文章编号:1674-2869(2024)05-0510-06

MoS_2/PVA光热海绵的制备及其水蒸发性能

刘媛媛,薛开诚,张云飞,付 萍,杜飞鹏,张 桥*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:太阳能驱动界面蒸发是海水淡化和废水处理最有前途的技术之一。开发成本低廉、制备方法简单及光热转换效率高的太阳能光热材料是该技术实现规模应用的关键因素。以水为溶剂,聚乙烯醇(PVA)为基体,二硫化钼(MoS_2)为光热材料,通过一锅法制备了聚乙烯醇负载二硫化钼(MoS_2/PVA)海绵。通过扫描电子显微镜和能量色散X射线谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、接触角分析仪和水蒸发测试仪表征了海绵的结构与性能。实验结果证实了MoS_2成功负载在PVA海绵基体中。研究了MoS_2的用量对MoS_2/PVA海绵的光吸收性能、光热性能以及太阳能驱动界面水蒸发性能的影响。结果表明:当MoS_2的质量分数为7.5%时,制备的MoS_2/PVA海绵在1 kW/m^2太阳光强度下具有最高的水蒸发速率,蒸发速率可达1.37 kg/(m^2·h),约为纯水蒸发速率0.31 kg/(m^2·h)的4.42倍,并且MoS_2/PVA海绵的水蒸发效率达到93.1%。

关键词:二硫化钼;聚乙烯醇海绵;光热转换;界面蒸发;水蒸发效率
中图分类号:O631.2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202307019

Preparation of MoS_2/PVA photothermal sponge and its water evaporation performance

*LIU Yuanyuan, XUE Kaicheng, ZHANG Yunfei, FU Ping, DU Feipeng, ZHANG Qiao**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Solar-driven interfacial evaporation is one of the most promising technologies for seawater desalination and waste water treatment. Low cost, simple preparation, and high photothermal conversion efficiency of solar photothermal materials are crucial factors for the successful large-scale application of this technology. In this work, water was used as the solvent, polyvinyl alcohol (PVA) as the matrix, and molybdenum disulfide (MoS_2) as the photothermal material to prepare polyvinyl alcohol sponge loaded with molybdenum disulfide (MoS_2/PVA) through a one-pot method. The structure and properties of the sponges were characterized by using scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer, Fourier transform infrared spectrometer, X-ray diffraction, contact angle analyzer and water evaporation tester. Experimental results confirmed the successful loading of MoS_2 into the PVA sponge matrix. The influence of MoS_2 content on the light absorption performance, photothermal performance, and solar-driven interfacial water evaporation performance of MoS_2/PVA sponge were studied. Results show that at a MoS_2 mass fraction of 7.5%, the prepared MoS_2/PVA sponge exhibited the highest water evaporation rate under a 1 kW/m^2 solar intensity, reaching an evaporation rate of 1.37 kg/(m^2·h), approximately 4.42 times higher than the pure water evaporation rate of 0.31 kg/(m^2·h), and the pure water evaporation efficiency of the MoS_2/PVA sponge

收稿日期:2023-07-20
基金项目:国家自然科学基金(51803157)
作者简介:刘媛媛,硕士研究生。Email:17648130837@163.com
***通信作者**:张 桥,博士,副教授。Email:booyou@163.com
引文格式:刘媛媛,薛开诚,张云飞,等. MoS_2/PVA光热海绵的制备及其水蒸发性能[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(5):510-515.

reached 93.1%.

Keywords: molybdenum disulfide; polyvinyl alcohol sponge; photothermal conversion; interfacial evaporation; water evaporation efficiency

环境污染造成的水资源短缺是全球亟需解决的问题之一[1-2]。许多技术如反渗透水处理技术[3-4]、电化学水处理技术[5]等，可用于污水处理，解决部分地区短缺的水资源问题，但它们都存在设备昂贵、能耗大等问题，不适合大规模应用。太阳能是绿色无污染的清洁能源，太阳能的利用方式有太阳能发电[6-7]、太阳能水蒸发[8]等。太阳能水蒸发是一种提取淡水的方式，与传统提取方式相比，占地面积小、蒸发效率高，将太阳能水蒸发技术应用于海水淡化领域可以缓解干旱地区农作物缺水，以及因水资源分配不均引发的地区间冲突等问题[9]，具有良好的应用前景[10]。

太阳能蒸发方式包括底部加热、整体加热和界面加热等方式[11-12]。由于底部加热与整体加热要加热全部水，太阳能在蒸发前就被水体消耗，所以太阳能的利用率非常低。界面加热方式可以更好地把太阳能转化为热能，并将热能集中于水表面，从而达到更高效的水蒸发速率和水蒸发效率。太阳能热转化技术日渐成熟，已广泛应用在生活中各个领域（如家用供暖[13]、海水淡化[14]、太阳能发电[15]等）。由于太阳能辐射是唯一动力输入，所以要求材料具有高效的光热转换效率。近年来国内外学者研究了大量光热转换材料，如金属纳米粒子[16]、无机半导体材料[17]、碳基材料[18]、聚合物材料[19]等。其中，无机半导体材料因性能优异、制备简单且价格低廉而备受关注。

二硫化钼（molybdenum disulfide，MoS_2）是一种层状过渡金属硫化物，Mo—S—Mo 之间为高强度的共价键，层与层之间为范德华力[20]。MoS_2 可吸收可见光和紫外光，广泛应用于新能源及光催化领域[21-22]。聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVA）海绵是一种亲水的低密度高分子多孔材料，具有良好的柔韧性、热稳定性、丰富的孔洞结构、较低的导热系数与较高的太阳能利用率[23]。本文采取一锅法制备聚乙烯醇负载二硫化钼（polyvinyl alcohol sponge loaded with molybdenum disulfide，MoS_2/PVA）光热海绵，并应用于太阳能驱动界面水蒸发。研究了 MoS_2 的用量对 MoS_2/PVA 海绵的光吸收性能、光热性能以及太阳能驱动界面水蒸发性能的影响。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

材料：PVA（PVA-1799，阿拉丁试剂（上海）有限公司）；甲醛溶液（质量分数为 37%~40%，国药集团化学试剂有限公司）；硫酸（质量分数为 95%~98%，国药集团化学试剂有限公司）；聚氧亚甲基辛基酚醚（OP-10，质量分数为 99%，上海麦克林生化科技有限公司）；*L*-半胱氨酸（质量分数为 99%，上海麦克林生化科技有限公司）；钼酸钠（质量分数为 99%，福晨化学试剂有限公司）。

仪器：JSM5510LV 场发射扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）和能量色散 X 射线谱仪（energy dispersive X-ray spectrometer，EDS，德国蔡司）。Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer，FTIR，美国赛默飞公司），扫描范围：400~4 000 cm^{-1}。D8 型 X 射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD，德国布鲁克公司）。光学接触角测量仪（DS100 型，德国 KRUSS 公司）。AM1G 滤波器的太阳能氙灯模拟器（solar-600t，北京 NBET 科技有限公司）。

1.2　MoS_2 纳米片的制备

称 0.206 g 钼酸钠与 0.242 g *L*-半胱氨酸，超声溶于 15 mL 水中。将混合液加入水热釜中，180 ℃条件下反应 24 h。冷却至室温后真空抽滤，用乙醇和去离子水分别清洗 3 遍，得到 MoS_2 纳米片。最后将 MoS_2 纳米片 60 ℃干燥 2 h，备用。

1.3　MoS_2/PVA 海绵的制备

MoS_2/PVA 海绵的制备过程如图 1 所示[24]。首先，将 3 g PVA 溶解在 27 g 去离子水中，在 90 ℃下机械搅拌 1 h。然后，在 PVA 溶液中加入一定量的 MoS_2、10 mL 甲醛溶液和 5 mL 质量分数为 30% 的 OP-10 乳化剂。高速搅拌 5 min 后室温搅拌 30 min，加入 30 mL 质量分数为 50% 的硫酸溶液，搅拌 5 min 发泡。将泡沫注入高度为 70 mm、直径

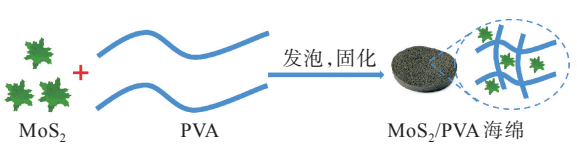

图 1　MoS_2/PVA 海绵制备示意图

Fig. 1　Preparation schematic diagram of MoS_2/PVA sponge

为24 mm的模具中，置于50 ℃鼓风干燥箱中固化3 h，得到MoS_2/PVA海绵。用水洗涤MoS_2/PVA海绵，除去未反应的物质，并在65 ℃真空干燥箱干燥24 h，备用。

1.4 仪器与表征方法

在环境温度(28±2) ℃、相对湿度(55±5)%的条件下，测试样品在氙灯模拟太阳光在1 kW/m²光强下的水分蒸发性能。利用红外热成像仪(FLIR ONE PRO)跟踪样品和周围区域的温度变化。由高精度电子天平(BSA 220-4)实时测量水体质量变化，利用式(1)计算水蒸发速率($\dot{m}$)，式(2)计算水蒸发效率(η)[25]。

$$\dot{m} = \frac{\Delta m}{At} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{\dot{m}\left(L_v + Q\right)}{P_{in}} \tag{2}$$

式(1)~式(2)中：Δm(kg)为单位时间内水体质量变化；A(m²)为蒸发器的表面积；t(h)为光照时间；L_v(kJ/kg)为水的蒸发潜热；Q(kJ/kg)为单位质量水的显热；P_{in}(kW/m²)为太阳光辐照强度。利用式(2)计算η时，$\dot{m}$需换算为以kg/(m²·s)单位。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

由图2(a，b)及图2(d，e)可知，PVA海绵与MoS_2/PVA海绵都具有多孔结构，其形成原因为在海绵的制备过程中高速搅拌带入大量的空气形成气泡，同时表面活性剂降低了表面张力，形成了丰富的孔洞结构，从而使其拥有良好的水运输能力。对比图2(c)和图2(f)可知，MoS_2纳米片负载在PVA海绵基体中。图2(g)为MoS_2/PVA海绵的SEM图，在图2(g)中随机选取区域并采集EDS谱图[图2(h)]。由图2(h)可知，MoS_2/PVA海绵中各元素质量分数为：C(77.19%)、O(21.67%)、S(0.76%)和Mo(0.38%)，进一步证实了MoS_2成功负载在海绵基体中。

2.2 FTIR分析

图3(a)为MoS_2和MoS_2/PVA海绵的FTIR图。MoS_2在465和923 cm⁻¹处的特征峰分别为Mo—S和Mo—O的伸缩振动吸收峰，Mo—O可能来源于MoS_2合成过程中产生的副产物MoO_3。PVA海绵在3 382、2 944、2 914、1 645、1 007 cm⁻¹处的吸

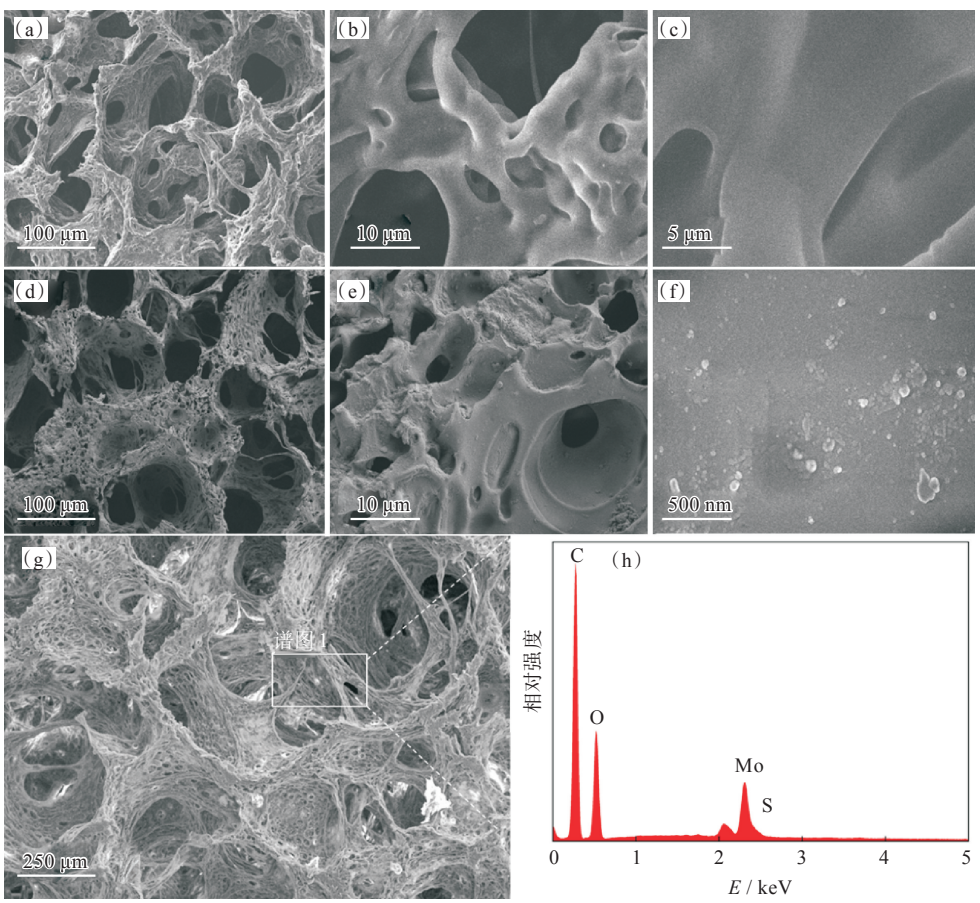

图2 PVA海绵的SEM图(a-c)；MoS_2/PVA海绵的SEM图(d-g)及EDS谱图(h)

Fig. 2 SEM images of PVA sponge (a-c); SEM images (d-g) and EDS spectrum (h) of MoS_2/PVA sponge

收峰分别为—OH 的伸缩振动峰、C—H 的伸缩振动峰、$—CH_2$ 的不对称伸缩振动峰、O—H 的弯曲振动峰，以及 C—O 的伸缩振动峰。1 171、1 132、1 066 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O—C—O—C 的缩醛特征吸收峰。MoS_2/PVA 海绵的 FTIR 谱图与 PVA 海绵类似，但—OH 的伸缩振动峰强度减弱。

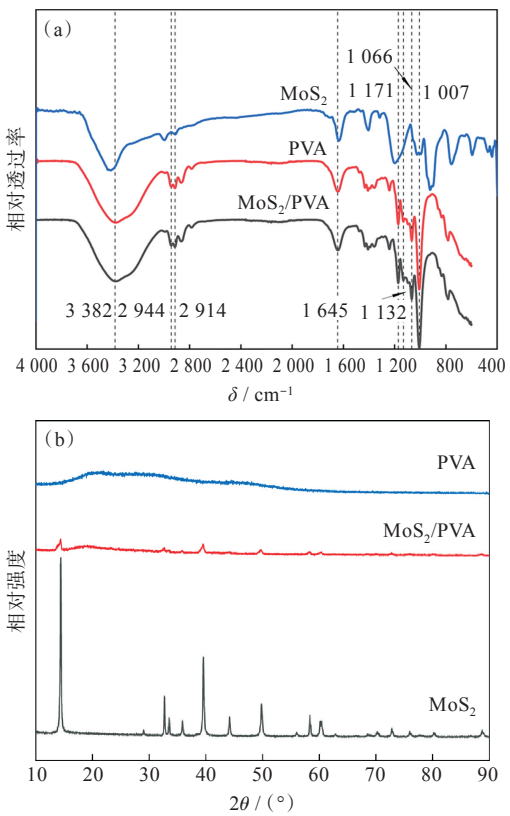

图 3　PVA 和 MoS_2/PVA 海绵的 FTIR 谱图（a）及 XRD 图（b）

Fig. 3　FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of PVA sponge and MoS_2/PVA sponge

2.3　XRD 分析

图 3(b)为样品的 XRD 图。MoS_2/PVA 海绵在 19.1°处的峰为半结晶 PVA 的(101)衍射峰，在 15.8°、33.2°和 39.8°处出现的 3 个衍射峰分别对应 MoS_2 的(002)、(103)和(110)晶面，说明 MoS_2 成功负载于 PVA 海绵中。

2.4　亲疏水性分析

图 4 为 PVA 海绵与 MoS_2/PVA 海绵表面的水接触角测试结果。图 4(a)为 PVA 海绵快速吸收水的延时图，当 5 μL 水接触到 PVA 表面时，水滴在 1 s 内被吸收，表明 PVA 海绵具有优良的亲水和吸水性能。当 PVA 海绵负载 MoS_2 后，由于 MoS_2 具有一定的疏水性，海绵表面对水滴的吸收速度略有降低[图 4(b)]。通过 MoS_2 改性适当降低 PVA 海绵的亲水性，减少海绵在太阳能蒸发水的过程中，因高亲水性使海绵表面产生水膜而降低光转换效率。提高疏水性有利于维持较高的太阳能水蒸发效率。

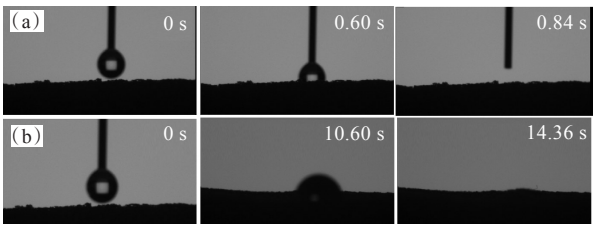

图 4　PVA 海绵（a）与 MoS_2/PVA 海绵（b）表面水滴快速吸收延时图

Fig. 4　Time lapse photos of rapid absorption of water droplets on the surface PVA sponge (a) and MoS_2/PVA sponge (b)

2.5　水蒸发性能分析

为对比不同 MoS_2 负载量的 PVA 海绵的界面太阳能水驱动蒸发性能，进行了氙灯模拟太阳光 1 kW/m^2 光强下监测水体质量随时间的变化。并通过式(1)与式(2)计算不同 MoS_2 负载量的 MoS_2/PVA 海绵的水蒸发速率与水蒸发效率。图 5(a)为模拟太阳光强辐射 1 h 后，不同 MoS_2 负载量的海绵水蒸发速率曲线。与纯水蒸发速率相比，MoS_2/PVA 海绵在模拟太阳光照下对水的蒸发效果明显提高。其中，MoS_2 质量分数为 7.5% 的 MoS_2/PVA 海绵具有最高的单位面积水体质量变化(1.37 kg/m^2)，是纯水质量变化(0.31 kg/m^2)的 4.42 倍，优于其他 MoS_2/PVA 海绵。此外，通过计算得出了稳态下各 MoS_2/PVA 海绵的水蒸发速率与水蒸发效率。由图 5(b)可知，随 MoS_2 的质量分数由 0 增加至 1.0%、2.5%、5%、7.5% 和 10.0% 时，水蒸发速率分别为 0.31、1.07、1.22、1.26、1.37 和 1.29 kg/(m^2·h)，水蒸发效率为 20.8%、73.1%、82.8%、86.1%、93.1% 和 87.9%。水蒸发速率与水蒸发效率都呈现先增加后减少的趋势。MoS_2 质量分数为 7.5% 的 MoS_2/PVA 海绵有最高的水蒸发速率和水蒸发效率。当 MoS_2 的质量分数高于 7.5% 时，MoS_2/PVA 海绵的水蒸发速率和水蒸发效率降低。这可能是因为 MoS_2 用量过高时，其在 PVA 海绵基体中的分散度降低，导致蒸发性能下降。

2.6　光热性能分析

通过记录氙灯模拟太阳光在 1 kW/m^2 光强下 MoS_2 的质量分数为 7.5% 的 MoS_2/PVA 海绵与纯水温度变化来判断 MoS_2/PVA 海绵的光热性能。图 6(a)显示在 1 kW/m^2 太阳能光强下，MoS_2 质量分数 7.5% 的 MoS_2/PVA 海绵的表面温度显著提高。由图 6(b)可知，在 30~60 min 稳态蒸发过程

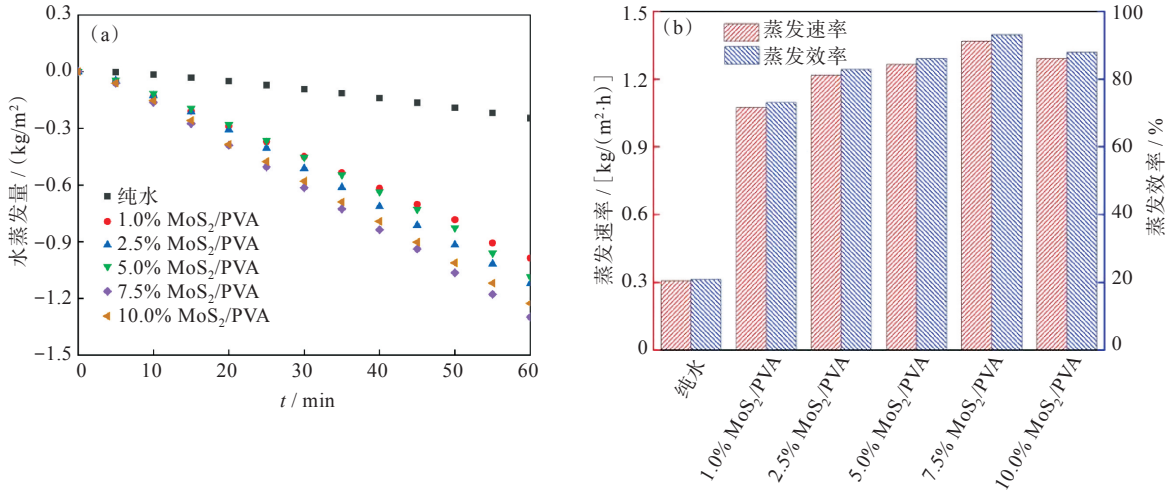

图5 PVA海绵及MoS_2/PVA海绵在太阳能水蒸发过程中:(a)水的质量变化,(b)水蒸发速率及水蒸发效率

Fig. 5 PVA sponge and MoS_2/PVA sponge during solar interface water evaporation: (a) water mass variation, (b) evaporation ratio and evaporation efficiency

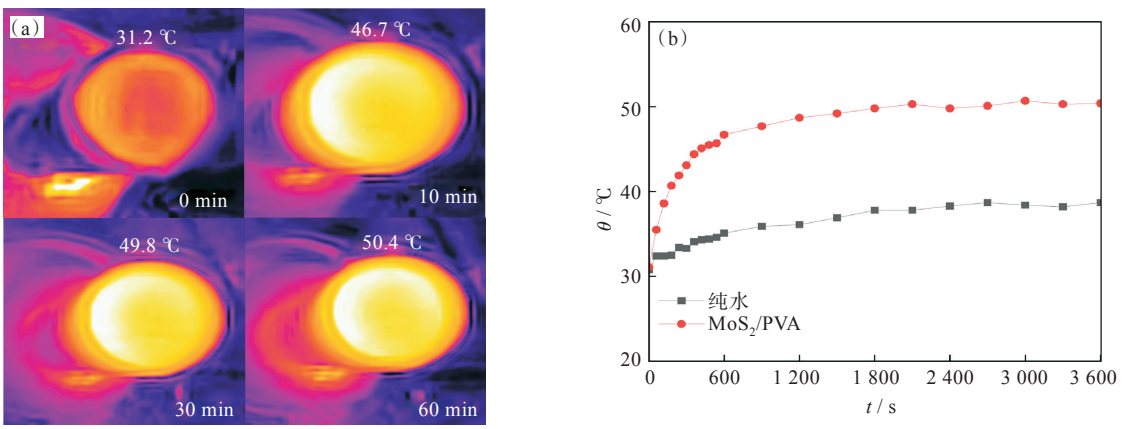

图6 (a) MoS_2/PVA海绵的表面温度;(b) MoS_2/PVA海绵和纯水的表面温度与太阳辐照时间的关系

Fig. 6 (a) Surface temperature of MoS_2/PVA; (b) Surface temperature vs. solar irradiation time of MoS_2/PVA and water

中,MoS_2/PVA海绵的温度在升高后稳定在50 ℃左右,而纯水的温度稳定在38 ℃左右。这是因为MoS_2为半导体材料,可被光子诱导激发电子产生电子空穴对,诱导电子弛豫,使材料有很好的光热性能。

3 结 论

本文首先合成MoS_2,然后通过一锅法制备了MoS_2/PVA光热材料。MoS_2/PVA海绵具有丰富的孔洞结构、良好的亲水性能及优异的光热性能。在1 kW/m²太阳光强度下,MoS_2质量分数为7.5%的MoS_2/PVA海绵的蒸发速率[1.37 kg/(m²·h)]约为纯水蒸发速率[0.31 kg/(m²·h)]的4.42倍。此时,MoS_2/PVA海绵的最大水蒸发效率为93.1%。本文制备的MoS_2/PVA海绵具有成本低廉、制备方法简单、蒸发速率高等优点,在海水淡化及废水处理等领域有潜在应用前景。

参考文献

[1] LI Z T, WANG C B, SU J B, et al. Fast-growing field of interfacial solar steam generation: evolutional materials, engineered architectures, and synergistic applications [J]. Solar RRL, 2019, 3(3): 1800206.

[2] GAO X, REN P G, WANG J, et al. Fabrication of visible-light responsive TiO_2@C photocatalyst with an ultra-thin carbon layer to efficiently degrade organic pollutants [J]. Applied Surface Science, 2020, 532: 147482.

[3] VERBEKE R, GÓMEZ V, VANKELECOM I F J. Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes [J]. Progress in Polymer Science, 2017, 72: 1-15.

[4] ELIMELECH M, PHILLIP W A. The future of

seawater desalination: energy, technology, and the environment [J]. Science, 2011, 333(6043): 712-717.
[5] 胡承志，刘会娟，曲久辉. 电化学水处理技术研究进展[J]. 环境工程学报，2018，12(3)：677-696.
[6] MERAL M E, DINÇER F. A review of the factors affecting operation and efficiency of photovoltaic based electricity generation systems [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(5): 2176-2184.
[7] AL-SHAHRI O A, ISMAIL F B, HANNAN M A, et al. Solar photovoltaic energy optimization methods, challenges and issues: a comprehensive review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 284: 125465.
[8] KUANG Y D, CHEN C J, HE S M, et al. A high-performance self-regenerating solar evaporator for continuous water desalination [J]. Advanced Materials, 2019, 31(23): 1900498.
[9] HU T X, KWAN T H, YANG H L, et al. Photothermal conversion potential of full-band solar spectrum based on beam splitting technology in concentrated solar thermal utilization [J]. Energy, 2023, 268: 126763.
[10] ZHU L L, GAO M M, PEH C K N, et al. Recent progress in solar-driven interfacial water evaporation: advanced designs and applications [J]. Nano Energy, 2019, 57: 507-518.
[11] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. Nature, 2008, 452(7185): 301-310.
[12] HE F, WU X C, GAO J, et al. Solar-driven interfacial evaporation toward clean water production: burgeoning materials, concepts and technologies [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(48): 27121-27139.
[13] RAVI KUMAR K, KRISHNA CHAITANYA N V V, NATARAJAN S K. Solar thermal energy technologies and its applications for process heating and power generation: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 282: 125296.
[14] LI C N, GOSWAMI Y G, STEFANAKOS E. Solar assisted sea water desalination: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 19: 136-163.
[15] ZHANG J J, MA J X, LIU D Q, et al. Localized interfacial activation effect within interconnected porous photothermal matrix to promote solar-driven water evaporation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(19): 10548-10556.
[16] QU W, ZHAO H N, ZHANG Q, et al. Multifunctional Au/Ti_3C_2 photothermal membrane with antibacterial ability for stable and efficient solar water purification under the full spectrum [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(34): 11372-11387.
[17] YUAN B H, MENG L S, ZHANG C F, et al. Enhancement of pollutant degradation and solar-driven water evaporation by architecting hierarchical 1D/2D TiO_2@MoS_2 core-shell networks [J]. Applied Surface Science, 2021, 570: 151143.
[18] LI X S, TANYANG S Y, XIE S J, et al. A 3D porous PDMS sponge embedded with carbon nanoparticles for solar driven interfacial evaporation [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 292: 120985.
[19] QIAO L F, LI S, LI N, et al. Fabrication of monopile polymer foams via rotating gas foaming: hybrid applications in solar-powered interfacial evaporation and water remediation [J]. Solar RRL, 2022, 6(8): 2200241.
[20] TAN C L, CAO X H, WU X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(9): 6225-6331.
[21] YIN J C, YOU X, ZHANG Z X, et al. Boron nanosheets loaded with MoS_2 porous sponges for water purification [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 41: 102048.
[22] HUANG J, HE Y R, CHEN M J, et al. Separating photo-thermal conversion and steam generation process for evaporation enhancement using a solar absorber [J]. Applied Energy, 2019, 236: 244-252.
[23] CAO H X, WANG D, SUN Z Y, et al. In situ carbonized polyvinyl alcohol (PVA) sponge by a dehydration reaction for solar-driven interfacial evaporation [J]. Sustainability, 2022, 14(17): 10945.
[24] 成鸿静，杨兆华，刘辉，等. 一锅法制备聚乙烯醇载银海绵及其催化性能[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(6)：616-621.
[25] LI X Q, NI G, COOPER T, et al. Measuring conversion efficiency of solar vapor generation [J]. Joule, 2019, 3(8): 1798-1803.

本文编辑：苗　变