

BiOBr/Bi复合光热粉体的制备及其界面光热驱动水蒸发性能

薛超瑞 李洋森 黄蕊蕊 薛睿智 黄耿鸿 郝杰

Preparation of BiOBr/Bi composite photothermal powder and its interfacial photothermal driven water evaporation performance

XUE Chaorui, LI Yangsen, HUANG Ruirui, XUE Ruizhi, HUANG Genghong, HAO Jie

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210909.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯负载无纺布复合膜的制备及光热转换性能研究

Preparation of graphene oxide supported non-woven fabric composite membrane and research on its photothermal conversion performance

复合材料学报. 2021, 38(12): 4192–4201 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210909.001>

钆螯合氧化钨纳米复合材料的制备及光热性能

Preparation and photothermal properties of gadolinium chelated tungsten oxide nanocomposite

复合材料学报. 2021, 38(9): 2973–2978 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201214.001>

普鲁士蓝/氟化超支化聚氨酯复合涂层材料及其光热转换超疏水性能

Prussian blue/fluorinated hyperbranched polyurethane composite coating material and its photothermal conversion superhydrophobic properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4235–4243 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210909.001>

可循环利用BiOBr/石墨烯水凝胶复合材料的制备及其对丁基钠黄药的降解性能

Preparation of recyclable BiOBr/graphene hydrogel composite and its photodegradation of sodium butyl xanthate

复合材料学报. 2021, 38(3): 832–842 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200703.002>

Co修饰CeO₂复合材料的晶面调控及其光热催化脱硝性能

Facet control of Co-modified CeO₂ composite and its thermal-photocatalytic denitration property

复合材料学报. 2020, 37(9): 2265–2271 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200323.001>

氧化石墨烯/纳米羟基磷灰石复合粉体的制备及其细胞毒性

Preparation and cytotoxicity of graphene oxide/nano hydroxyapatite composite powder

复合材料学报. 2018, 35(9): 2521–2527 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171206.004>

BiOBr/Bi 复合光热粉体的制备及其界面光热驱动水蒸发性能



分享本文

薛超瑞^{*1}, 李洋森², 黄蕊蕊¹, 薛睿智¹, 黄耿鸿¹, 郝杰¹

(1. 中北大学 能源动力工程学院, 太原 030051; 2. 中北大学 材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 针对太阳能转化应用, 溴氧化铋 (BiOBr) 光催化性能优异, 但其光热性能及应用有待研究开发。首先采用水热法制备了 BiOBr 纳米片粉末, 然后利用硼氢化钠 (NaBH₄) 对 BiOBr 粉末进行化学还原。样品表征结果显示, 随着硼氢化钠浓度增加, 致密的 BiOBr 纳米片首先转变为 BiOBr/Bi 复合多孔纳米片, 然后转变为金属 Bi 多孔纳米片。金属 Bi 及多孔结构的形成有助于提升材料的光吸收性能及比表面积。经过 20 g·L⁻¹ NaBH₄ 溶液还原得到的 BiOBr/Bi 多孔纳米片具有最优的光吸收性能和比表面积, 且润湿性能优异。光热驱动水蒸发测试结果表明, 20 g·L⁻¹ NaBH₄ 还原得到的 BiOBr/Bi 复合多孔纳米片具有最优的光热驱动水蒸发性能, 水蒸发速率可达 2.18 kg·m⁻²·h⁻¹, 为纯 BiOBr 纳米片的 2 倍。

关键词: 界面光热驱动水蒸发; 溴氧化铋; 化学还原; 光热; 多孔纳米片

中图分类号: O614.53

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2022)07-3271-10

Preparation of BiOBr/Bi composite photothermal powder and its interfacial photothermal driven water evaporation performance

XUE Chaorui^{*1}, LI Yangsen², HUANG Ruirui¹, XUE Ruizhi¹, HUANG Genghong¹, HAO Jie¹

(1. School of Energy and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: With regarding to the solar energy conversion applications, BiOBr demonstrated superior photocatalytic property, while its photothermal property and application need further investigation and exploitation. Firstly, BiOBr nanosheets were prepared by hydrothermal method, and then the BiOBr nanopowders were chemically reduced by sodium borohydride. The characterization results show that, with the concentration of sodium borohydride increased, the dense BiOBr nanosheets initially transform into BiOBr/Bi composite porous nanosheets, and then metallic Bi porous nanosheets. The formation of metallic Bi and porous structure is benefit for improving the light absorption ability and specific surface area. The BiOBr/Bi composite porous nanosheets, which are obtained by reduction using 20 g·L⁻¹ NaBH₄ solution, possess the best light absorption ability and specific surface area, and the wetting property is also excellent. It therefore demonstrate the best interfacial photothermal driven water evaporation performance. The water evaporation rate reach to 2.18 kg·m⁻²·h⁻¹, which is twice that of BiOBr nanosheets.

Keywords: interfacial photothermal driven water evaporation; BiOBr; chemical reduction; photothermal; porous nanosheets

随着世界能源与淡水资源短缺问题的日益突出, 界面光热驱动水蒸发技术近年来得到了科学家广泛深入的研究, 已成为最具发展前景的太阳

能热技术之一。通过在空气/水界面实现局部太阳能加热, 该技术能够获得高的蒸发表面温度, 从而提高水蒸发速度^[1]。实现界面快速水蒸发的关

收稿日期: 2021-07-01; 修回日期: 2021-08-08; 录用日期: 2021-08-21; 网络首发时间: 2021-09-09 14:25:12

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210909.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51602292); 山西省高等学校科技创新项目 (2019L0589)

通信作者: 薛超瑞, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为太阳能转化与利用 E-mail: cxue87@126.com

引用格式: 薛超瑞, 李洋森, 黄蕊蕊, 等. BiOBr/Bi 复合光热粉体的制备及其界面光热驱动水蒸发性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3271-3280.

XUE Chaorui, LI Yangsen, HUANG Ruirui, et al. Preparation of BiOBr/Bi composite photothermal powder and its interfacial photothermal driven water evaporation performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3271-3280(in Chinese).

键在于开发有效的光热材料。截至目前,研究发现的具有优异光热性能的材料包括:金属纳米粒子(Au、Ag)、碳材料(碳点、石墨烯)、含铜材料(Cu_2S)、聚吡咯和黑色钛氧化物(Ti_2O_3)等^[2-4]。通过对材料形貌和成分结构的调控,材料的光吸收、热管理及水运输性能可得到优化,光热水蒸发速率可得到有效提高。例如:Zhu等^[5]制得了黑色钛氧化物纳米笼并将其应用于光热驱动水蒸发,研究结果表明:纳米笼状结构有助于捕获太阳光,从而进一步提高薄膜的光热转化效率,其在 $1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 太阳光下的光热转化效率可达70.9%。Zhou等^[6]将氧化铝多孔模板与金纳米颗粒组装,得到了世界上最黑的超宽带、高效金属光吸收体。由于Au纳米颗粒的等离子体共振作用以及氧化铝多孔模板的散射作用,该吸收体在 $400\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 波段的吸收率达到了99%。得益于较高的光吸收率,吸收体在 $4\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 太阳光下的光热驱动水蒸发速度达到了 $5.2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,效率达到了90%以上。由此可见,可通过形貌和成分结构的调控来开发具有优异光热性能的材料,其在界面光热驱动水蒸发领域具有很大的应用价值。

溴氧化铋(BiOBr)是一类重要的间接带隙半导体材料,其禁带宽度约为 2.7 eV ,具有可见光响应,太阳能吸收转化能力较强^[7]。通过形貌调控、晶面控制、构建异质结等途径,溴氧化铋展现了较高的光催化活性,引发了广泛的研究兴趣。Xiong等^[8]通过改变溶剂热反应的溶剂,发现 BiOBr 纳米片的尺寸越小,其光生载流子分离效率越高,光催化性能越高。Zhang等^[9]通过改变水热时间制得了不同晶面暴露的 BiOBr ,发现 $\{001\}$ 晶面比 $\{102\}$ 晶面能带宽度更小,电子注入能力更强。在构建异质结方面,通过引入 AgBr 、石墨烯或Ag、Pt等具有等离子共振效应的纳米粒子, BiOBr 的光催化性能均可得到有效提高^[10-11]。Cheng等^[12]将 AgBr 和Ag与 BiOBr 复合后,光生电子空穴对的分离效率得到提升, $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{BiOBr}$ 光催化剂的催化降解动力学常数比 BiOBr 提升了16倍以上。除具备不断提升的光催化性能外, BiOBr 还具有无毒、耐腐蚀、成本低及易处理的特点,这也为其太阳能吸收转化应用创造了良好条件。

与光催化不同,光热效应并不直接引起材料内部电子状态的改变,其对光波长没有选择性。因此,光热效应较光催化具有更高的光转化效率,对 BiOBr 光热性能及其应用研究有利于提高太阳

能利用效率。基于以上分析,为挖掘 BiOBr 的光热应用价值,首先采用水热法制备 BiOBr 纳米片,然后采用不同浓度的 NaBH_4 溶液对 BiOBr 纳米片进行化学还原得到了 BiOBr/Bi 复合粉体,最后对各类粉体的界面光热驱动水蒸发性能进行了研究。实验结果表明: NaBH_4 还原后, BiOBr/Bi 复合粉体具有更为优异的界面光热驱动水蒸发性能,其中采用 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 溶液还原得到的 BiOBr/Bi 粉体的水蒸发速率可达 $2.18\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。本研究进一步考察了 BiOBr/Bi 复合粉体光热性能的稳定性,并对影响其界面光热驱动水蒸发速率的机制及因素进行了探讨。

1 实验材料及方法

1.1 光热粉体的制备

首先,称取 $0.97\text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司)溶于 3 mL 冰乙酸中,标记为A溶液。再将 0.24 g KBr 溶于 30 mL 超纯水中,标记为B溶液。然后,将A溶液缓慢滴加到B溶液中,充分搅拌形成C溶液。最后将所得C溶液密封于 50 mL 的聚四氟乙烯内衬中,装入不锈钢反应釜,在 120°C 下进行水热反应,时间为 6 h (图1(a))。反应结束后,将水热生成物离心洗涤,离心速度 $10\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,每次离心 10 min ,离心4次。将离心所得产物在 60°C 空气气氛下连续干燥 12 h 得到白色固体粉末。将白色固体粉末在空气气氛下进行烧结,升降温速率 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,保温温度 500°C ,保温时间 2 h 。烧结结束后得到 BiOBr 粉末,将粉末标记为 BiOBr ,样品瓶内保存备用。

采用硼氢化钠对 BiOBr 进行化学还原(图1(a))。首先,称取一定量的硼氢化钠粉末溶解于 100 mL 超纯水中,均匀搅拌形成 NaBH_4 溶液。然后加入

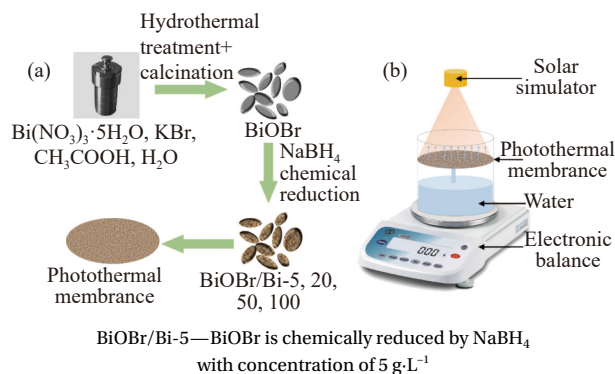


图1 (a) 样品及光热薄膜的制备示意图; (b) 光热驱动水蒸发实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of samples and photothermal film (a) and photothermal driven water evaporation setup (b)

100 mg BiOBr 粉末, 将混合溶液在 $1\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下连续搅拌 4 h。搅拌结束后, 将还原所得产物离心洗涤, 离心速度 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 每次离心 10 min, 离心 4 次。离心结束后将所得产物在 60°C 下真空干燥 12 h, 将干燥所得粉体留存备用。实验中 NaBH_4 溶液浓度分别为 5、20、50 和 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别标记为 BiOBr/Bi-5、BiOBr/Bi-20、BiOBr/Bi-50 和 BiOBr/Bi-100。

1.2 光热驱动水蒸发实验

界面光热驱动水蒸发实验前, 称取 10 mg 样品超声分散于 100 mL 超纯水中。随后采用真空抽滤的方法将光热粉体负载于半径为 1.8 cm 的滤膜表面, 将滤膜在 60°C 下真空干燥 3 h 备用。

界面光热驱动水蒸发实验在自制光热驱动水蒸发装置中进行。如图 1(b) 所示, 为减少热损失, 将负载有样品的滤膜放置于聚苯乙烯泡沫表面, 周围紧密包裹聚苯乙烯泡沫。同时, 为防止外部环境导热影响, 光热驱动水蒸发用烧杯将聚苯乙烯泡沫进行包裹。烧杯中水的质量为 5 g, 通过棉线将底部水输送到滤膜表面。将光热驱动水蒸发装置置于太阳光模拟器下进行光热驱动水蒸发实验, 实验过程中采用电子分析天平实时监测水体质量变化。光热驱动水蒸发实验过程中, 光照强度 $1\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 时间 90 min, 前 30 min 采用热电偶和红外热成像仪记录滤膜表面温度变化, 30 min 后, 滤膜表面温度稳定, 记录水体质量变化, 从而获得水蒸发曲线, 并通过水蒸发曲线计算水蒸发速度和效率。

1.3 样品分析与表征

样品的微观形貌使用扫描电子显微镜 (SEM, 日本 JEOL 公司, JSM-7800F) 和透射电子显微镜 (TEM, 日本 JEOL 公司, JEM-2100) 进行表征。晶体结构分析在 DX-2700B 型 X 射线衍射仪 (XRD, 浩元仪器) 上进行, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$, 扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。200~2 500 nm 范围的光学吸收性能采用日立公司生产的 U-4100 分光光度计积分球模式进行表征。采用麦克公司生产的 ASAP2020C 型比表面积分析仪对粉体进行低温氮吸附-脱附的测定, 采用 BET (Brunauer-Emmet-Teller) 方程计算比表面积。采用 Kruss 公司生产的接触角测量仪 (JY-82B Kruss DSA) 测量液滴在不同滤膜表面的动态接触角。使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB-250Xi, Thermo Scientific) 分析样品的表面化学性质, 采用 284.8 eV 的 C1s 峰标定元素的结合能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

为说明 NaBH_4 还原对 BiOBr 的影响, 对实验所得样品进行了 XRD 表征, 所得 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可以看出, 水热反应所制备样品粉末的衍射峰与 BiOBr 的标准 PDF 衍射卡片 (No.09-0393) 一致, 没有其他杂峰出现, 说明水热反应得到的粉体为 BiOBr。随着 BiOBr 粉末被 NaBH_4 溶液还原, 样品中出现金属 Bi 的特征衍射峰, 并且随着 NaBH_4 浓度的不断增加, BiOBr 的衍射峰强度逐渐减弱, Bi 的衍射峰强度逐渐增强。这说明金属 Bi 的出现是由于 NaBH_4 对 BiOBr 的化学还原作用所致。其化学反应为^[13]:

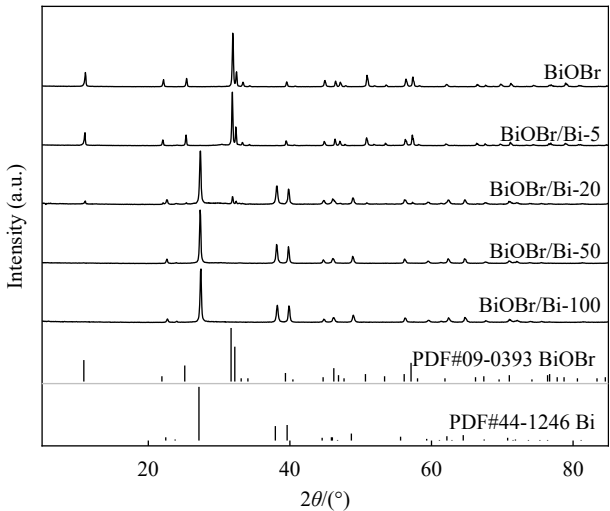
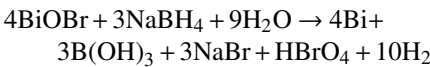


图2 BiOBr 及 BiOBr/Bi 样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of BiOBr and BiOBr/Bi samples

对于 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaBH}_4$ 溶液还原的样品, 其 XRD 图谱观察不到 BiOBr 的特征衍射峰, 所有衍射峰归属于 Bi 的衍射峰, 这说明 BiOBr 已经完全转化为金属 Bi。基于 XRD 表征数据, 采用谢乐公式计算了各样品中 BiOBr 和 Bi 晶粒尺寸的大小, 所得结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 随着 NaBH_4 浓度的不断增加, BiOBr 和金属 Bi 的晶粒尺寸不断减小。在 NaBH_4 化学还原过程中, 随着 NaBH_4 浓度的不断增加, Bi^{3+} 被还原为 Bi 的速度加快, BiOBr 晶粒尺寸减小。对于 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaBH}_4$ 还原的样品, 高浓度的 NaBH_4 导致化学还原反应剧烈进行, 零价 Bi 快速形成, 晶核数量增大, 晶粒尺寸减小。

表 1 BiOBr 和 BiOBr/Bi 样品中 BiOBr 和 Bi 的晶粒大小

Table 1 Grain size of BiOBr and Bi in BiOBr and BiOBr/Bi samples

	BiOBr	BiOBr/Bi-5	BiOBr/Bi-20	BiOBr/Bi-50	BiOBr/Bi-100
BiOBr grain size/nm	27.28	23.12	9.47	-	-
Bi grain size/nm	-	-	19.52	18.66	17.87

为进一步确定 BiOBr 化学还原后各元素的存在状态，对样品 BiOBr/Bi-20 进行了 XPS 表征分析，分析结果如图 3 所示。从图 3(a) 全图谱可以看出，样品中有 Bi、O、Br 和 C 元素的存在，其中 C 元素是由于测试仪器引入所致。图 3(b) 为 Bi4f 的高分辨 XPS 图谱，分峰处理后可以发现 BiOBr/Bi-20 中有 Bi³⁺和 Bi⁰两种价态出现。结合 XRD 分析，可以认为其中 Bi³⁺归属于 BiOBr，Bi⁰对应于金属 Bi。图 3(c) 为 O1s 的分峰拟合图谱，可以看出 O1s 的谱峰主要由结合能位于 529.7 eV、530.8 eV 和 531.5 eV 处的三个峰构成，这三个峰分别为晶格氧、表面

羟基和表面吸附水的 XPS 峰^[14]。进一步还可发现表面羟基相对含量较高，由于表面羟基是亲水性基团，这有利于水在材料表面的吸附与扩散。图 3(d) 是 Br3d 的高分辨 XPS 图谱，拟合后可以发现其由结合能为 69.2 eV 的 Br3d_{3/2} 峰以及结合能为 68.1 eV 的 Br3d_{5/2} 峰组成，这对应于 Br⁻ 的 XPS 谱峰^[15]。以上结果进一步说明 BiOBr/Bi-20 为 BiOBr/Bi 的复合物，NaBH₄ 可以将 BiOBr 还原为金属 Bi。

图 4 是所制得样品的透射电子显微镜图像。从图 4(a) 可以看出，BiOBr 样品是表面光洁的纳

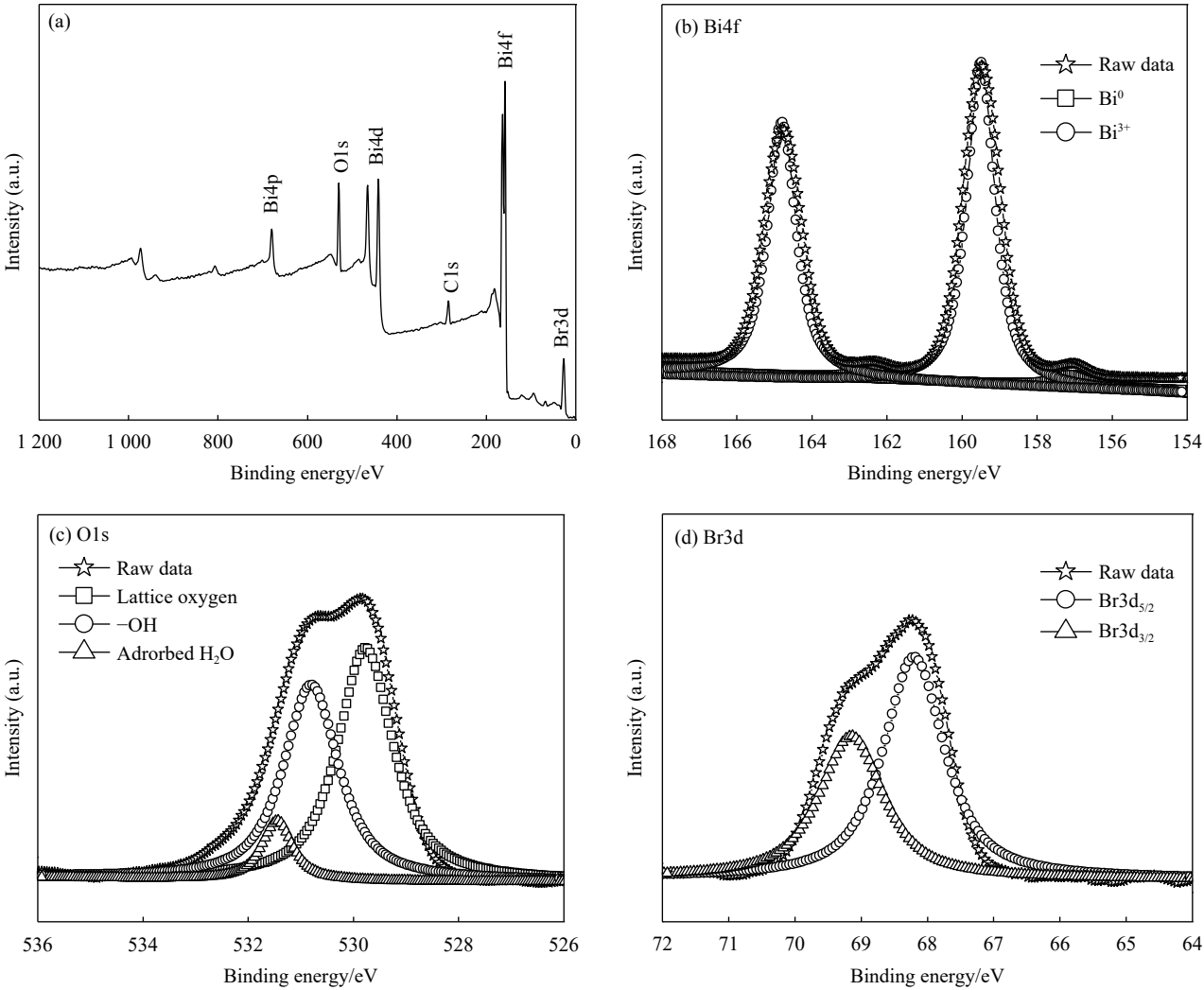


图 3 BiOBr/Bi-20 样品的 XPS 宽图谱 (a) 及高分辨窄图谱 ((b)-(d))

Fig. 3 Wide-scanning (a) and nearrow-scanning ((b)-(d)) XPS spectras of BiOBr/Bi-20 sample

米片, 纳米片尺寸在 0.5~5 μm 之间。纳米片结构具有高的比表面积, 有助于水的蒸发。高分辨透射电镜(HRTEM) 显示样品的晶格条纹间距为 0.27 nm, 对应于 BiOBr 的 (110) 晶面间距^[16]。经过 NaBH_4 还原后, 纳米片状结构没有改变, 与 BiOBr 纳米片相比, 经过还原的纳米片表面粗糙, 呈现出疏松多孔结构。在 NaBH_4 的化学还原过程中, 伴随着 Bi^{3+} 被还原为零价 Bi, 还有氢气的生成, 所产生的气泡促进了疏松多孔结构的形成。这种疏松多孔结构能够进一步增加纳米片的比表面积, 有利于界面光热驱动水蒸发的进行。进一步观察晶格条纹可以发现, 样品 BiOBr/Bi-5 和 BiOBr/Bi-20 的 HRTEM 图像均显示有 0.27 nm 和 0.33 nm 两种晶格条纹间距, 它们分别对应于 BiOBr 的 (110) 晶面和 Bi 的 (012) 晶面^[17], 这说明经过 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 溶液还原的样品为 BiOBr/Bi 复合粉体。与样品 BiOBr/Bi-5 和 BiOBr/Bi-20 不同, 在 BiOBr/Bi-50 和 BiOBr/Bi-100 的 HRTEM 图像中均未发现间距为 0.27 nm 的晶格条纹, 这说明经过 50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 还原后, BiOBr 纳米片完全转变为 Bi 纳米片, 这与 XRD 测试结果吻合。

BiOBr 粉体化学还原前后的 SEM 图像如图 5

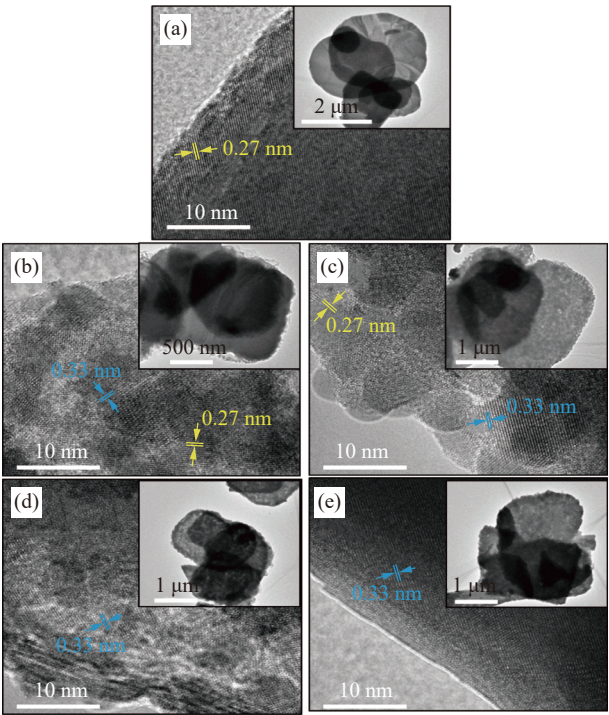


图 4 BiOBr 和 BiOBr/Bi 样品的 TEM 图像: (a) BiOBr; (b) BiOBr/Bi-5; (c) BiOBr/Bi-20; (d) BiOBr/Bi-50; (e) BiOBr/Bi-100

Fig. 4 TEM images of BiOBr and BiOBr/Bi samples: (a) BiOBr; (b) BiOBr/Bi-5; (c) BiOBr/Bi-20; (d) BiOBr/Bi-50; (e) BiOBr/Bi-100

所示。与 TEM 测试结果一致, 从图 5(a) 中可以清晰的观察到 BiOBr 致密且表面光滑的纳米片结构, 经过 NaBH_4 还原后, 纳米片结构得到保持, 但结构疏松多孔且表面粗糙。对比图 5(b)、5(c)、5(d) 和 5(e) 可以发现, 图 5(c) 中纳米片表面最为粗糙, 疏松多孔结构最为明显, 图 5(b)、5(d) 和 5(e) 中纳米片结构则较为致密。这主要与 NaBH_4 浓度的不同有关: 对于 BiOBr/Bi-5 而言, NaBH_4 浓度低, 对 BiOBr 的化学还原作用较弱, 纳米片主要成分仍为 BiOBr(图 2), 因此, 其疏松多孔结构不明显, 仅可观察到粗糙表面; 对于 BiOBr/Bi-50 和 BiOBr/Bi-100, NaBH_4 浓度高, 化学还原过程快速进行, 形成 Bi 晶粒较为均匀细小, 因此金属 Bi 纳米片的孔隙结构均匀, 孔径较小; 当 NaBH_4 浓度为 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 化学还原过程放缓, 有利于金属 Bi 晶粒通过奥斯瓦尔德熟化作用长大, 这有利于得到孔隙尺寸较大的疏松多孔结构^[18]。如图 5(c) 所示, 其孔径尺寸范围为 50~500 nm, 这种多级孔结构更有利于增加比表面积, 捕获不同波长的太阳光, 提高光热转化效率, 加快水蒸发。

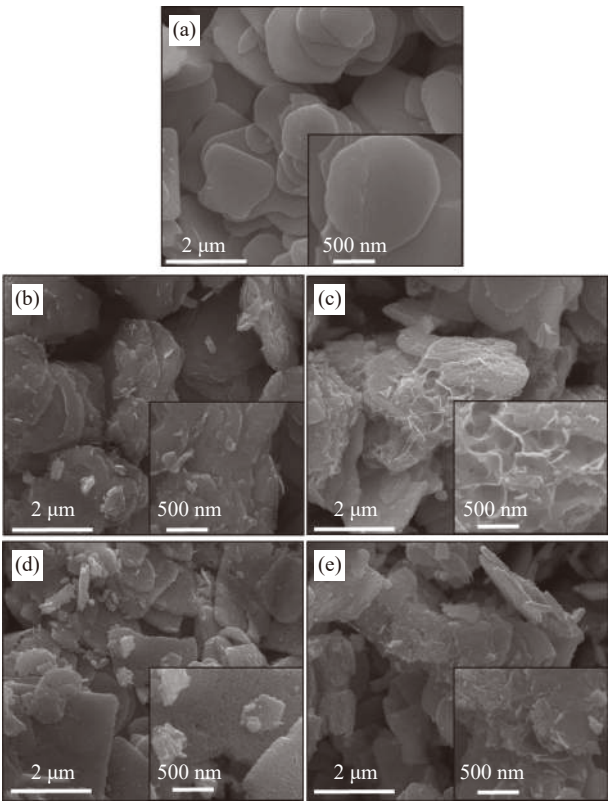


图 5 BiOBr 和 BiOBr/Bi 样品的 SEM 图像: (a) BiOBr; (b) BiOBr/Bi-5; (c) BiOBr/Bi-20; (d) BiOBr/Bi-50; (e) BiOBr/Bi-100

Fig. 5 SEM images of BiOBr and BiOBr/Bi samples: (a) BiOBr; (b) BiOBr/Bi-5; (c) BiOBr/Bi-20; (d) BiOBr/Bi-50; (e) BiOBr/Bi-100

光热驱动水蒸发过程中，比表面积的大小影响水蒸发速率， NaBH_4 还原前后样品的比表面积差别较大。图 6 为 BiOBr 、 BiOBr/Bi-20 和 BiOBr/Bi-100 的氮气吸附-脱附等温线。从图中可以看出，按照国际纯粹与应用化学联合会的分类， BiOBr 具有 III 型等温线特征，脱附曲线中并未出现回滞环，这说明 BiOBr 样品中没有孔隙存在，为结构致密的纳米片结构，比表面积仅为 $2.89\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 BiOBr 不同， BiOBr/Bi-20 和 BiOBr/Bi-100 均具有 IV 型吸附等温线的特征，脱附曲线中出现 H3 型回滞环，这表明样品中介孔的存在。由于 NaBH_4 的化学还原作用，纳米片的尺寸不仅会大幅减小，且形成疏松多孔结构，这使得 BiOBr/Bi-20 和 BiOBr/Bi-100 的比表面积大幅增加，分别为 $12.04\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10.10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 BiOBr/Bi-100 相比， BiOBr/Bi-20 的疏松多孔结构更为明显 (图 5(c))，从而可以获得更高的比表面积。高的比表面积有利于水的扩散，增加水蒸发场所，从而提高水蒸发速度。

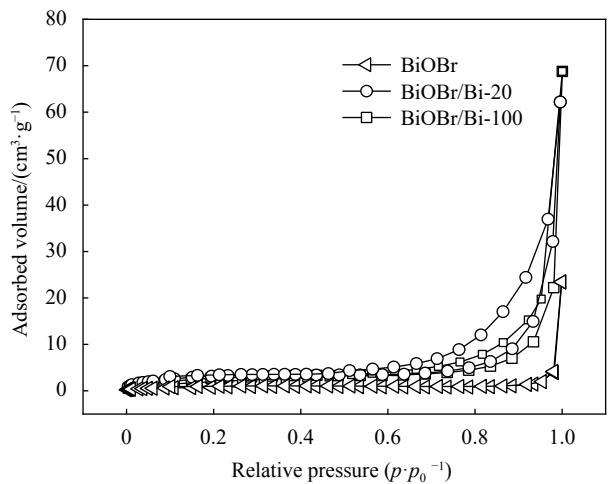


图 6 BiOBr 、 BiOBr/Bi-20 和 BiOBr/Bi-100 的氮气吸附-脱附等温线
Fig. 6 N_2 adsorption and desorption isotherms of BiOBr , BiOBr/Bi-20 and BiOBr/Bi-100

为考察各样品对太阳光的吸收性能，进一步对样品的紫外-可见-近红外吸收光谱进行了测试，测试结果如图 7 所示。从图中可以看出，由于禁带宽度为 2.7 eV ， BiOBr 只在波长 470 nm 以下的紫外光、可见光区的吸光特性显著。与 BiOBr 不同，经过 NaBH_4 还原后的样品在可见及近红外光区的吸收性能明显增强，这主要与金属铋粒子的复合及疏松多孔结构的形成有关。一方面，由于 Bi 纳米颗粒的带隙宽度约为 1.5 eV ，这一带隙宽度使得 Bi 纳米颗粒能够吸收所有波长的可见光

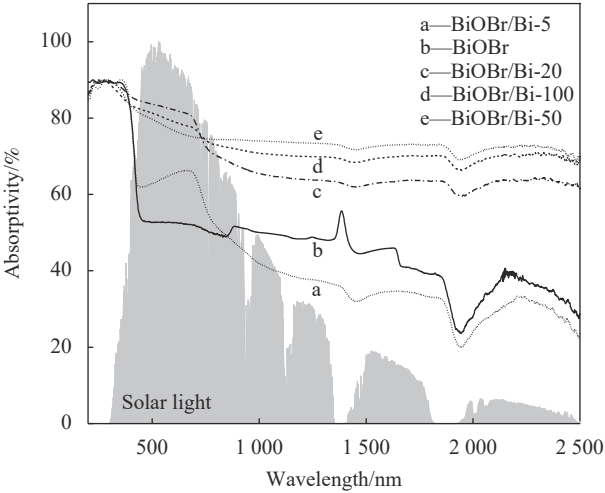


图 7 BiOBr 和 BiOBr/Bi 样品的紫外-可见-近红外吸收光谱图

Fig. 7 UV-Vis-NIR absorption spectra of BiOBr and BiOBr/Bi samples

以及部分波长的近红外光；另一方面， NaBH_4 化学还原后形成的疏松多孔结构使得光子在材料内部发生多重反射，多重反射作用有利于提高材料对太阳光的吸收性能。此外，进一步对比各样品的吸收光谱还可以发现，随着 NaBH_4 浓度的增加， BiOBr/Bi-20 在可见光区的吸收能力最强， BiOBr/Bi-50 和 BiOBr/Bi-100 的可见光吸收能力有所降低，这可能与 BiOBr/Bi-20 的多级孔隙结构有关，多级孔隙结构有助于捕获不同波长的太阳光，从而提高材料的光吸收性能。

影响界面光热驱动水蒸发效率的因素不仅包括光热材料的光吸收性能，还受到材料导水性能的影响，只有保证足够的水输送到光热材料表面，才能获得高的水蒸发速度。因此，本研究进一步对样品的亲水性能进行了表征，所得结果如图 8

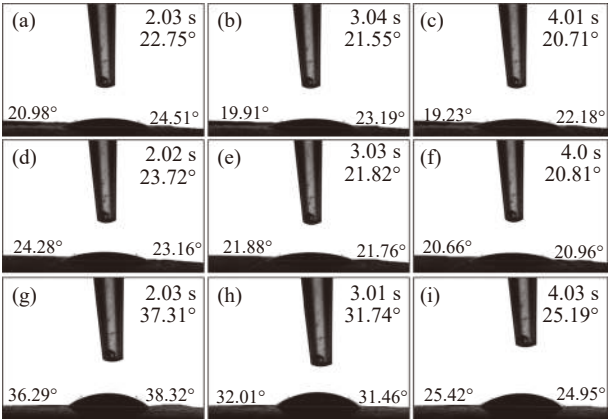


图 8 负载有 BiOBr/Bi-5 ((a)-(c))、 BiOBr/Bi-20 ((d)-(f)) 和 BiOBr/Bi-100 ((g)-(i)) 的滤膜在不同时刻的接触角照片

Fig. 8 The contact angle images for filter membranes with BiOBr/Bi-5 ((a)-(c)), BiOBr/Bi-20 ((d)-(f)) and BiOBr/Bi-100 ((g)-(i))

所示。首先,从图可以看出,由于水的下渗作用,水滴在各滤膜表面的接触角随着时间的增加逐渐减小。这说明负载各类样品后的滤膜依然具有良好的输水性能。除此之外,我们还可以发现,与负载 BiOBr/Bi-5 和 BiOBr/Bi-20 的滤膜相比,负载 BiOBr/Bi-100 滤膜在各个时刻的表面接触角均较大,这说明了 BiOBr/Bi-100 具有较差的亲水性。导致较差亲水性的原因可能是:经过 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 溶液还原后, BiOBr 纳米片已经完全转化为金属 Bi 纳米片,金属 Bi 表面亲水性含氧官能团 ($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$) 的数量少于 BiOBr 表面,所以 BiOBr/Bi-100 的润湿性能低于 BiOBr/Bi-5 和

BiOBr/Bi-20。润湿性降低会导致光热材料输水性能下降,从而降低水的蒸发速度。

为对比各样品的界面光热驱动水蒸发性能,进行了光热驱动水蒸发实验,实时监测模拟太阳光下负载各样品滤膜的水质量减少曲线,所得结果如图 9 所示。从图 9(a) 可以看出,各样品的水蒸发曲线均为斜率恒定的直线,这说明在光照下各样品在光照 30 min 后光热水蒸发达到稳态。水蒸发速度可以通过计算所得稳态直线的斜率得到,计算得到的水蒸发速度如图 9(b) 所示。在同一太阳光下,纯水的蒸发速率仅为 $0.49\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,采用滤膜后,由于样品的光热作用以及界面光热驱

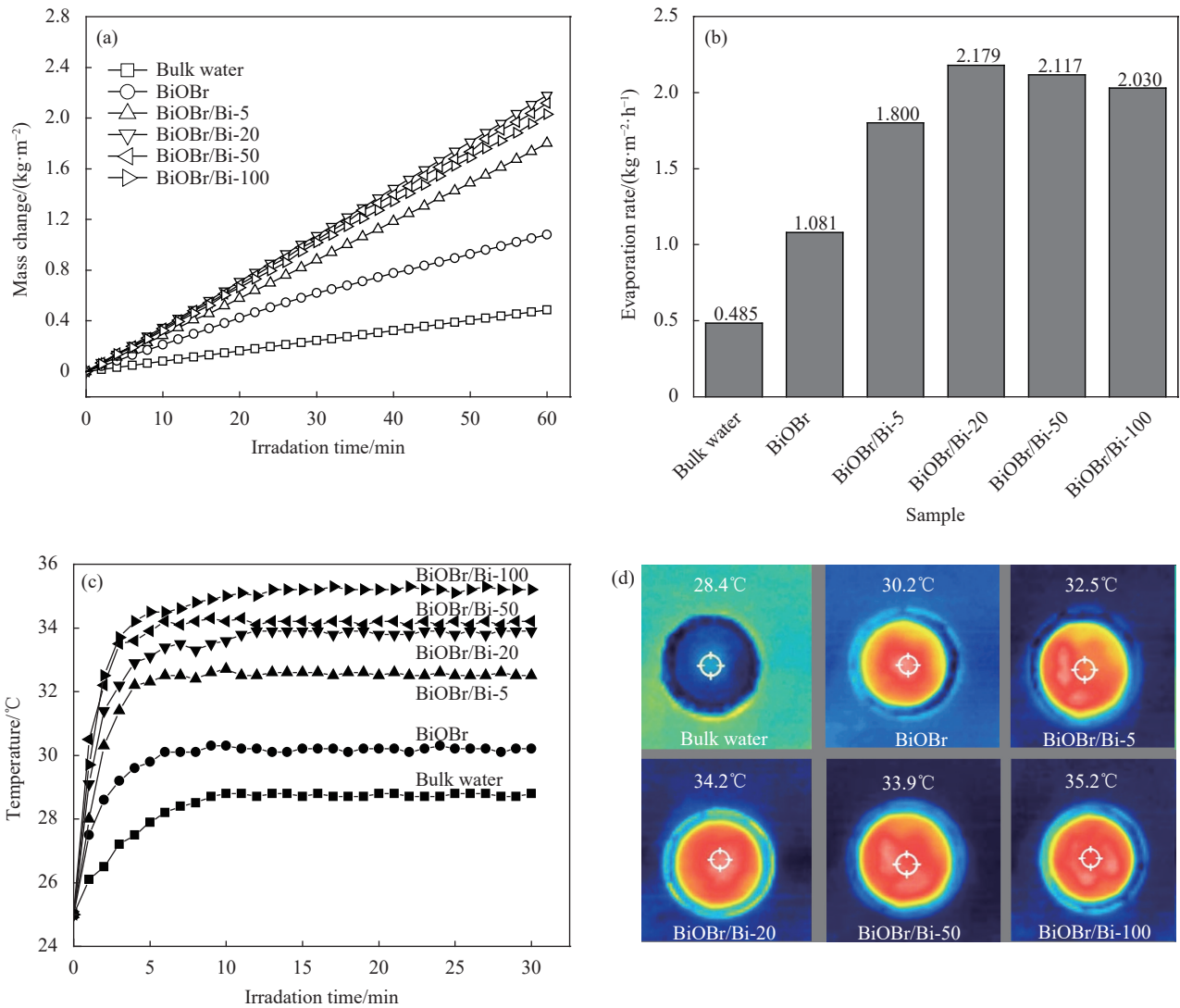


图9 负载有 BiOBr 和 BiOBr/Bi 样品滤膜的光热驱动水蒸发性能对比: (a) 水蒸发量-时间关系图; (b) 水蒸发速率对比图; (c) 滤膜表面温度-时间关系图; (d) 30 min 时各滤膜表面的红外热成像照片

Fig. 9 Photothermal water evaporation properties for filter membranes with BiOBr and BiOBr/Bi samples: (a) Evaporated water-time diagram; (b) Comparison of water evaporation rates; (c) Surface temperature of filter membranes-time diagram; (d) Infrared thermal images of each membrane surface at 30 min

动水蒸发的热局域作用，水的蒸发速率大幅增加。其中，负载 BiOBr 滤膜的水蒸发速度为 $1.08\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，经过化学还原后，负载 BiOBr/Bi-20 滤膜的水蒸发速度最大，达到了 $2.18\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为纯水蒸发速率的 4.5 倍。采用以下公式可以进一步计算材料的界面光热驱动水蒸发效率 η ^[23]：

$$\eta = \dot{m}H_e/P_{\text{in}}$$

式中： P_{in} 为入射太阳光的能量密度； \dot{m} 为光致水蒸发速度，其为光照下水蒸发速度与黑暗下水蒸发速度的差值； H_e 为水在光热薄膜上的蒸发焓变，其可通过以下公式计算获得^[24]：

$$H_e m_e = H_0 m_0$$

式中： H_0 和 m_0 为黑暗条件下体相水的蒸发焓变和蒸发速度； H_e 和 m_e 为黑暗条件下光热薄膜上水的蒸发焓变和蒸发速度。实验测得黑暗条件下体相水的蒸发速度为 $0.249\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，负载 BiOBr/Bi-20 滤膜的水蒸发速度为 $0.322\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，计算显示：负载 BiOBr/Bi-20 滤膜的水蒸发效率为 90.11%，优于报道的多数材料^[25]。

负载 BiOBr/Bi-20 滤膜优异的光热驱动水蒸发性能与 BiOBr/Bi-20 的形貌和成分结构密切相关。一方面，经过化学还原后，BiOBr/Bi-20 为 BiOBr/Bi 复合结构，其中 Bi 纳米颗粒的复合显著提升了粉体在可见光及近红外光区域的吸收能力。在太阳光照射下，BiOBr/Bi-20 中产生的高于带隙的电子空穴对会弛豫到带隙边缘，将光能转化为热能，光吸收能力越强，越有利于光热转化获得较高的表面温度^[26]。图 9(c) 为滤膜表面温度随光照时间的变化曲线，图 9(d) 为光照 30 min 所拍摄的红外照片。可以看出，在光照 30 min 表面温度达到稳定后，负载 BiOBr/Bi-20 滤膜表面温度为 34.2°C ，高于纯水、负载 BiOBr 和 BiOBr/Bi-5 滤膜的表面温度。另一方面，BiOBr/Bi-20 为疏松多孔结构，且具有多级孔径分布，比表面积较大，水的实际蒸发面积大，蒸汽逸散通道充足，这可以促进更快的水蒸发^[27]。此外，负载 BiOBr/Bi-20 的滤膜具有较强的亲水性能，这有助于通过毛细作用为界面水蒸发提供充足的水供应。与 BiOBr/Bi-20 相比，负载 BiOBr/Bi-50 和 BiOBr/Bi-100 滤膜的光热驱动水蒸发速率有所下降，这可能是由于 BiOBr 在经过 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaBH}_4$ 溶液还原后，粉体的亲水性能有所降低所致，亲水性能下降导致滤膜供水能力不足，水蒸发速度下降。供水能力不足

还会导致光热转化产生的热能难以快速用于水蒸发，光热粉体的温度升高。如图 9(c) 和 9(d) 所示，可以看出 BiOBr/Bi-100 的滤膜表面温度 (35.2°C) 明显高于 BiOBr/Bi-20 的表面温度 (34.2°C)。除高的界面光热驱动水蒸发性能外，光热材料的循环使用稳定性也是促进其实际应用的关键，因此我们对负载 BiOBr/Bi-20 滤膜的循环使用稳定性进行了测试。如图 10 所示，滤膜在循环使用 50 个周期后，界面光热驱动水蒸发速率仍可达 $2.10\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，未出现明显下降。这说明 BiOBr/Bi-20 光热粉体具有良好的循环使用性能。

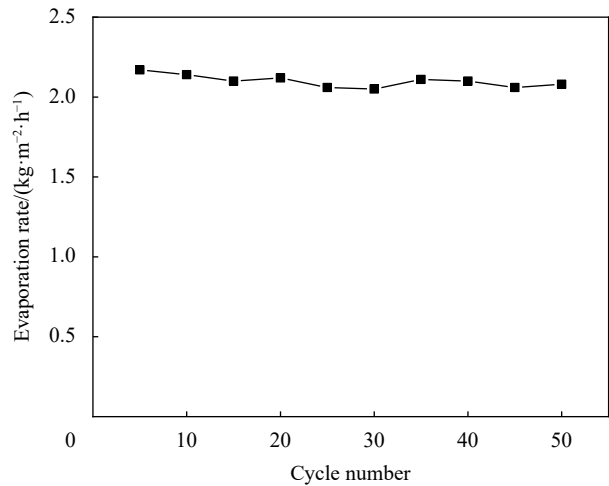


图 10 50 次循环使用过程中负载 BiOBr/Bi-20 滤膜的光热驱动水蒸发速率

Fig. 10 Photothermal driven water evaporation rates for BiOBr/Bi-20 loaded filter membrane during 50 cycles test

3 结论

- (1) 在水热制得 BiOBr 粉体后，采用 NaBH_4 对 BiOBr 进行了化学还原。随着 NaBH_4 溶液浓度的不断增加，BiOBr 纳米片首先转变为 BiOBr/Bi 多孔纳米片，最后完全转变为金属 Bi 多孔纳米片。
- (2) 经过化学还原后，由于铋纳米粒子的复合以及疏松多孔结构的形成，粉体的太阳光吸收性能及比表面积得到明显提升，其中 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaBH}_4$ 溶液化学还原得到的 BiOBr/Bi 复合粉体在可见光区具有最优的吸收性能。
- (3) 接触角测试表明，将 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaBH}_4$ 溶液化学还原所得 BiOBr/Bi 粉体负载到滤膜表面后，滤膜表面的接触角较小，具有较好的润湿性。与之相比， $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaBH}_4$ 溶液化学还原所得金属 Bi 纳米片粉体的润湿性有所降低，滤膜表面接触角较大。

(4) 光热驱动水蒸发实验结果表明, $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 溶液还原所得 BiOBr/Bi 复合粉体负载滤膜的光热驱动水蒸发性能最优, 其水蒸发速度可达 $2.18 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 效率为 90.11%。在循环使用 50 次后, BiOBr/Bi-20 负载滤膜的光热驱动水蒸发速度未出现明显下降, 循环使用稳定性较好。

参考文献:

- [1] TAO P, NI G, SONG C, et al. Solar-driven interfacial evaporation[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 1031-1041.
- [2] LIU Y, YU S, FENG R, et al. A bioinspired, reusable, paper-based system for high-performance large-scale evaporation[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(17): 2768-2774.
- [3] RAZA A, LU J Y, ALZAIM S, et al. Novel receiver-enhanced solar vapor generation: Review and perspectives[J]. *Energies*, 2018, 11(1): 253.
- [4] ZHENG Z, LI H, ZHANG X, et al. High-absorption solar steam device comprising $\text{Au}@\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -CDs: Extraordinary desalination and electricity generation[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104298.
- [5] ZHU G, XU J, ZHAO W, et al. Constructing black titania with unique nanocage structure for solar desalination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46): 31716-31721.
- [6] ZHOU L, TAN Y, JI D, et al. Self-assembly of highly efficient, broad-band plasmonic absorbers for solar steam generation[J]. *Science Advances*, 2016, 2(4): 1-8.
- [7] CHANG C, CHAO P, LIN K. Flower-like BiOBr decorated stainless steel wire-mesh as immobilized photocatalysts for photocatalytic degradation applications[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 492-500.
- [8] XIONG X, DING L, WANG Q, et al. Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr nanosheets with tunable exposed{010} face[J]. *Applied Catalysis: Environmental*, 2016, 188: 283-291.
- [9] ZHANG H, YANG Y, ZHOU Z, et al. Enhanced photocatalytic properties in BiOBr nanosheets with dominantly exposed{102}Facets[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(26): 14662-14669.
- [10] LIU T, ZHANG Y, SHI Z, et al. BiOBr/Ag/AgBr heterojunctions decorated carbon fiber cloth with broad-spectral photoresponse as filter-membrane-shaped photocatalyst for the efficient purification of flowing wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587: 633-643.
- [11] GUO W, QIN Q, GENG L, et al. Morphology-controlled preparation and plasmonenhanced photocatalytic activity of Pt-BiOBr heterostructures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 374-385.
- [12] CHENG H, HUANG B, WANG P, et al. In situ ion exchange synthesis of the novel Ag/AgBr/BiOBr hybrid with highly efficient decontamination of pollutants[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(25): 7054-7056.
- [13] GAO Z, YAO B, JI L. et al. Effect of reducing agent NaBH_4 on photocatalytic properties of Bi/BiOBr/ Bi_2WO_6 composites[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(34): 10065-10071.
- [14] LIU Z, WANG Q, TAN X, et al. Solvothermal preparation of Bi/ Bi_2O_3 nanoparticles on TiO_2 NTs for the enhanced photoelectrocatalytic degradation of pollutants[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 815: 152478.
- [15] CAI Z, ZHONG J, LI J, et al. Oxygen vacancies enriched BiOBr with boosted photocatalytic behaviors[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 126: 108450.
- [16] GAO M, ZHANG D, PU X, et al. Facile hydrothermal synthesis of Bi/BiOBr composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of rhodamine B[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 154: 211-216.
- [17] FU S, ZHU H, HUANG Q, et al. Construction of hierarchical $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ ternary heterojunction with Z-scheme mechanism for enhanced broad-spectrum photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 878: 160372.
- [18] 赵斌, 林琳, 陈超, 等. 二氧化钛/钛酸盐纳米粉体的晶体生长机理研究进展[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(7): 683-690.
ZHAO Bin, LIN Lin, CHEN Chao, et al. Research progress on crystal growth mechanism of titania/titanate nanopowder materials[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(7): 683-690(in Chinese).
- [19] 宋靖珂, 王学江, 王佳忆, 等. 漂浮型 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ /膨胀珍珠岩可见光催化材料除藻性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(6): 1914-1921.
SONG Jingke, WANG Xuejiang, WANG Jiayi, et al. Photocatalytic inactivation of algae using floating visible-light-responsive photocatalyst $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ /modified expanded perlite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(6): 1914-1921(in Chinese).
- [20] CAI L. Preparation of mesoporous TiO_2 and Pt-doped TiO_2 fibers with collagen fiber as a template and their performance for photocatalytic degradation of black liquor[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40: 1479-1494.
- [21] WU B, CHERN M, LEE H. Size-controllable synthesis and bandgap modulation of single-layered RF-sputtered bismuth nanoparticles[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9: 249.
- [22] XIA J, YIN S, LI H, et al. Improved visible light photocataly-

- tic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid[J]. [Dalton Transactions](#), 2011, 40(19): 5249-5258.
- [23] ZHANG W, CHANG Q, XUE C, et al. A gelation-stabilized strategy toward photothermal architecture design for highly efficient solar water evaporation[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(5): 2100113.
- [24] ZHOU X, ZHAO F, GUO Y, et al. Architecting highly hydratable polymer networks to tune the water state for solar water purification[J]. [Science Advances](#), 2019, 5(6): eaaw5484.
- [25] SUN Y, ZONG X, QU D, et al. Water management by hierarchical structures for highly efficient solar water evaporation[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2021, 9(11): 7122-7128.
- [26] WANG J, LI Y, DENG L, et al. High-performance photothermal conversion of narrow-bandgap Ti_2O_3 nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2016, 29(3): 1603730.1-1603730.6.
- [27] PANG Y, ZHANG J, MA R, et al. Solar-thermal water evaporation: A review[J]. [ACS Energy Letters](#), 2020, 5(2): 437-456.