left(T - T_{\mathrm{amb}}\right) - Aq_{\mathrm{water}}, \tag{1}$$

其中, $\dot{m}$是净蒸发量, h_{fg}是水汽化潜热, A为吸收体受光面积, α是光吸收率, q_{solar}是太阳辐射功率, ε是吸收体表面发射率, σ是玻尔兹曼常数, h是热对流系数, q_{water}是吸收体对水体的热传导和热辐射的等效热流密度, T是吸收体表面温度, T_{amb}是环境温度.

对于太阳能驱动的水蒸气生成过程, 其能量转化效率(η)被定义为: 水汽化过程中所吸收的热量和太阳向吸收体上辐射的总能量之比, 即:

$$\eta = \frac{\dot{m}h_{\mathrm{fg}}}{Aq_{\mathrm{solar}}}. \tag{2}$$

从式(1)可以看到, 在太阳光辐射功率一定的条件下, 吸收体的光吸收率首先决定了向系统输入的总能流密度; 其次在能量转化和传导过程中, 由于吸收体的温度高于环境温度, 其吸收太阳能转化的热能会通过传导、辐射以及对流(图1)几种热损失机制损失一部分, 这是限制蒸发量(即转化效率)的关键因素之一; 此外, 在蒸发过程中, 向吸收体表面连续供应适量的水, 也是保证高效蒸发的必要点.

因此, 要实现高的界面光蒸汽转化效率, 就必须要求从光学吸收、热学调控、水输送这几个方向来对界面光蒸汽转化器件进行精细设计.

1.1 光吸收

宽频、高效的光吸收是实现高效光蒸汽转化的先决条件. 由于太阳辐射能量分布在280~4000 nm范围(其中400~2500 nm占比约99%), 且辐射功率密度低, 一个良好的光吸收材料应该在较宽的波长范围内尽量消除透射和反射, 以实现高效率的光吸收与能量转化. 目前常用的宽谱高效光吸收体材料主要有等离激元基与碳基两种.

1.1.1 等离激元吸收体

随着光蒸汽转化技术的发展, 等离激元吸收体已被证明具有高效的光吸收和光蒸汽转化效率[5,6], 并已应用于蒸汽产生装置中. 在激光共振照明下, 等离子体激发的电子在朗道阻尼机制下进行非辐射的衰减, 并通过电子-电子和电子-声子散射过程将其能量重新分配, 使光吸收率接近100%[5,6]. 单独的等离激元金属纳米颗粒, 例如金, 只能吸收其共振峰周围的窄带光, 为了使其满足光蒸汽转化吸收体宽频高效的要求, 需要特殊的设计来解决等离激元纳米颗粒的窄带光吸收问题. Zhou等人[7]将微结构光子学设计引入太阳能光蒸汽转化材料中, 发展了独特的基于三维(3D)多孔氧化铝模板纳米颗粒自组装方法(Au/NPT), 实现对太阳光的宽谱高效吸收. 他们在多孔阳极氧化铝薄膜的孔道中, 通过物理气相沉积工艺实现三维紧密排列的、具有特定尺寸分布的纳米颗粒排列(图2(a), (b)). 这些金颗粒之间通过等离激元杂化效应将吸收从可见光扩展到了中红外波段, 克服了金属纳米颗粒窄带光吸收的问题. 同时, 多孔氧化铝模板一方面可以通过内部陷阱效应增强光吸收, 另一方面也可以有效减少吸收体与空气的折射率失配来减少反射损失, 因此对于增强吸收也起到重要作用. 这种等离激元吸收体在200 nm~10 μm超宽波段内具有高达99%的吸收率(图2(d)), 是迄今为止报道的最高效和宽带的等离激元吸收体. 为了进一步满足高效率、低成本的应用需求, Zhou等人[2]将多孔模板诱导沉积方法拓展到低成本铝纳米颗粒自组装的制备中(Al NP/AAM), 并首次实现了基于等离激元增强效应的太阳能海水淡化器件(图2(c)). 实验结果表明, 该吸收体可以吸收96%以上的太阳光(图2(d)). 之后, Zhu课题组[8]制备出了吸收带宽可调的等离激元吸收体光热材料, 为实现吸光材料在光吸收-辐射协同调控的要求提供了新思路. 与此同时, 其他基于表面等离激元的吸收体也被报道[9,10]. Liu等人[11]将金纳米颗粒沉积在纸上, 实现了87%的光吸收. Fang等人[12]将银纳米颗粒沉积在硅藻土上, 也制备出了高吸收高能量转化效率的等离激元吸收体. Bae等人[13]制备的自聚集纳米线束柔性黑金薄膜, 实

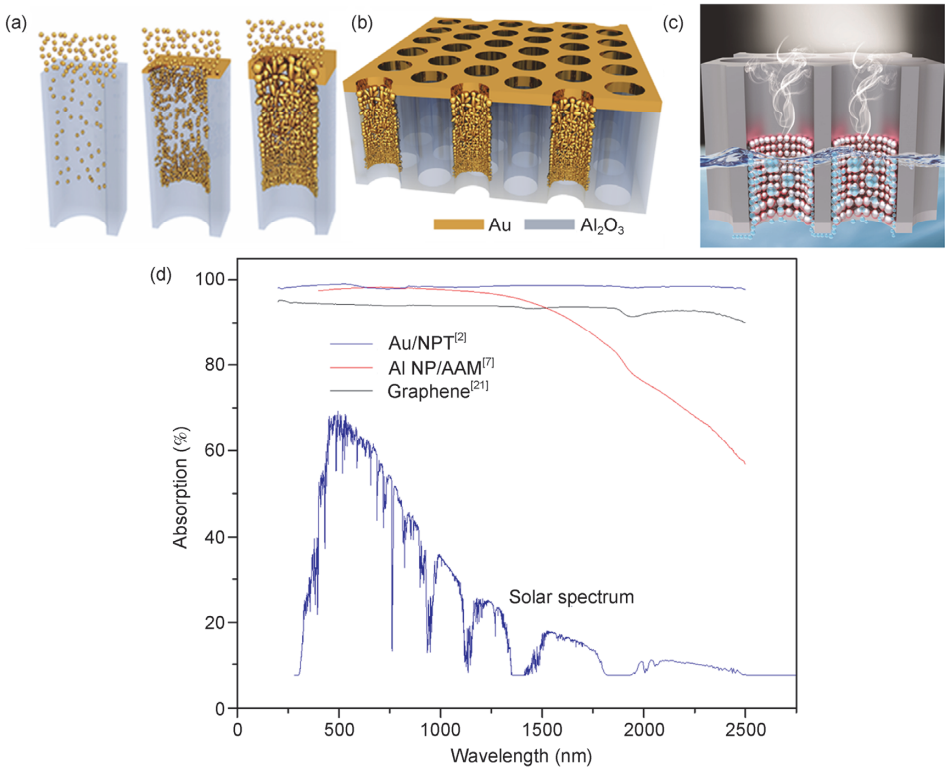


图 2 等离激元微结构光蒸汽材料的结构与不同吸收体材料的光吸收对比. (a) 金纳米颗粒在多孔模板上的自组装过程. (b) 自组装等离激元吸收体的三维原理图. (c) 铝纳米颗粒-多孔氧化铝薄膜的海水淡化原理图. (d) 一些典型吸收体的可见到近红外波段光吸收曲线图

Figure 2 Structures of plasmonic absorbers and light absorption comparison. (a) Self-assembly of gold nanoparticles on nanoporous templates to form plasmonic absorbers. (b) 3D schematic of self-assembled plasmonic absorbers. (c) Schematics of the Al NP/AAM solar desalination process. (d) Absorption spectra of some typical absorbers in the visible to near-infrared region

现了91%的宽谱高效光吸收. 此外, 其他新型等离激元吸收体, 如过渡金属氮化物[14,15], 因为具有广泛的光吸收带宽, 成本低并且热稳定性好, 也被广泛研究和探索.

1.1.2 碳基吸收体材料

由于碳材料成本低廉、光吸收好, 具有优秀的稳定性, 是目前为止太阳能光蒸汽转化的主要吸光材料之一. 碳基材料中的光吸收涉及电子的激发和被激发的电子随后的弛豫两个过程. 光激发的电子通过电子-电子散射快速热化, 从而实现了光到热的转化[16]. 目前为止, 典型的碳材料如炭黑[17]、石墨[18]、石墨烯[19,20]、氧化石墨烯[21,22]、还原氧化石墨烯(rGO)[23]、碳纳米管[24,25]以及一些含碳的复合材料等都已被报道过, 可以作为界面光蒸汽转化吸收体材料. 实现更高光吸收率的关键因素是碳材料结构的设计. 2014年, Chen课题组[18]报道了可以自由浮在水面上的、由碳泡沫和顶部的剥离石墨太阳能-热转化层构成的双层蒸发结构, 通过热局域的方法实现高效光蒸汽转化. 其顶部负载在碳泡沫上的石墨颗粒吸收体实现了250~2250 nm范围的太阳辐射的97%吸收. 随后, Zhu课题组[21]通过可扩展工艺制造的可折叠氧化石墨烯薄膜也具有超过94%的太阳能吸收率(图2(d)). 同时, Zhu课题组[22]构建的用于高效界面光蒸汽转化的氧化石墨烯三维自组装体气凝胶吸收体, 也达到了92%的太阳能吸收率. Zhang课题组[26]制备了一种基于三维铜泡沫支撑的、以垂直二维石墨烯(GDY)固定的一维CuO纳米线新结构, 该结构利用CuO本身的高光吸收, 并结合GDY结构来进一步增强光吸收, 最终实现了近红外波段92%的吸收率. 垂直排列的碳纳米管阵列, 可以形成三维森林状结构, 是世界上知名的最黑材料. 据报道, 垂直排列的碳纳米管阵列在200 nm~200 μm的宽光谱范围内, 具有98%~99%的几乎恒定的光学吸收[27], 与黑体最相似, 在太阳能光蒸汽转化方面展现出巨大潜力. Hu课题组[28]利用3D打印技术构建了多合一蒸发体结构, 该结构由碳纳米管/氧化石墨烯宽带太阳能吸收器和氧

化石墨烯/纳米原纤维化的纤维素多孔层组成. 在保证高孔隙率的同时, 具有>97%的宽带太阳能吸收. 此外, 一些由天然物质碳化得到的材料, 如天然木材[29]、蘑菇[30]等也具有很好的光吸收性.

1.2 热学调控

由于太阳能光蒸汽转化涉及温度变化和能量传递过程, 其中不可避免的会出现热量损失和耗散.

该过程主要有3个方面的热量损失过程发生: 吸收体向下方体块水体热传导损失, 处于较高温度的吸收体表面与环境之间的辐射热损失和吸收体表面与外界空气的对流热损失. 在传统的体相加热光蒸汽转化方法中, 由于吸收体在水体底部或呈颗粒状混匀到水体中, 将会导致吸收体转化的热量向水体的热传导损耗十分严重, 难以达到很高的光蒸汽转化效率. 界面光蒸汽转化通过将吸收体铺设在气液表面, 很大程度上降低了传导热损失.

为了解决热传导隔热问题, 做好界面光蒸汽转化的隔热, 科研人员设计出了多种结构. 2014年, 麻省理工学院Chen课题组[18]率先提出薄层液体太阳能光-热蒸汽转化概念. 他们设计的双层结构(DLS)吸收体由负载在碳泡沫上的石墨颗粒组成, 利用石墨颗粒的宽带光吸收特性以及碳泡沫优秀的隔热性能, 可以将太阳光局域化, 使用来蒸发水的热能聚集在隔热层上方的薄层水体, 达到了在低聚光条件下增强太阳光蒸汽转化效率的目的, 实现了一定的热局域效果, 在1个太阳辐射下实现了63%的光蒸汽转化效率.

紧接着, 为了进一步提升界面光蒸汽转化效率, 满足低成本、高稳定性和批量生产的要求, 科学家设计开发出多种漂浮式光蒸汽转化材料. Zhu课题组[2]制备的铝纳米颗粒沉积的氧化铝薄膜光蒸汽转化器件, 集集热与蒸发结构于一体. 基于铝纳米颗粒的孔道微结构具有局域光热聚焦、漂浮型薄层水体加热和快速光蒸汽输出等性能, 借助等离激元效应可以在太阳光谱多共振波长增强金属材料界面附近汽化相变强度, 系统光蒸汽能量转化实验效率在6倍光照强度下达到了91%. 同时, 在碳材料方面, 由于石墨烯基相关材料的摩尔比热低、德拜温度高、宽带光吸收和化学掺杂导热性可调, 被认为是良好的漂浮式光蒸汽转化材料[23]. 然而, 石墨烯的二维平面特性和疏水性使得它难以成为好的蒸汽生成材料[31]. 于是, 许多研究都致力于通过掺杂或亲水基团的改性来调控石墨烯的表面性质, 利用亲水毛细孔道, 将水泵送进吸收体内进行吸热蒸发, 在避免使用双层材料的同时, 做到了良好的降低热传导损耗的效果, 使其满足于界面光蒸汽转化的要求. Zhu课题组[22]在碳基材料的基础上, 构建了氧化石墨烯的三维自组装体气凝胶吸收体(图3(a)). 气凝胶天然多孔的特质不仅为水和蒸汽的传输提供了通道, 而且大大降低了吸收体的热导率, 从而减少了热能损耗. 通过调控组分和微纳结构, 他们实现了对孔结构(热质输运通道, 图3(b))、亲疏水性(图3(c))和热导率(图3(d))的调控. 他们用一种整体材料就同时做到了界面加热对高吸光、良好隔热和水输送的要求. 在1个太阳辐射下获得了高达83%的光蒸汽转化效率(图3(e)). 同时, Luo课题组[32]使用亲水基团如羟基(–OH)和羧基(–COOH)来对石墨烯表面湿润性进行改性, 在1个太阳辐射下, 使得太阳能到蒸气的效率从38%提高到48%. Wang课题组[33]则用还原氧化石墨烯吸收体在1个太阳辐射下实现了89.2%的效率.

随着光蒸汽转化结构的进一步发展, 科研人员发现吸收体表面与水体进行间接接触可以进一步减少热向水体的传导损失, 从而提高光蒸汽转化效率. 2016年, Zhu课题组[21]提出氧化石墨烯膜与聚苯乙烯泡沫复合层状结构用于太阳能光蒸汽产生, 该结构设计使得水蒸发过程只发生在很薄的材料表面(微米级), 可以显著提升光蒸汽转化效率. 该器件将用于隔热的泡沫浮于水体上方, 吸收体则是置于泡沫顶部的氧化石墨烯薄层, 不与水体直接接触; 而水则通过纤维素二维水输送通道源源不断地被泵送到吸收体表面. 下方的泡沫隔热结构使得吸收体不与水体直接接触, 显著地降低了吸收体向大块水体的热传导损失, 使得这种结构率先在无聚焦、无绝热条件下实现了1个太阳辐射下80%的光蒸汽转化效率.

由于光蒸汽转化材料在工作的时候必然会处于一定的温度(高于周围环境温度), 由此产生的吸收体热辐射损失是不可忽略的, 特别是光吸收体若在较高的温度下, 热辐射可能是主要的热量损失方式. 以环境温度(20℃)下光热驱动水的气液相变为例, 标准黑体吸收体材料在1000 W/m^{2}的标准太阳辐射强度下, 如黑体温度为100℃, 计算结果表明热光辐射损耗将达到680 W/m^2, 此时光蒸汽转化极限效率也只有30%左右. 若吸收体材料工作温度进一步降低, 热

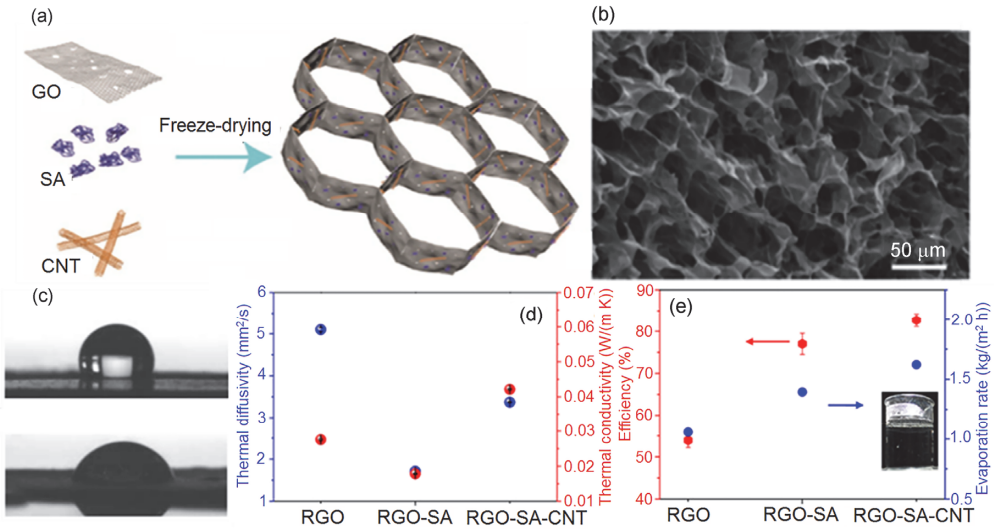


图 3 氧化石墨烯气凝胶的合成、孔结构、亲水性、导热性的调控和光蒸汽转化效率. (a) 氧化石墨烯气凝胶的制备过程, 将氧化石墨烯(GO)、海藻酸钠(SA)和碳纳米管(CNT)在水中混合后冷冻干燥. (b) 还原氧化石墨烯-海藻酸钠-碳纳米管(RGO-SA-CNT)气凝胶孔结构的扫描电子显微镜(SEM)照片. (c) 对材料的亲水性调控,上方为还原氧化石墨烯, 下方为还原氧化石墨烯-海藻酸钠. (d) 对材料的热导性调控. (e) 改性后材料的光蒸汽转化效率与蒸发速度对比

Figure 3 Synthesis of graphene oxide aerogel and manipulation of pore structure, hydrophilicity and thermal conductivity. (a) The fabrication process of GO-based aerogels. GO, SA, and CNT were first mixed in water and followed by a freeze-drying process. (b) SEM images of pore structure in RGO-SA-CNT aerogels. (c) Hydrophilic manipulation of the material. Above is the RGO, and below is the RGO-SA. (d) Thermal conductivity manipulation of the material. (e) Solar steam efficiency and evaporation rate comparison of different aerogels absorbers

辐射损耗可适当减小, 但在1个太阳辐射下, 热光辐射损耗仍然是限制高效率光蒸汽转化的瓶颈之一. 所以, 对于表面吸收体来说, 在实现高效光吸收的同时, 实现和热光辐射谱的协同调控是关键问题之一. 解决热辐射问题的方法之一是选用光谱选择性吸收体, 在太阳光谱所在的可见光和近红外光谱有高吸收率, 同时在长波长红外区域实现近乎为0的发射率, 以减少高温吸收体的热辐射. Zhu课题组[8]通过自组装方式制备的等离激元吸收体, 具有从可见光(~550 nm)到红外(~2500 nm)波段灵活调控地吸收截止波长, 极大地减少了吸收体热辐射造成的能量损失, 并可以实现>90%的高效光吸收. 同样, Chen课题组[34]也利用选择性吸收体, 极大地抑制了通过热辐射的能量损失.

在界面光蒸汽转化的热调控过程中, 吸收体上方空气对流和传导所引起的热损失也是不可忽略的. 最近, Chen课题组[34]展示了一种漂浮式光蒸汽转化器件, 他们通过在吸收体顶部加设气泡膜, 有效地减少由传导和对流引起的热损失. 在无需光学聚焦的条件下, 即可产生100℃的蒸汽.

此外, 根据式(1)可知, 减少蒸发表面的温度, 也可以降低热对流与热辐射带来的损失. 在Zhu课题组的工作中, 通过将三维伞状[3]或蘑菇型[30]蒸发结构与一维水通道相结合, 增强了结构的蒸发面积与速率, 以此降低了器件工作过程中的表面温度, 有效地减少了热辐射、对流和传导的损失.

1.3 水传输

为了高效产生蒸汽, 向吸收体蒸发表面连续不断的供水是非常重要的. 在体块光蒸汽转化中, 由于吸收体直接与水体接触, 水供给十分充足. 然而, 随着界面光蒸汽转化和热局域概念的出现, 如何在界面光蒸汽转化良好隔热的条件下仍然做到充足的水供给成为一个值得研究的课题. 在界面光蒸汽转化过程中, 由于热学调控和热局域的需要, 往往不能够将大量水体直接与蒸发表面接触. 该过程中, 科研人员常常使用亲水且多孔的材料来作为水传输通道. 这种设计利用毛细作用, 可以将水体泵送到吸收体表面进行蒸发, 在确保水传输的同时, 也能够最大限度地进行隔热. 水体表面的蒸发通常是表面和环境之间的温差, 以及饱和蒸汽压和内部液体压力之间的差异造成的[35]. 由于毛细孔道的亲水性会影响气-液界面处水的弯月面轮廓. 亲水孔道将导致接近三相接触线的水膜更薄, 气-液接触面更大, 导致更有

效的蒸发. 最近, Bandaru课题组[36]提出了多孔介质中水的太阳能蒸发增强的概念和方法, 在涉及多孔介质的太阳能蒸发中, 材料的表面化学性质、孔径和分布, 以及导热和对流传热都会影响蒸汽产生效率.

Zhu课题组[21]报道了一种高效的太阳能海水淡化装置. 他们通过隔热材料和独特的二维水通道设计(图4(a)), 在实现了极低热传导损耗的同时, 也实现了有效的水传输. 如图4所示, 聚苯乙烯泡沫隔开了GO吸收体与大块水体的接触, 可以有效降低热传导损失. 同时, 通过包裹绝热层的纤维素上的二维水通道, 保证了充足的水供给, 实现了标准太阳光照强度下80%的光蒸汽转化效率.

此外, 利用仿生学思想, 科研人员也设计出许多高转化效率的蒸汽生成结构. Zhu课题组[3]提出并构建了三维"人工蒸腾"结构(图4(b)), 他们通过优化一维纳米水传输通道及三维吸收体结构, 在为水和蒸汽的传输提供高效通道的同时, 大大降低了辐射、对流热损耗, 在1个太阳辐射下获得了85%的光蒸汽转化效率. 该工作由于突破了传统海水淡化装置的聚光、隔热和低效率限制等主要瓶颈, 蒸汽产量和出水量大大提高, 使界面光蒸馏海水淡化技术大规模化和水纯化多元化应用成为可能, 并为界面型光蒸馏海水淡化技术成为便携、高效率、低成本的太阳能海水淡化技术提供一种新的解决方案. 此外, Zhu课题组[30]还研究了天然的三维人工蒸腾结构——碳化蘑菇的光蒸汽转化以及植物蒸腾作用的光热调控方法(图4(c)). 天然和碳化的蘑菇在1 kW/m^{2}太阳辐照度下分别实现了约62%和78%的转化效率. 这种高太

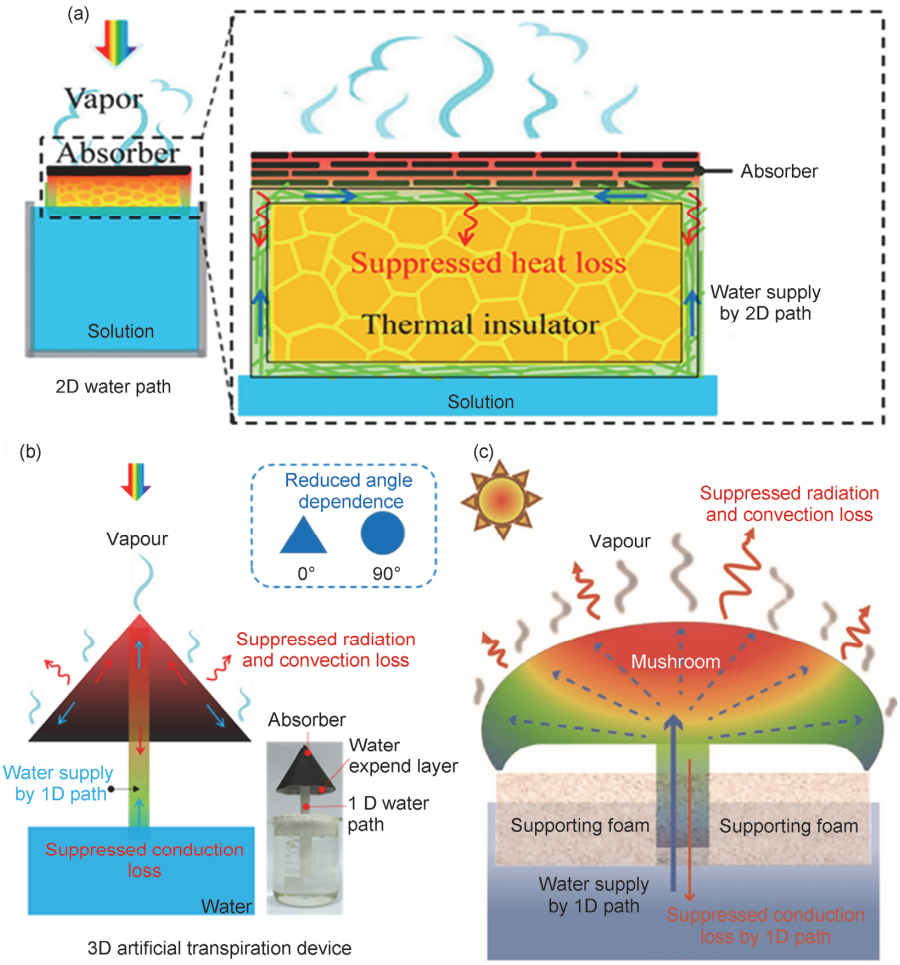


图 4 独特的水通道设计以保证充足的水供给. (a) 太阳能蒸汽生成装置原理图. 在隔热层周围通过纤维素上的二维(2D)水通道向吸收体表面供水. (b) 三维人工蒸腾结构的一维(1D)水通道原理图. (c) 仿生学蘑菇型蒸发结构, 通过蘑菇柄实现向表面的充足水供给

Figure 4 Unique water path design to ensure adequate water supply. (a) Schematics of solar vapor generation devices with 2D water path. (b) Schematics of the 3D artificial transpiration device with 1D water path. (c) Schematic of the heat behavior in a mushroom-based structure with 1D water path

阳能蒸汽产生的能力归因于独特的蘑菇天然结构，伞状黑色菌盖(吸收体)、多孔以及具有小横截面的纤维状菌柄(一维供水通道). 这一系列研究除了用于发展高效率太阳能海水淡化，还将用于污水处理、重金属回收以及环境湿度调控等方面，基于仿生学的太阳能热利用技术为打破传统高能耗、高环境污染的、以高品位能源换水的格局提供了新思路、新方法；为能源、环境和水资源的可持续发展利用提供了一种新的解决方案.

2 应用

随着太阳能驱动的光蒸汽转化技术发展，界面光蒸汽转化技术越来越多地被用于实际生产生活中. 目前广泛报道的太阳能界面光蒸汽转化的用途主要集中在海水淡化、污水处理等方面.

2.1 海水淡化

利用太阳能高效地从海水中产生干净水，对于缓解全球水资源短缺具有很大帮助[2,37]. 在海面上，往往最充足、最有效的可利用能源就是太阳能，太阳能驱动的界面光蒸汽转化由于其低成本、无二次污染等优势，使其成为很有希望的海水淡化技术之一[38,39]. Zhu课题组[2]研发的以铝纳米颗粒自组装到三维阳极氧化铝氧化物多孔膜为吸收体的海水淡化装置，可以实现>99.99%的海水淡化截盐率，并且等离激元铝材料的自氧化特性使该微结构材料在海水环境下具有良好的稳定性和耐久性. 此外，聚吡咯沉积的不锈钢网[40]、还原氧化石墨烯[41]等也用于太阳能海水淡化.

在利用界面光蒸汽转化进行海水淡化的过程中，在高盐浓度下水分蒸发而带来的盐在材料上的沉积问题也是一个急需解决的关键性问题. 许多多孔亲水材料在淡化过程中析出的盐不能及时溶回水体，极易造成孔道的堵塞和光吸收率的下降，影响器件长时间稳定高效的运行. Zhu课题组[1]研究证明，通过连续静电纺丝制造的柔性Janus吸收体可以实现稳定且高效的太阳能海水淡化(图5(a)). 利用Janus独特

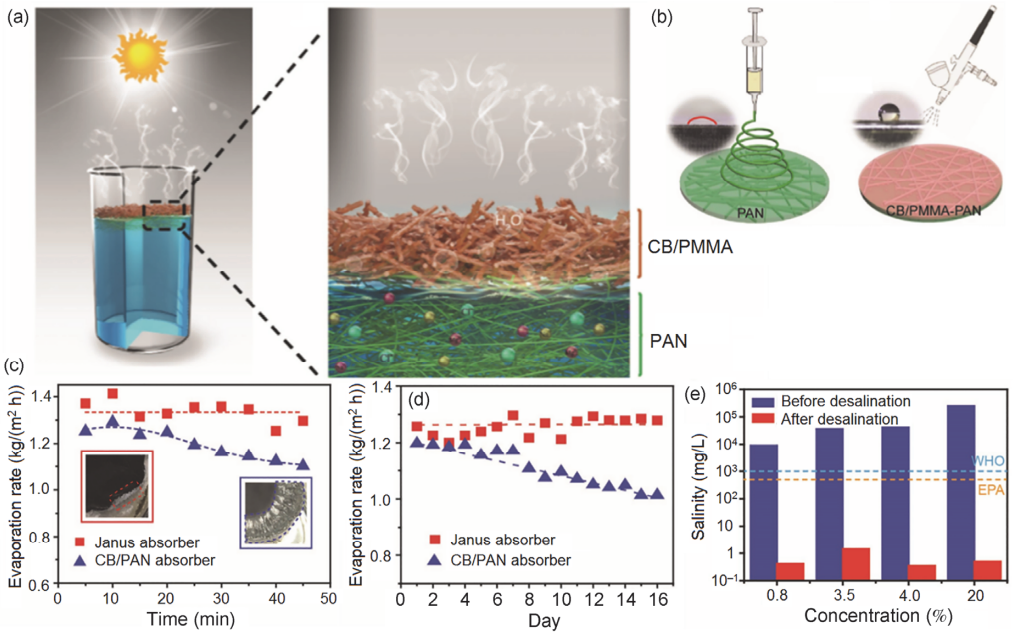


图 5 Janus吸收体结构与海水淡化效果. (a) 蒸汽生成与海水淡化原理图和Janus吸收体结构. (b) 连续静电纺丝制备PAN膜(亲水)和喷涂沉积制备CB/PMMA-PAN膜(疏水). (c) Janus吸收体和CB/PAN膜的蒸发率随时间变化曲线. 插图是 45 min的太阳能脱盐后，吸收体表面的光学照片. 虚线指在Janus吸收体(左)和CB/PAN膜(右)沉积的盐. (d) Janus吸收体和CB/PAN膜的长期稳定性实验. (e) 海水脱盐前后的 4 个模拟海水样本盐度对比(Na^+的重量百分比)

Figure 5 Janus absorber structure and stable, efficient seawater desalination. (a) Schematic of solar desalination and structures of Janus absorber during solar desalination. (b) The fabrication of PAN membrane (hydrophilic) by sequential electrospinning and CB/PMMA-PAN (hydrophobic) by spray deposition. (c) Evaporation rates of Janus absorber and CB/PAN membrane over time. The insets are photos of absorbers surface after 45 min solar desalination. The dashed lines refer to the salts accumulate on Janus absorber (left) and CB/PAN membrane (right), respectively. (d) The long-term stability of Janus absorber and CB/PAN membrane. (e) The measured salinities (the weight percentage of Na^+) of the four simulated seawater samples before and after desalination

的结构，在蒸汽产生过程中，太阳能吸收和泵水2个功能分别位于不同层；上层疏水的碳黑纳米颗粒(CB)担载的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层用于光吸收，下层亲水的聚丙烯腈(PAN)层用于水输送(图5(b))．因此，盐分被有效地阻隔在亲水PAN层中，并且会由于连续的水输送而迅速溶解．Janus吸收体在1个太阳辐照的光照强度下显示出高效率(72%)和稳定的淡水产量(1.3 kg/(m^2 h)，超过16 d)(图5(c)，(d))，并对海水有着出色的除盐淡化效果(图5(e))．凭借独特的结构设计和可扩展的制备工艺，这种灵活的Janus吸收器为高效、稳定和便携的界面加热型太阳能海水淡化提供了一种解决方案．Chen课题组[42]提出了一种低成本的抗盐海水淡化器件．该器件由1块黑布作为吸收体，下方由白色织物供水体和聚苯乙烯泡沫作为隔热层组成．在保持隔热的基础上，防止了盐的沉积．这种设计可以为缺水或受灾的地区提供廉价的可饮用水．

2.2 污水处理

水污染问题，特别是重金属污染已成为世界范围内普遍存在的严重问题[43~45]，目前有效的水处理方法包括化学沉淀、吸附、离子交换、电化学处理和膜净化等方法[46]．然而，从能源消耗、效率、成本和二次污染等方面来说，利用界面光蒸汽转化进行的污水处理都有其一定的优势[47,48]．Zhu课题组[3]设计的三维人工蒸腾结构，对于废水特别是对于受有价重金属污染的水，有很好的获取净水和回收重金属的效果(图6(a)~(c))．当蒸发装置与重金属盐溶液接触时，溶液通过毛细管作用被泵到三维人造蒸发装置上，在光照下水分蒸发而重金属盐晶体析出．该工作选用电镀行业废水中常见的污染物$CuSO_4·5H_2O$进行污水处理实验，在太阳光照射过程中，随着水分的蒸发，$CuSO_4·5H_2O$会在装置的表面沉淀(图6(d))．

2.3 界面光蒸汽转化在其他方面的应用

除了海水淡化和污水处理应用外，界面光蒸汽转化在其他方面也有广泛的应用．例如，利用界面光蒸汽转化进行能量的快速收集与运输[49]．通过在一端进行界面蒸汽生成以获得携带大量能量的蒸汽，

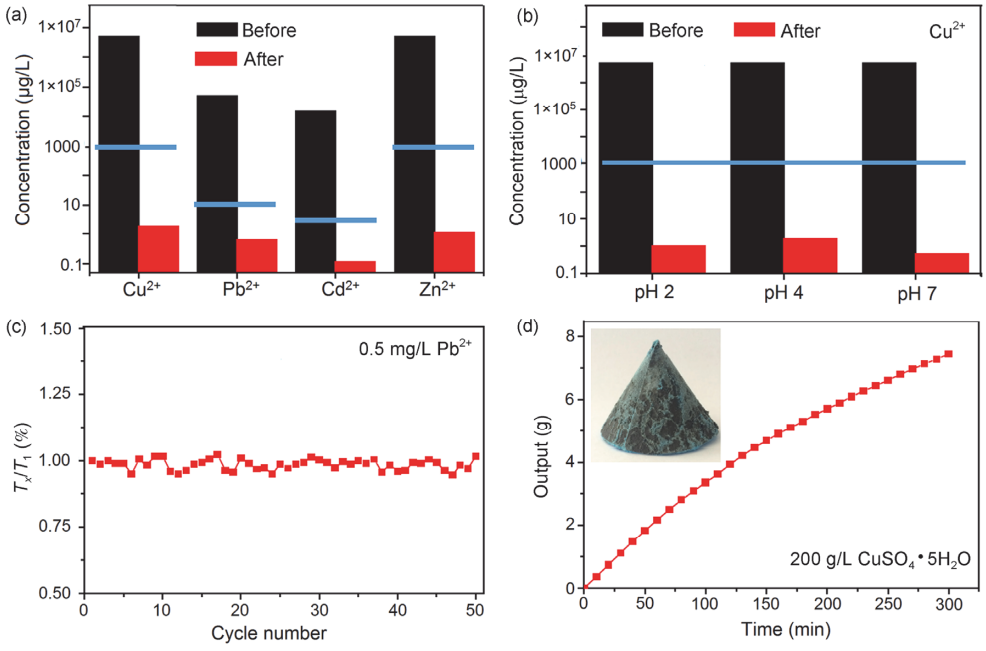


图 6 Janus吸收体结构与海水淡化效果. (a) 淡化前后不同离子的浓度对比; (b) 不同pH条件下，淡化前后铜离子浓度对比．蓝线是世界卫生组织饮用水标准. (c) 三维人工蒸腾装置对于Pb^{2+}的稳定性循环实验．1 次循环持续 1 h, y轴T_1 表示第 1 次循环的产水量, T_x表示x次循环的产水量. (d) 随着辐照时间变化的产水量曲线图，插图是 5 h后在吸收体表面析出的五水合硫酸铜的光学照片

Figure 6 Janus absorber structure and stable, efficient seawater desalination. (a) Concentrations of different metal ions before and after treatment; (b) concentrations of Cu^{2+} before and after treatment under different pH conditions. The blue lines refer to the WHO standards for drinkable water. (c) Stable cycling performance of the 3D artificial transpiration device for treating Pb^{2+} contaminated water over 50 cycles, with each cycle sustained over 1 h. y-axis, T_1 means output of purified water in the first cycle and T_x means output of purified water in the x cycle. (d) The output of purified water over irradiation time. Insert: the optical image of the absorber after 5 h irradiation and recovered $CuSO_4·5H_2O$ crystal

再让蒸汽通过通道抵达另一端冷凝并释放能量, 最后再通过亲水材料的毛细作用使得冷凝水回到光蒸汽转化端完成循环. 由于蒸发和冷凝过程的快速自动循环, 该装置能够高效地运输大容量的太阳能-热能, 同时使热损失最小化. 此外, Sajadi等人[50]制备的人工网络材料结构吸收体由1层多孔聚合物骨架组成. 这种结构对于高压蒸汽生成具有较高的效率, 在太阳辐照下, 该吸收体能产生温度范围为100~156℃, 压力范围为100~525 kPa的蒸汽. 这种设计有望为蒸汽的高温高压应用, 如发电、太阳能冷却技术、卫生系统等提供一种强大而高效的太阳能蒸汽发生方法. 在光催化方面, 界面光蒸汽转化也有很大的应用空间. Ho课题组[4]设计了一种太阳能热收集纳米复合材料(SiO_2/Ag@TiO_2核壳), 对于海水催化和脱盐都有很高的性能. 表面等离激元金属纳米颗粒引起的光热效应会使局部界面被加热, 直接触发表面的催化和蒸汽生成过程, 同时产生出氢气和净水.

3 总结与展望

界面太阳能光蒸汽转化因其效率高、成本低等优势引起了广泛的关注. 本文从提升光蒸汽转化效率的3种方式(光吸收、热管理和水通道)以及光蒸汽产生的应用2个方面对目前的研究进展进行了系统性的总结. 通过对太阳能吸收体在纳米尺度的光学调控、器件的多重热学管理以及水通道的精细设计, 界面太阳能光蒸汽的能量利用效率较传统的光蒸汽转化过程得到了极大的提高(从约50%提升到90%左右). 此外, 随着研究的进一步深入, 借助各种外界环境能量, 蒸汽蒸发速率有望可以进一步提升. 例如, 可以在光蒸汽转化过程中从环境吸收额外的能量, 来促进蒸发过程的进行. 通过特殊的蒸发器设计, 可以使蒸发表面温度低于环境温度, 不仅可以消除由蒸汽向环境的热损失, 还使吸收体可以从环境中吸收能量反过来作用于蒸发. 另外, 可以通过独特的材料设计降低水蒸发的相变焓或者对蒸汽收集过程中释放出的冷凝潜热进行再利用, 这些方法都有望进一步提升蒸发速率.

在应用层面, 目前界面光蒸汽转化也从海水淡化拓展到其他一些潜在的应用领域, 比如杀菌、污水处理、光催化. 此外, 界面光蒸汽转化也为太阳光全光谱利用, 同时实现清洁水与电力的生产等提供了条件, 对于解决欠发达地区或受灾地区的电力与水资源缺乏有着很大帮助. 蒸汽本身也具有极高的应用价值, 如蒸汽可以作为能量的远距离快速运输的物质载体、也可以驱动机械设备从而对外输出机械能, 还可以用于偏远地区的消毒灭菌. 太阳能和水是自然界最为丰富的两种资源, 随着研究的不断深入, 我们相信界面光蒸汽转化将会在更多领域显示出巨大的研究以及应用价值.

但是, 在光蒸汽转化实验室效率不断提升的同时, 该领域仍然有很大的发展与优化空间, 值得研究人员进行更多的探索. 比如: (1) 尽管蒸发是最常见的现象之一, 人们对蒸发在最基础层面的认知仍然有很大的局限, 值得进一步深入探究; (2) 如何在自然光的低光照强度下(1 kW/m^2甚至更低), 依旧能够达到较高的转化效率, 甚至做到任意光强下蒸汽产量与温度的协同调控; (3) 如何保证优秀隔热效果的同时, 能够为水输送和盐扩散提供更加合适的通道, 实现传热与传质的同时调控, 而这也是保证光蒸汽转化器件应用时稳定性和耐久性的关键; (4) 如何研制出同时满足生产成本低、可规模化生产、环境友好、绿色、使用寿命长的器件也是该研究领域在之后的发展过程中需要着重考虑的问题. 以上问题的解决需要对整个光蒸汽转化的机理以及器件的结构设计进行进一步研究和探索, 同时也预示着该研究领域具有巨大的研究价值与发展空间.

参考文献

1 Xu W, Hu X, Zhuang S, et al. Flexible and salt resistant Janus absorbers by electrospinning for stable and efficient solar desalination. Adv Energy Mater, 2018, 8: 1702884

2 Zhou L, Tan Y, Wang J, et al. 3D self-assembly of aluminium nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination. Nat Photon, 2016, 10: 393–398

3 Li X, Lin R, Ni G, et al. Three-dimensional artificial transpiration for efficient solar waste-water treatment. Natl Sci Rev, 2018, 5: 70–77

4 Gao M, Connor P K N, Ho G W. Plasmonic photothermic directed broadband sunlight harnessing for seawater catalysis and desalination. Energy Environ Sci, 2016, 9: 3151–3160

5 Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology. Nat Nanotechnol, 2015, 10: 25–34
6 Richardson H H, Carlson M T, Tandler P J, et al. Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions. Nano Lett, 2009, 9: 1139–1146
7 Zhou L, Tan Y L, Ji D X, et al. Self-assembly of highly efficient, broadband plasmonic absorbers for solar steam generation. Sci Adv, 2016, 2: e1501227
8 Zhou L, Zhuang S, He C, et al. Self-assembled spectrum selective plasmonic absorbers with tunable bandwidth for solar energy conversion. Nano Energy, 2017, 32: 195–200
9 Wang X Z, He Y R, Liu X, et al. Solar steam generation through bio-inspired interface heating of broadband-absorbing plasmonic membranes. Appl Energy, 2017, 195: 414–425
10 Zhang L, Xing J, Wen X, et al. Plasmonic heating from indium nanoparticles on a floating microporous membrane for enhanced solar seawater desalination. Nanoscale, 2017, 9: 12843–12849
11 Liu Y M, Yu S T, Feng R, et al. A bioinspired, reusable, paper-based system for high-performance large-scale evaporation. Adv Mater, 2015, 27: 2768–2774
12 Fang J, Liu Q, Zhang W, et al. Ag/diatomite for highly efficient solar vapor generation under one-sun irradiation. J Mater Chem A, 2017, 5: 17817–17821
13 Bae K, Kang G, Cho S K, et al. Flexible thin-film black gold membranes with ultrabroadband plasmonic nanofocusing for efficient solar vapour generation. Nat Commun, 2015, 6: 10103
14 Guler U, Shalaev V M, Boltasseva A. Nanoparticle plasmonics: Going practical with transition metal nitrides. Mater Today, 2015, 18: 227–237
15 Ishii S, Sugavaneshwar R P, Nagao T. Titanium nitride nanoparticles as plasmonic solar heat transducers. J Phys Chem C, 2016, 120: 2343–2348
16 Kuzmenko A B, van Heumen E, Carbone F, et al. Universal optical conductance of graphite. Phys Rev Lett, 2008, 100: 117401
17 Liu Y, Chen J, Guo D, et al. Floatable, self-cleaning, and carbon-black-based superhydrophobic gauze for the solar evaporation enhancement at the air-water interface. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 13645–13652
18 Ghasemi H, Ni G, Marconnet A M, et al. Solar steam generation by heat localization. Nat Commun, 2014, 5: 4449
19 Zhang P, Li J, Lv L, et al. Vertically aligned graphene sheets membrane for highly efficient solar thermal generation of clean water. ACS Nano, 2017, 11: 5087–5093
20 Ren H, Tang M, Guan B, et al. Hierarchical graphene foam for efficient omnidirectional solar-thermal energy conversion. Adv Mater, 2017, 29: 1702590
21 Li X, Xu W, Tang M, et al. Graphene oxide-based efficient and scalable solar desalination under one sun with a confined 2D water path. Proc Natl Acad Sci USA, 2016, 113: 13953–13958
22 Hu X, Xu W, Zhou L, et al. Tailoring graphene oxide-based aerogels for efficient solar steam generation under one sun. Adv Mater, 2017, 29: 1604031
23 Ito Y, Tanabe Y, Han J H, et al. Multifunctional porous graphene for high-efficiency steam generation by heat localization. Adv Mater, 2015, 27: 4302–4307
24 Wang X, He Y, Cheng G, et al. Direct vapor generation through localized solar heating via carbon-nanotube nanofluid. Energy Convers Manage, 2016, 130: 176–183
25 Yang P H, Liu K, Chen Q, et al. Solar-driven simultaneous steam production and electricity generation from salinity. Energy Environ Sci, 2017, 10: 1923–1927
26 Gao X, Ren H, Zhou J, et al. Synthesis of hierarchical graphdiyne-based architecture for efficient solar steam generation. Chem Mater, 2017, 29: 5777–5781
27 Yin Z, Wang H M, Jian M Q, et al. Extremely black vertically aligned carbon nanotube arrays for solar steam generation. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 28596–28603
28 Li Y, Gao T, Yang Z, et al. 3D-printed, all-in-one evaporator for high-efficiency solar steam generation under 1 sun illumination. Adv Mater, 2017, 29: 1700981
29 Xue G, Liu K, Chen Q, et al. Robust and low-cost flame-treated wood for high-performance solar steam generation. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 15052–15057
30 Xu N, Hu X, Xu W, et al. Mushrooms as efficient solar steam-generation devices. Adv Mater, 2017, 29: 1606762
31 Li Z T, Wang Y J, Kozbial A, et al. Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite. Nat Mater, 2013, 12: 925–931
32 Yang J L, Pang Y S, Huang W X, et al. Functionalized graphene enables highly efficient solar thermal steam generation. ACS Nano, 2017, 11: 5510–5518

33 Guo A, Ming X, Fu Y, et al. Fiber-based, double-sided, reduced graphene oxide films for efficient solar vapor generation. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 29958–29964
34 Ni G, Li G, Boriskina Svetlana V, et al. Steam generation under one sun enabled by a floating structure with thermal concentration. Nat Energy, 2016, 1: 16126
35 Ranjan R, Murthy J Y, Garimella S V. A microscale model for thin-film evaporation in capillary wick structures. Int J Heat Mass Transf, 2011, 54: 169–179
36 Canbazoglu F M, Fan B, Kargar A, et al. Enhanced solar evaporation of water from porous media, through capillary mediated forces and surface treatment. AIP Adv, 2016, 6: 085218
37 Morciano M, Fasano M, Salomov U, et al. Efficient steam generation by inexpensive narrow gap evaporation device for solar applications. Sci Rep, 2017, 7: 11970
38 Finnerty C, Zhang L, Sedlak D L, et al. Synthetic graphene oxide leaf for solar desalination with zero liquid discharge. Environ Sci Technol, 2017, 51: 11701–11709
39 Mu C, Song Y, Deng K, et al. High solar desalination efficiency achieved with 3D Cu_2ZnSnS_4 nanosheet-assembled membranes. Adv Sust Systems, 2017, 1: 1700064
40 Zhang L B, Tang B, Wu J B, et al. Hydrophobic light-to-heat conversion membranes with self-healing ability for interfacial solar heating. Adv Mater, 2015, 27: 4889–4894
41 Liu K K, Jiang Q, Tadepalli S, et al. Wood-graphene oxide composite for highly efficient solar steam generation and desalination. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 7675–7681
42 Ni G W, Zandavi S H, Javid S M, et al. A salt-rejecting floating solar still for low-cost desalination. Energy Environ Sci, 2018, doi: 10.1039/C8EE00220G
43 Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades. Nature, 2008, 452: 301–310
44 Duruibe J O, Ogwuegbu M O C, Egwurugwu J N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. Int J Phys Sci, 2007, 2: 112–118
45 Bolisetty S, Mezzenga R. Amyloid-carbon hybrid membranes for universal water purification. Nat Nanotechnol, 2016, 11: 365–371
46 Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. J Environ Manag, 2011, 92: 407–418
47 Liu Y, Lou J, Ni M, et al. Bioinspired bifunctional membrane for efficient clean water generation. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 772–779
48 Lou J, Liu Y, Wang Z, et al. Bioinspired multifunctional paper-based rgo composites for solar-driven clean water generation. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 14628–14636
49 Chang C, Yang C, Liu Y M, et al. Efficient solar-thermal energy harvest driven by interfacial plasmonic heating-assisted evaporation. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 23412–23418
50 Sajadi S M, Farokhnia N, Irajizad P, et al. Flexible artificially-networked structure for ambient/high pressure solar steam generation. J Mater Chem A, 2016, 4: 4700–4705

Summary for “界面光蒸汽转化研究进展”

Interfacial solar vapor generation

Tianqi Wei, Xiuqiang Li, Jinlei Li, Lin Zhou, Shining Zhu & Jia Zhu*

College of Engineering and Applied Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China
* Corresponding author, E-mail: jiazhu@nju.edu.cn

With the development of human society and economy, the problem of energy shortage has become increasingly prominent. Because traditional fossil energy reserves are limited, non-renewable and cause environmental pollution in the process of utilization, the use of clean energy is considered to be the only way for human development. As a clean and sustainable energy source, solar energy has always been valued. The traditional bulk heating, due to the lower conversion efficiency (30%–50%) caused by optical and thermal loss, limits the further development and promotion of the technology. In recent years, the concept of interface solar vapor conversion has been proposed.

The interface solar vapor conversion which means that with the micro-nanostructure design and effective optical and thermal control, sunlight is fully absorbed and its energy is transmitted to the water molecules only at the interface between water and air, so that the liquid is continuously converted into vapor and the heat loss of high-temperature absorbers to large bodies of water and radiation loss to the air are reduced. Therefore, to achieve effective solar-vapor conversion, there are many requirements for the absorber: (1) the absorber materials need to be kept on the surface of the water; (2) the absorber needs to have sufficient solar absorption rate; (3) the absorbed energy needs to be effectively heated the water layer in contact with the absorber, thereby achieve the water to vapor conversion process quickly and efficiently. With the advancement of research, a series of new materials and new structures have been proposed, which effectively solve the problem of optical absorption loss and thermal loss of absorbers to insure the adequate water supply, resulting in a significant increase in conversion efficiency (>90%).

In this review, we describe the mechanisms of interface solar vapor conversion, including light absorption, thermal management, and water supply, and demonstrate recent advances in energy conversion efficiency through a series of micro- and nano-structured material designs. Then we introduced some of the major applications currently based on interface solar vapor conversion, including seawater desalination, sewage treatment, etc. We demonstrate some typical research with excellent salt rejection for these applications. Finally, we look forward to the future development of the interface solar vapor conversion. We pointed out several problems that need to be solved to further improve the energy conversion efficiency. With the resolution of these problems, the photo-thermal conversion efficiency is expected to reach 100%, and the cost can be further reduced which indicates a huge application market and research prospects in this field.

interfacial solar vapor, nanostructures, light absorption, thermal management, water supply, solar energy, desalination

doi: 10.1360/N972018-00344