

分类号: X788

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2220420101

题 目 羽绒基功能复合水凝胶构建及其印染废水  
水净化性能研究

英文并列

题 目 RESEARCH ON THE CONSTRUCTION OF  
DOWN-BASED FUNCTIONAL COMPOSITE  
HYDROGEL AND WATER PURIFICATION  
PERFORMANCE OF PRINTING AND  
DYEING WASTEWATER

学生姓名: 杨钦钦

指导教师: 徐珍珍 (教授)

专 业: 纺织科学与工程

研究方向: 先进纤维材料及应用

论文答辩日期: 2025 年 05 月 16 日

## 安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：杨钦钦  
日期：2025 年 5 月 23 日

## 安徽工程大学学位论文版权使用说明书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 \_\_\_\_\_ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：杨钦钦

日期：2025 年 5 月 23 日

指导教师签名：

日期：2025 年 5 月 23 日

## 羽绒基功能复合水凝胶构建及其印染废水水净化性能研究

## 摘 要

人口增长和气候变化导致的水资源短缺给人类社会带来了巨大的压力。利用绿色和可持续的太阳能，太阳能光热清洁水生产被认为是一种环保的水处理技术，可以有效解决水资源短缺的问题。碳气凝胶材料是一种高吸光性材料，然而碳气凝胶材料力学性能较差且在水中不易回收重复利用。将碳气凝胶材料与水凝胶结合构建复合水凝胶，不仅可改善碳气凝胶力学性能，而且还可以提高复合水凝胶水传输能力，这有助于提高复合水凝胶的光热水蒸发性能。此外，光热水蒸发过程中常常将污染物如染料留在蒸发介质中，这会进一步增加污染物浓度且造成二次污染。因此，获得同时具备光热清洁水生产和污染物处理的复合水凝胶材料是急需解决的问题。本研究以羽绒碳纤维为基体材料，通过水凝胶修饰制备羽绒碳复合水凝胶，并进一步研究其水蒸发及协同染料吸附性能。并通过天然羽绒掺杂作用，制备羽绒改性二氧化钛/羽绒碳复合水凝胶和羽绒改性二氧化钛/氧化铜/羽绒碳复合水凝胶，并进一步研究了水蒸发及协同光催化性能。主要内容有以下三个部分：

1.羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和染料吸附性能。首先，通过碳化和冻融循环工艺成功制备出羽绒碳复合水凝胶（Chitosan-polyvinyl alcohol@down fiber carbon, CS-PVA@DFC）。其次，对 CS-PVA@DFC 的微观形貌、力学性能、化学结构、吸光性、亲水性等性能进行表征。最后，研究了不同羽绒质量、水凝胶高度、活化比例等参数对 CS-PVA@DFC 复合水凝胶的水蒸发及染料吸附性能的影响。结果表明：（1）CS-PVA@DFC 复合水凝胶具有 190.07 kPa 的压缩应力（是羽绒碳气凝胶的 76.03 倍）。（2）CS-PVA@DFC 水凝胶具有 99.56% 的太阳光吸收率。（3）CS-PVA@DFC 水凝胶在 5 h 内处理甲基橙（MO）染料溶液的蒸发速率为  $2.34 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，同时对 MO 的吸附效率为 70.39%。

2.羽绒改性二氧化钛/羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和水净化性能。首先，通过溶剂热法、碳化、冻融循环工艺成功制备出羽绒改性二氧化钛/

羽绒碳 (Down fiber modified titanium dioxide/down fiber carbon, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC) 复合水凝胶。其次, 对 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 的微观形貌等物化性能进行了表征。此外, 研究了不同羽绒添加量等参数对 DF-TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响, 并分析其光催化机理。最后, 研究了 DF-TiO<sub>2</sub> 催化剂含量、羽绒含量以及水凝胶高度对 MO 的水蒸发和光催化性能。结果表明: (1) DF 中丰富的 C、N 和 S 元素可以实现 TiO<sub>2</sub> 的晶格掺杂, 从而有效改变 TiO<sub>2</sub> 的能带结构, 提高可见光催化效率, DF-TiO<sub>2</sub> 对 MO 的光催化降解效率为 96.39%。(2) DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶 5 h 后蒸发速率为  $2.14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 同时 MO 降解效率为 93.1%。(3) 水凝胶在连续蒸发 5 h 后对亚甲基蓝 (MB)、罗丹明 B (RhB) 和四环素 (TC) 保持其稳定的蒸发性能和较高的光催化有机物降解性能。

3. 羽绒改性二氧化钛/氧化铜/羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和水净化性能。首先, 通过溶剂热法、碳化、冻融循环等工艺制备出羽绒改性二氧化钛/氧化铜/羽绒碳 (Down fiber modified titanium dioxide/copper oxide/down fiber carbon, DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC) 复合水凝胶。其次, 对 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 的微观形貌等物化性能进行了表征分析。此外, 研究了不同醋酸铜添加量等参数对羽绒改性二氧化钛/氧化铜光催化性能的影响。最后, 研究了 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 含量的 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶对 MO 溶液的水蒸发和光催化性能。结果表明: (1) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 对 MO 的光催化降解效率为 98.20%。(2) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶对 MO、RhB、MB 和 TC 溶液的蒸发速率分别为  $1.88 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $1.87 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $1.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $1.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。同时对 MO 的降解效率为 93.50%, 对 RhB 的降解效率为 81.10%。表明 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶同时具有优异的水蒸发性能 and 高效处理多种污染物的光催化水净化性能。

**关键词:** 羽绒碳, 水凝胶, 水蒸发, 印染废水, 光催化

---

# RESEARCH ON THE CONSTRUCTION OF DOWN-BASED FUNCTIONAL COMPOSITE HYDROGEL AND WATER PURIFICATION PERFORMANCE OF PRINTING AND DYEING WASTEWATER

## ABSTRACT

The shortage of water resources caused by population growth and climate change has brought great pressure to human society. Using green and sustainable solar energy, solar thermal clean water production is considered to be an environmentally friendly water treatment technology that can effectively solve the problem of water shortage. Carbon aerogel material is a kind of high light absorption material. However, carbon aerogel material has poor mechanical properties and is not easy to be recycled and reused in water. The combination of carbon aerogel materials and hydrogels to construct composite hydrogels can not only improve the mechanical properties of carbon aerogels, but also improve the water transport capacity of composite hydrogels, which helps to improve the photothermal water evaporation performance of composite hydrogels. In addition, pollutants such as dyes are often left in the evaporation medium during the evaporation of photothermal water, which will further increase the concentration of pollutants and cause secondary pollution. Therefore, it is an urgent problem to obtain a composite hydrogel material with both photothermal clean water production and pollutant treatment. In this study, down carbon fiber was used as the matrix material to prepare down carbon composite hydrogel by hydrogel modification, and its water evaporation and synergistic dye adsorption properties were further studied. The down-modified titanium dioxide/down-carbon composite hydrogel and down-modified titanium dioxide/copper oxide/down-carbon composite hydrogel were prepared by natural down doping, and the water evaporation and synergistic photocatalytic properties were further studied. The main content has the following three parts:

1. Preparation of down carbon composite hydrogel and its water evaporation and dye adsorption properties. Firstly, chitosan-polyvinyl alcohol@down fiber

carbon (CS-PVA@DFC) hydrogel was successfully prepared by carbonization and freeze-thaw cycles. Secondly, the microstructure, mechanical properties, chemical structure, light absorption and hydrophilicity of CS-PVA@DFC were characterized. Finally, the effects of different down weight, hydrogel height and activation ratio on the water evaporation and dye adsorption properties of CS-PVA@DFC composite hydrogels were studied. The results show that: (1) CS-PVA@DFC composite hydrogel has a compressive stress of 190.07 kPa (76.03 times that of the down carbon aerogel). (2) CS-PVA@DFC hydrogel has a solar light absorption rate of 99.56%. (3) The evaporation rate of CS-PVA@DFC hydrogel treating methyl orange (MO) dye solution within 5 h was  $2.34 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , and the adsorption efficiency of MO was 70.39%.

2. Preparation of down modified titanium dioxide/down carbon composite hydrogel and its water evaporation and water purification performance. Firstly, Down fiber modified titanium dioxide/down fiber carbon (DF-TiO<sub>2</sub>/DFC) composite hydrogel was successfully prepared by solvothermal method, carbonization and freeze-thaw cycle process. Secondly, the physical and chemical properties of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC were characterized. In addition, the effects of different down content and other parameters on the photocatalytic performance of DF-TiO<sub>2</sub> were studied, and the photocatalytic mechanism was analyzed. Finally, the water evaporation and photocatalytic properties of DF-TiO<sub>2</sub> catalyst content, down content and hydrogel height on MO were studied. The results show that: (1) The abundant C, N and S elements in DF can realize the lattice doping of TiO<sub>2</sub>, thus effectively changing the energy band structure of TiO<sub>2</sub> and improving the visible light catalytic efficiency. The photocatalytic degradation efficiency of MO by DF-TiO<sub>2</sub> is 96.39%. (2) The evaporation rate of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel after 5 h was  $2.14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , and the degradation efficiency of MO was 93.1%. (3) The hydrogel maintains its stable evaporation performance and high photocatalytic organic degradation performance for methylene blue (MB), rhodamine B (RhB) and tetracycline (TC) after continuous evaporation for 5 h.

3. Preparation of down modified titanium dioxide/copper oxide/down carbon composite hydrogel and its water evaporation and water purification performance. Firstly, the down fiber modified titanium dioxide/copper oxide/down fiber carbon (DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC) composite hydrogel was prepared by solvothermal method, carbonization and freeze-thaw cycle. Secondly, the physical and chemical properties of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC were

characterized and analyzed. In addition, the effects of different parameters such as copper acetate addition on the photocatalytic performance of down-modified titanium dioxide/copper oxide were studied. Finally, the water evaporation and photocatalytic properties of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogels with DF-TiO<sub>2</sub>/CuO content for MO solution were studied. The results show that: (1) The photocatalytic degradation efficiency of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO on MO is 98.20%. (2) The evaporation rates of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel for MO, RhB, MB and TC solutions were 1.88、1.87 、1.89 and 1.89 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, respectively. At the same time, the degradation efficiency of MO was 93.50%, and the degradation efficiency of RhB was 81.10%. It shows that DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC composite hydrogel has excellent water evaporation performance and photocatalytic water purification performance for efficient treatment of various pollutants.

Yang Qinqin (Textile Science and Engineering)

Supervised by Xu Zhenzhen

KEY WORDS: down carbon, hydrogel, water evaporation, printing and dyeing wastewater, photocatalysis

## 目 录

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 摘 要.....                           | I   |
| ABSTRACT .....                     | III |
| 第 1 章 绪 论.....                     | 1   |
| 1.1 概述.....                        | 1   |
| 1.2 水资源短缺与印染废水水净化.....             | 2   |
| 1.2.1 水资源短缺问题.....                 | 2   |
| 1.2.2 印染废水水净化研究现状.....             | 2   |
| 1.3 太阳能界面蒸发技术.....                 | 4   |
| 1.3.1 太阳能界面蒸发技术概述.....             | 4   |
| 1.3.2 光热转换材料种类.....                | 4   |
| 1.4 太阳能界面蒸发耦合系统的应用.....            | 6   |
| 1.4.1 太阳能界面蒸发耦合吸附系统.....           | 7   |
| 1.4.2 太阳能界面蒸发耦合光催化系统.....          | 7   |
| 1.4.3 太阳能界面蒸发耦合水电-热电联产系统.....      | 7   |
| 1.5 本论文的研究内容及创新点.....              | 8   |
| 1.5.1 本论文的研究内容.....                | 8   |
| 1.5.2 本论文的创新点.....                 | 9   |
| 第 2 章 羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和染料吸附性能 ..... | 10  |
| 2.1 引言.....                        | 10  |
| 2.2 实验部分.....                      | 10  |
| 2.2.1 实验原料与试剂.....                 | 10  |
| 2.2.2 DFC 气凝胶制备.....               | 11  |
| 2.2.3 CS-PVA@DFC 水凝胶制备.....        | 11  |
| 2.2.4 测试与表征.....                   | 12  |
| 2.3 结果与讨论.....                     | 13  |
| 2.3.1 微观形貌及元素分析.....               | 13  |
| 2.3.2 力学性能分析.....                  | 15  |
| 2.3.3 孔隙率分析.....                   | 16  |
| 2.3.4 化学结构分析.....                  | 17  |
| 2.3.5 吸光性能分析.....                  | 19  |
| 2.3.6 亲水性能分析.....                  | 20  |
| 2.3.7 蒸发性能和吸附性能分析.....             | 21  |
| 2.3.8 户外性能分析.....                  | 26  |
| 2.3.9 水蒸发协同吸附机理分析.....             | 27  |
| 2.4 本章小结.....                      | 28  |

|                                                       |           |
|-------------------------------------------------------|-----------|
| <b>第 3 章 羽绒改性二氧化钛/羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和水净化性能 .....</b>     | <b>29</b> |
| 3.1 引言 .....                                          | 29        |
| 3.2 实验部分 .....                                        | 30        |
| 3.2.1 实验原料与试剂 .....                                   | 30        |
| 3.2.2 DF-TiO <sub>2</sub> 光催化剂制备 .....                | 30        |
| 3.2.3 DF-TiO <sub>2</sub> /DFC 水凝胶制备 .....            | 30        |
| 3.2.4 测试及表征 .....                                     | 31        |
| 3.3 结果与讨论 .....                                       | 32        |
| 3.3.1 微观形貌及元素分析 .....                                 | 32        |
| 3.3.2 力学性能分析 .....                                    | 34        |
| 3.3.3 化学结构分析 .....                                    | 34        |
| 3.3.4 吸光性能分析 .....                                    | 36        |
| 3.3.5 光电性能分析 .....                                    | 37        |
| 3.3.6 亲水性能分析 .....                                    | 38        |
| 3.3.7 蒸发性能和光催化性能分析 .....                              | 38        |
| 3.3.8 户外性能分析 .....                                    | 43        |
| 3.3.9 水蒸发协同光催化机理分析 .....                              | 44        |
| 3.4 本章小结 .....                                        | 46        |
| <b>第 4 章 羽绒改性二氧化钛/氧化铜/羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和水净化性能 .....</b> | <b>47</b> |
| 4.1 引言 .....                                          | 47        |
| 4.2 实验部分 .....                                        | 48        |
| 4.2.1 实验原料与试剂 .....                                   | 48        |
| 4.2.2 DF-TiO <sub>2</sub> /CuO 光催化剂制备 .....           | 48        |
| 4.2.3 DF-TiO <sub>2</sub> /CuO@DFC 水凝胶制备 .....        | 48        |
| 4.2.4 性能测试及表征 .....                                   | 48        |
| 4.3 结果与讨论 .....                                       | 49        |
| 4.3.1 微观形貌及元素分析 .....                                 | 49        |
| 4.3.2 力学性能分析 .....                                    | 51        |
| 4.3.3 化学结构分析 .....                                    | 51        |
| 4.3.4 吸光性能分析 .....                                    | 53        |
| 4.3.5 PL 光谱分析 .....                                   | 54        |
| 4.3.6 亲水性能分析 .....                                    | 54        |
| 4.3.7 蒸发性能和光催化性能分析 .....                              | 54        |
| 4.3.8 水蒸发协同光催化机理分析 .....                              | 58        |
| 4.4 本章小结 .....                                        | 59        |
| <b>第 5 章 结论与展望 .....</b>                              | <b>60</b> |
| 5.1 结论 .....                                          | 60        |

|                  |    |
|------------------|----|
| 5.2 展望.....      | 60 |
| 参考文献.....        | 62 |
| 攻读学位期间发表的论文..... | 73 |
| 致 谢.....         | 74 |

## 第1章 绪论

### 1.1 概述

水资源和能源是人类生存的基础,同时也是推动社会经济发展和进步的两大关键需求<sup>[1]</sup>。近些年,由于人口增长、工业化和环境的变化、生活水平的提高,人们对清洁水的需求不断增加。但与之相对应的是,由工业污染引起的淡水资源短缺已经逐渐成为限制社会可持续发展的关键问题之一<sup>[2, 3]</sup>。众多领域如纺织、造纸、皮革、制药及食品等行业,常常会产生大量的有机废水。在这些废水之中,印染废水尤为常见,它是一种难以分解的有机污染物。印染废水的处理方法通常有絮凝法、膜分离法、吸附法、臭氧氧化法、电催化法、光催化法<sup>[4]</sup>。而太阳能作为一种取之不尽的绿色能源,自古以来受到广泛的利用。光热效应利用太阳光作为水循环和大气循环的驱动力,为解决水短缺问题带来了新途径<sup>[5]</sup>。

研究发现生物质碳材料在太阳能水蒸发和水净化方面表现出良好的性能<sup>[6]</sup>。生物碳是一种富含碳的热解原料。因其较大的比表面积,展现出极高的吸附能力;同时,拥有较高的孔隙率、众多的含氧官能团,具有较快的降解速率<sup>[7]</sup>。羽绒属于动物蛋白质纤维类,作为一类生物质材料,其成分除了常规的碳和氧元素外,还含有氮和硫这两种元素,这些元素的存在带来了特定的掺杂效果。羽绒碳化得到生物质碳,因其绿色环保、价格低廉、具有高吸光性,因此它被广泛运用于光热界面蒸发技术中<sup>[8]</sup>。水凝胶具有亲水的三维聚合物网络和良好的机械性能,由天然或合成的高分子材料通过化学或物理交联产生<sup>[9, 10]</sup>。由于其出色的给水性能、高耐盐度以及抗污染能力,常被选为构建太阳能界面蒸发器的材料。水凝胶内部结构中含有丰富的亲水基团,能够吸收水分膨胀却不会发生溶解。得益于其特殊的结构,水凝胶还展现出了对环境友好和生物兼容性等多种优点。然而,遗憾的是,其光吸收效率不高,这限制了其作为独立的太阳能水蒸发材料的运用<sup>[11]</sup>。因此,将生物质碳和水凝胶相结合构建太阳能界面蒸发器,不仅可以实现生物质资源的高值化利用,而且可以赋予水凝胶材料多功能性,为水净化领域提供了可能。

近几年,光催化和太阳能界面蒸发技术被认为是简单高效的水净化方式,它们具有高效、成本低、环保等优点,成为解决淡水资源短缺和水污染问题的主要途径<sup>[12]</sup>。将光催化技术整合到太阳能界面水蒸发系统中,这种太阳能界面水蒸发-光催化系统能够同时实现光热水蒸发以及有机污染物的降解<sup>[13, 14]</sup>。此外,界面光热效应产生的局域热有助于加快光催化位点处的光催化反应,也能提高光降解的效率<sup>[15]</sup>。因此,将光催化技术和界面光热蒸发技术结合更能够可持续性的处理有机废水。

因此,本课题首先制备羽绒碳复合水凝胶材料,构建界面蒸发协同吸附水凝胶蒸发器,研究其同时光热水蒸发和染料吸附性能。进一步为了对染料废水进行更好的处理,制备羽绒碳/光催化剂复合水凝胶材料构建界面蒸发协同光催化水凝胶蒸发器,研究其

同时光热水蒸发和光催化降解目标污染物性能。为同时进行清洁水生产和污染物处理材料的制备、性能提升和实际应用奠定一定的实践和理论基础。

## 1.2 水资源短缺与印染废水水净化

### 1.2.1 水资源短缺问题

由于人口迅速增长、气候变化、森林砍伐和快速城市化等众多因素造成的结果，导致了饮用水的资源匮乏<sup>[16]</sup>。研究人员报告称，每年约有 40 亿人至少有一个月经历严重的缺水，而且这种情况正在恶化。根据世界气象组织 2021 年报告的统计数据，由于气候变化，过去 20 年陆地水储量以每年 1 cm 的速度下降。尽管水覆盖了地球表面的 70%，然而，大部分水资源则冻结在极地冰盖或冰川中，只有大约 3% 的水是淡水，只有 0.5% 可供人类使用<sup>[17]</sup>。

水资源和人口分布不均进一步加剧了许多地区的淡水短缺。这种淡水资源在陆地环境中分布不均，导致一些干旱国家和地区极度稀缺。在过去的几十年里，中国启动了南水北调工程，通过多条输水管道解决北方地区持续的缺水问题。这个项目成功地解决了许多面临水资源短缺的地方的淡水需求。然而，在向一些偏远和偏远地区供水方面，仍然面临水资源短缺问题<sup>[18]</sup>。

此外，快速增长的人口将增加对水的需求，据估计，到 2030 年、2050 年和 2100 年，人口将达到 8.6、9.8 和 11.2 亿，每年增加约 8300 万人。已经经历严重水资源短缺问题的国家/地区，未来可能会面临更加严峻的水资源短缺问题<sup>[19]</sup>。因此，寻找具备低成本、绿色环保、可持续性等优势的水处理技术至关重要。

### 1.2.2 印染废水水净化研究现状

随着人们生活水平的提高，对纺织品的需求日益增长，推动印染行业不断扩张。而纺织行业会产生大量染料和悬浮固体废物<sup>[20]</sup>。根据联合国世界水发展报告，各行各业超过 80% 的废水未经适当处理就排放到环境中。在工业污染中，纺织品染料废水是最大的污染源之一，占全球废水排放的 20%<sup>[21]</sup>。纺织行业往往会排放剧毒和不可生物降解的染料，对生态环境、土地、大气环境、人体健康等造成危害。例如，柠檬黄和新球菌素等偶氮染料可能具有有害的氧化作用，对肝脏和肾脏等重要器官产生不利影响<sup>[22]</sup>。为了秉持可持续发展，绿色环保的理念，制定了严格的印染废水排放标准和相关法律法规，以限制印染废水的排放。因此，印染废水净化研究显得尤为迫切。开发出高效、经济、环保的印染废水处理技术，才能实现印染行业的可持续发展，减少对环境的负面影响，保障生态环境安全和人类健康。印染废水水净化常用的方法包括膜分离技术、电化学氧化法、絮凝沉淀法、超声空化降解、太阳能界面蒸发技术、吸附法、光催化技术<sup>[23]</sup>。

(1) 膜分离技术：通过压力差、浓度差等推动力利用半透膜对废水中的染料、有机物、悬浮固体等污染物在膜表面发生分离，基于膜的选择透过性，即允许水分子通过而阻止或减少污染物通过，从而达到印染废水净化的目的。根据膜孔径的大小，膜分离技术还可以分为微滤、超滤、纳滤、反渗透<sup>[24]</sup>。膜分离技术具有不需要额外添加化学试剂或其他污染物，不会产生二次污染，满足了碳减排和环境可持续性的要求<sup>[25, 26]</sup>。但是

在印染废水处理过程中，往往会造成膜污染和膜堵塞，是膜分离过程中必须高度重视的问题。

(2) 电化学氧化法：利用电子作为主要的反应介质，只需添加极少量甚至无需添加化学药剂，便能在常温常压条件下高效运行，展现出较高的能量转换效率。该技术特别适用于处理废水中那些难以分解的有机污染物，它依靠阳极氧化反应生成强氧化力的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 以及其它活性氧化物，这些物质能够破坏有机物的分子结构，促使它们分解。电化学氧化法降解有机污染物的效率在很大程度上取决于初始污染物浓度、电解质、电流密度、搅拌速率或液体流速、温度以及氧气或供气流速等这些参数<sup>[27]</sup>。在电化学氧化过程中，通常需要消耗较高的电能，而且其工艺条件非常严格，未来仍需解决能耗高，工艺复杂等问题。

(3) 絮凝沉淀法：通过添加絮凝剂去除废水中悬浮固体。首先将硫酸铝或氯化铁等化学混凝剂添加到水中。这些化学试剂和悬浮颗粒上的电荷作用，使它们聚集在一起形成更大的颗粒，称为絮凝体。在絮凝过程中，这些絮凝物进一步聚集成更大的簇，然后通过沉降轻松去除。这种方法在降低浊度、去除废水颜色方面非常有效，使其成为废水处理的关键步骤<sup>[28]</sup>。絮凝沉淀法的优点在于操作简单、效果显著，能够有效去除废水中的悬浮固体和部分有机污染物。然而，这种方法也存在一定的局限性，通常依赖于化学絮凝剂，絮凝剂的选择取决于废水的具体特性和所需的处理效率，且对某些特定污染物（如活性染料）的处理效果不佳。因此，在实际应用中，絮凝沉淀法常与其他废水处理技术一起使用<sup>[29]</sup>。

(4) 超声空化降解：声空化是一种创新且环境友好的水处理手段，在处理剧毒以及难以分解的有机污染物时展现出卓越的性能。通常在常温常压条件下进行反应，通过超声波在液体中形成强烈的气泡空化，这一过程会释放出大量的能量，产生局部的高温和高压环境，从而促进化学反应。超声空化的降解机理很复杂，涉及自由基氧化、高温热解和超临界水氧化等过程。由于其操作简单、可持续性、副产物排放少，超声空化已成为替代传统芬顿氧化的新技术。然而，超声空化降解有机化合物的效率还会受到溶液特性和空化气体等因素的影响<sup>[30-32]</sup>。

(5) 太阳能界面蒸发技术：通过水-空气界面处的吸光材料将太阳光转化为热能，从而驱动水的持续蒸发，而污染物被截留在水中或者附着在吸光材料表面，通过冷凝收集得到清洁水<sup>[33]</sup>。Zhu 等<sup>[34]</sup>利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒作为光热材料制备出一种纳米流体-过氧二硫酸盐太阳能界面蒸发系统，对罗丹明 B 的去除率达到 99.3%，蒸发速率为  $1.412 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

(6) 吸附法：利用吸附剂通过物理吸附或化学吸附印染废水中的污染物，达到分离染料脱色的目的。吸附过程因其简单、相对较高的效率而在包括废水处理在内的各种应用中受到高度关注。目前，常见的吸附剂有金属有机框架、金属氧化物、聚合物吸附剂等，然而以上吸附剂材料大多价格昂贵，且具有毒性<sup>[35]</sup>。目前研究人员致力于开发低成本、效率高的吸附剂材料。例如，天然生物质材料如从香蕉中提取的纤维素用于吸附去除染料<sup>[36]</sup>。Waleed 等<sup>[37]</sup>利用石榴果皮作为低成本生物吸附剂去除亚甲基蓝染料。

(7) 光催化技术：利用紫外光或可见光将印染废水降解为低毒或无毒的小分子物质。通常使用半导体材料作为催化剂，降解印染废水的效率往往取决于半导体光催化剂的光电结构和性能，当光催化剂表面暴露在废水中，受到光照时，会激发产生电子-空穴对，在这个过程中会产生自由基和非自由基，这些产物将印染废水中的有机污染物氧化分解成二氧化碳和水等良性最终产物<sup>[23, 38]</sup>。例如，Mobin 等<sup>[39]</sup>利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$  合成了一种杂化磁性多孔碳复合光催化材料，在紫外光的照射下降解罗丹明 B 的效率超过了 96%。由于光催化技术成本低、效率高、无环境污染等优点，因此，普遍被认为是利用太阳能资源和减轻环境污染问题方面的有效方法之一。

### 1.3 太阳能界面蒸发技术

#### 1.3.1 太阳能界面蒸发技术概述

如图 1-1 所示，太阳能蒸发器可以分为自然加热、底部加热、体积加热、界面加热几种加热方式<sup>[40]</sup>。其中，自然加热、底部加热和体积加热的方式会造成严重的热量损失，而界面加热的方式利用太阳能将热量集中在水-空气界面之间，使水分子获得足够的能量转化为蒸汽，从而实现水的快速蒸发<sup>[41]</sup>。通过利用可再生的太阳能代替传统能源，该技术不仅减少了对传统能源的依赖，解决了淡水短缺的问题，而且还实现了低成本、高效率的海水淡化。因此，从缓解水资源短缺和保护环境的角度来看，太阳能界面蒸发技术已成为一种有前途且环境友好的清洁水获取方法。太阳能界面蒸发系统主要由两部分组成，分别是吸光层的顶部和绝缘层的底部。研究人员提出了通过调节光吸收、水传输、和隔热来提高蒸发效率，例如开发高效的光热转换材料、优化热管理以提高能源利用率，以及降低蒸发焓等<sup>[42]</sup>。

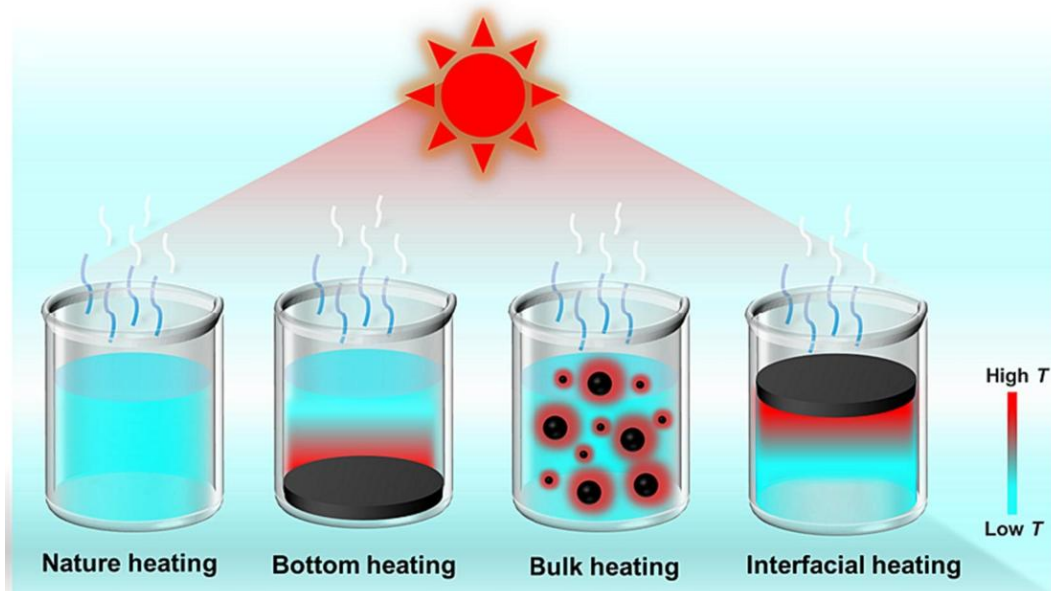


图 1-1 太阳能蒸发器的加热方式<sup>[40]</sup>

Fig. 1-1 Heating method of solar evaporator<sup>[40]</sup>.

#### 1.3.2 光热转换材料种类

太阳能界面蒸发系统的核心在于光热转换材料，光热转换材料通常由具备优异光吸

收性能的光热转换部分和具有良好输水及隔热特性的基底两部分构成<sup>[43]</sup>。目前，界面蒸发器中常用的光热转换材料有金属纳米材料、半导体、碳基和聚合物。近年来，生物质衍生材料也成为了研究的热点，其具有成本低且易于获取等优点<sup>[40]</sup>。

(1) 金属纳米材料：如金 (Au)<sup>[44]</sup>、银 (Ag)<sup>[45]</sup>、铜 (Cu)<sup>[46]</sup>等金属纳米材料，由于金属固有的局部表面等离子体共振 (LSPR) 而表现出独特的颜色。当入射光子频率与金属表面电子的固有频率匹配时，LSPR 效应伴随着光子诱导的电子协同振荡与重新分布而产生，金属纳米材料中的电子通过光照射从费米能级提升到更高的能级，产生热电子（电荷载流子）来增强光热效应<sup>[47]</sup>。例如，如图 1-2 所示，Sun 等<sup>[48]</sup>使用 Au 纳米颗粒、棉织物、聚吡咯制备了一种高效的柔性光热蒸发材料。由于 Au 纳米颗粒在紫外-可见光波段表现出很强的光谱吸收能力，获得 LSPR 效应增强光热效应。同时，Au 纳米颗粒和聚吡咯具有很强的光吸收能力，它们的耦合协同作用提高了材料的光吸收性能，光热蒸发材料在太阳能海水淡化过程中表现出优异的性能，蒸发速率达到  $1.33 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，在一个太阳光的照射下光热转换效率为 93.38%。

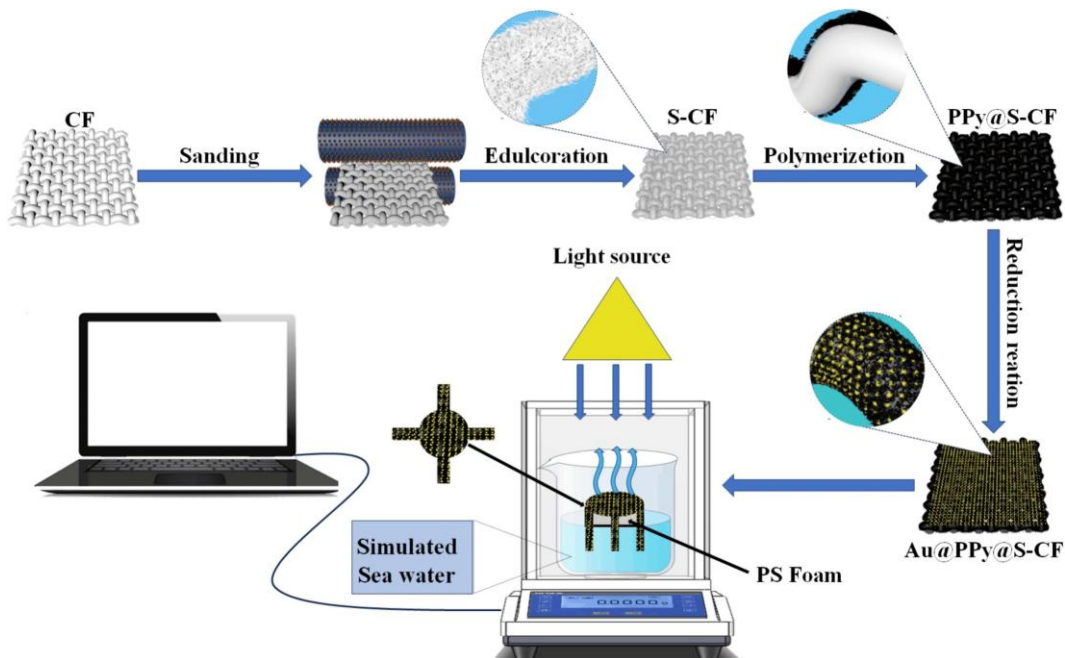


图 1-2 Au@聚吡咯@棉织物的制备过程示意图和太阳能界面水蒸发示意图<sup>[48]</sup>  
Fig. 1-2 Schematic of the preparation process and solar interfacial water evaporation of Au@PPy@S-CF<sup>[48]</sup>.

(2) 半导体材料：与金属纳米材料不同，半导体材料的光热转换基于电子-空穴对的产生和弛豫，光生电子-空穴对的非辐射弛豫现象可以产生光热效应。在光照射下，价电子吸收高于带隙能量的光子能量，进入导带，导致形成电子-空穴对。随后，电子和空穴分别弛豫到导带和价带的边缘，然后重新结合，将辐射能转化为热量<sup>[49]</sup>。半导体材料在光催化反应中已经广泛应用，现在这些材料也逐渐应用在太阳能界面蒸发系统中。Tan 等<sup>[50]</sup>制备了一种  $\text{b-In}_2\text{O}_3$  基太阳能界面蒸发器，通过缺陷工程处理形成了亚带隙能级，显著提升了光吸收能力，增加了载流子数量并缩短了载流子寿命，非辐射载流子复合占主导地位，能量以热的形式耗散，促进了光热转换。因此，该蒸发器实现了 74%的

高光热转换效率且在阳光照射下水蒸发速率达到了  $2.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(3) 碳基和聚合物材料：碳基材料，包括碳黑<sup>[51]</sup>、碳纳米管 (CNT)<sup>[52]</sup>、石墨烯<sup>[53]</sup>和碳化生物质<sup>[54]</sup>等。碳基材料的光热机制主要是通过分子的热振动。对于  $\pi$  和  $\pi^*$  轨道之间的低能级差异，可以吸收宽光谱的太阳辐射能量以激发电子跃迁，吸收的能量随后通过电子弛豫回到其基态而以热量的形式释放出来。聚合物材料显示出与碳基材料相似的光热机制，为了增强分子热振动，需要最小化最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道之间的带隙，这要求聚合物分子具备较大的  $\pi$  共轭体系<sup>[55]</sup>。如图 1-3 所示 Yu 等<sup>[56]</sup>将碳纳米管嵌入亲水性聚合物海藻酸钠中，制备了一种高吸水性水凝胶蒸发器。蒸发器表现出高效的光吸收效率（超过 96%），具有连续稳定的输水功能，在一个太阳下蒸发速率为  $2.25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在温和的条件下，聚合物材料可以在原位生长并沉积在基材上，很容易形成光热层。Qiu 等<sup>[57]</sup>报道了一种具有优异太阳能驱动水蒸发和光芬顿催化性能的新型普鲁士蓝/聚吡咯/滤纸薄膜，通过将普鲁士蓝和聚吡咯掺入滤纸基材上，成功制备了一种新型光热催化膜。该薄膜在 2 h 内对甲基橙的降解率达到了 99.5%且组装的界面蒸发器在太阳光照射下 ( $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 实现了  $1.58 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  的蒸发速率。

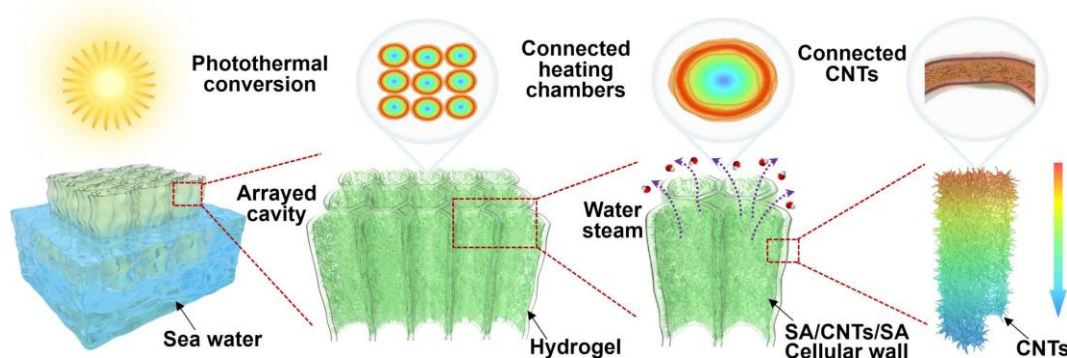


图 1-3 碳纳米管/海藻酸钠水凝胶示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 1-3 Schematic diagram of CNTs/SA aerogel<sup>[56]</sup>.

(4) 生物质基衍生材料：生物质材料是从生物体中提取的可再生材料，例如木材、农作物废料、藻类等。其在太阳能界面蒸发中具有独特的优点，如可再生性、来源丰富，成本低廉，此外，生物质材料的提取、加工和使用相对简单，生物质碳材料由生物质材料经过简单的水热或碳化处理即可获得，其光热机理和传统碳基材料一样，均是由分子的热振动产生热量，是目前研究太阳能界面蒸发材料的热点<sup>[58, 59]</sup>。Wang 等<sup>[60]</sup>制备了一种基于碳化高粱秸秆 (CSS) 的 3D 杯状蒸发器。由碳化高粱秸秆 (CSS) 制成的 3D 杯形蒸发器呈现黑色表面，并保留了其原始的自然结构。CSS 的窄筛管保留了原始的自然结构，可以提供强大的毛细作用，保证充足的供水。此外，分布在筛管壁上的孔隙结构和薄壁细胞可以促进水的横向运输。CSS 的 3D 杯状蒸发器具有良好的光吸收性能、超亲水性和良好的热屏蔽性，从而获得具有优异蒸发速率 ( $3.27 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )。未来，可以进一步研究和开发效率更高、成本更低的天然生物质材料，以减少面对淡水短缺的压力，同时实现环境保护和可持续发展<sup>[61]</sup>。

## 1.4 太阳能界面蒸发耦合系统的应用

太阳能界面蒸发系统已经广泛应用在海水淡化、废水处理、油水分离、蒸汽灭菌、发电、光催化等领域<sup>[62]</sup>。然而,该系统目前主要集中在海水淡化和废水处理等单一应用上,为了进一步提高太阳能界面蒸发的效率,研究人员开始研究将太阳能界面蒸发系统与其他技术耦合使用,例如太阳能界面蒸发耦合吸附技术、太阳能界面蒸发耦合光催化技术、太阳能界面蒸发耦合水电-热电联产技术等应用<sup>[63-65]</sup>。

#### 1.4.1 太阳能界面蒸发耦合吸附系统

近年来,关于太阳能界面蒸发技术的研究迅速发展,该技术可以通过浓缩废水和蒸发清洁水的方式来净化印染废水,具有操作简单,节能环保的优点。目前,废水处理的效率大多通过研究蒸发水的成分,对残留水体和蒸发器中污染物的研究较少。如果结合一些常规的污染物处理技术,如吸附法,其操作简单、价格低廉,可以进一步提升废水处理的效果。界面蒸发耦合吸附系统是利用太阳能作为外部能量输入,提高蒸发系统的传热传质能力,以提高吸附性能。其原理包括热极化效应和浓度极化效应两个方面。对于满足界面蒸发耦合吸附系统的材料选择需要具有四个优点:优异的光热转换效率、低水传输阻力、高污染物吸附能力和材料的稳定性<sup>[66]</sup>。Zhang 等<sup>[67]</sup>将稻壳和椰子壳两种废弃生物质碳化,然后用隐锰钾矿改性制备成太阳能界面蒸发系统,研究了其蒸发性能和镉离子去除能力。结果表明,该蒸发器在一个太阳光下的水蒸发速率为  $1.247 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  且光热转换效率为 89.36%,对镉离子的吸附能力达到了 50.94%,可以很好地用于 Cd 的长期稳定和回收利用。

#### 1.4.2 太阳能界面蒸发耦合光催化系统

目前,已有报道将太阳能界面蒸发耦合光催化技术处理印染废水,将界面蒸发与光催化相结合是一种新兴的方法,它通过光催化降解有机污染物而不是用额外的方法来解决废水中有机污染物对界面蒸发系统的影响,界面蒸发耦合光催化系统具有充分利用太阳光光谱、降低能耗、不会产生二次污染,符合可持续发展原则等优点,还具有多功能性。此外,界面蒸发和光催化在清洁水生产过程中并不是独立的,而是互补的,界面蒸发的光热效应可以促进光催化反应从而提高光降解效率,而光催化降解可防止界面蒸发过程中蒸发器的污染,从而稳定蒸发效率<sup>[68, 69]</sup>。Yuan 等<sup>[70]</sup>通过将疏水性的  $\text{MoS}_2$  与亲水性的  $\text{In}_2\text{S}_3$  结合,所形成的  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$  纳米片阵列具有出良好的亲水性,并且  $\text{MoS}_2$  与  $\text{In}_2\text{S}_3$  之间的异质结界面通过有效地分离电子和空穴,提高了有机污染物的光催化降解效率,因此该蒸发器能同时进行水蒸发并降解废水中的有机污染物。Niu 等<sup>[71]</sup>开发了一种仿生垂直通道的聚吡咯/泡沫状氮化碳/聚乙烯醇水凝胶 (PCH)。在  $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$  的照射条件下,蒸发速率达到  $2.27 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,PCH 对四环素污染水在 1 h 内的降解效率达到 90.6%。总之,太阳能界面蒸发和光催化的耦合为淡水生产提供了一种简单且可持续的方法。

#### 1.4.3 太阳能界面蒸发耦合水电-热电联产系统

淡水资源和能源是人们日常生活的两大需求,可以利用太阳能、风能、地热能、生物质能和水能等多种绿色和可再生能源来应对水资源短缺和能源挑战<sup>[72]</sup>。其中,太阳光作为一种无处不在、丰富、取之不尽的能源,已被广泛应用于界面蒸发系统中,但是,太阳光局限于蒸发器表面产生热量促进蒸发,而废热、机械能和化学梯度能没有得到充

分利用<sup>[65]</sup>。因此，近年来，将太阳能界面蒸发耦合其他技术，例如与热释电、摩擦电、压电、盐差发电等系统耦合，构建界面蒸发耦合水电-热电联产系统，以实现产生清洁水的同时同步发电，而且与那些可以分别发电和产生清洁水的方法相比，该技术对环境的影响最小，具有长期稳定性、低成本等优点，已成为解决全球水资源短缺和能源需求问题的一种非常有前途的解决方案<sup>[73-75]</sup>。例如，Hu 等<sup>[76]</sup>利用球磨辅助碳化法从废弃聚酯中获得泡沫碳，制备了一种有效实现淡水和电力热电联产的低成本泡沫碳基双功能蒸发器，该蒸发器表现出优异的水分传输、出色的阳光吸收和低蒸发焓，它实现了  $3.03 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  的超高蒸发率和 99.4% 的转换效率，此外，还具有连续的高压（0.33 V）和电流输出（14.4  $\mu\text{A}$ ）。如图 1-4 所示，Wei 等<sup>[77]</sup>制备了一种具有循环连续蒸汽生成、盐收集和持续发电功能的多壁碳纳米管蒸发器，在  $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$  的光照条件下，该蒸发器的蒸发速率可达  $1.33 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，同时可在 600 秒内持续输出电压。

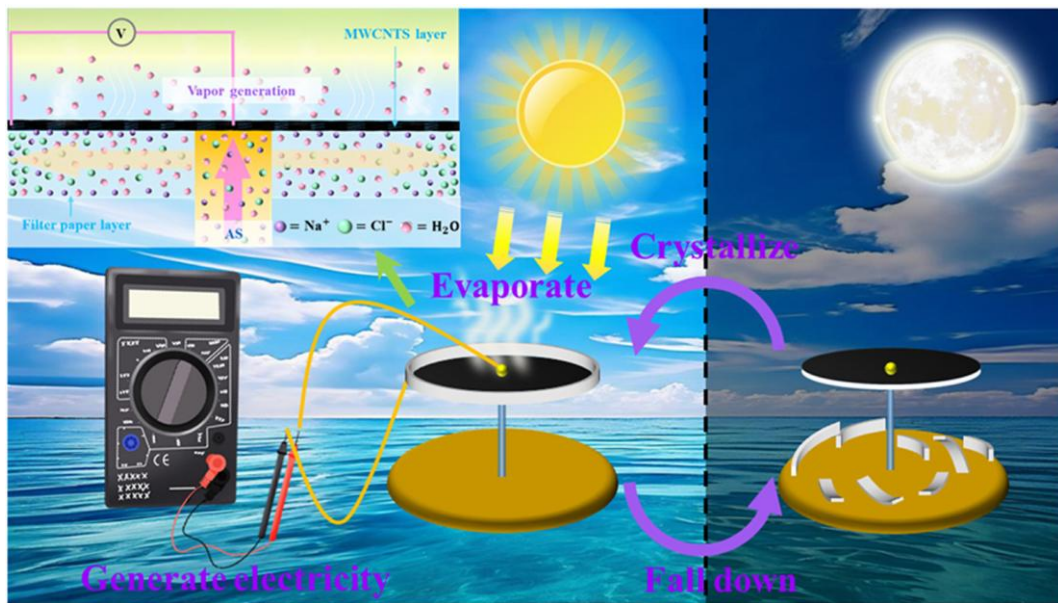


图 1-4 一种水蒸发和发电多功能碳纳米管蒸发器<sup>[77]</sup>

Fig. 1-4 A multifunctional carbon nanotube evaporator for water evaporation and power generation <sup>[77]</sup>.

## 1.5 本论文的研究内容及创新点

### 1.5.1 本论文的研究内容

基于以上综述，本论文的研究内容有以下几点：

(1) CS-PVA@DFC 水凝胶制备及其水蒸发和染料吸附性能。首先，经过碳化工艺制备羽绒碳气凝胶（DFC），然后制备壳聚糖和聚乙烯醇水凝胶前驱体溶液，将 DFC 浸渍在水凝胶前驱体溶液中一定时间，最后通过冻融循环构建 CS-PVA@DFC，通过碳化不同质量的 DF，得到不同孔隙率的 DFC 纤维，研究不同孔隙率的 DFC 复合水凝胶的水蒸发速率和染料吸附性能，确定最优碳化质量 DFC 制备得到的复合水凝胶，进一步研究不同水凝胶高度的水蒸发速率和染料吸附性能，确定最优复合水凝胶，更进一步地，用不同浓度的磷酸处理羽绒，然后碳化，以增强染料的吸附能力，将最优水凝胶对不同染料同时进行水蒸发和吸附实验，通过 SEM、超景深分析 CS-PVA@DFC 的微观结构、

通过电子压力试验机分析 CS-PVA@DFC 的力学性能、通过接触角仪分析 CS-PVA@DFC 的亲水性能、通过 EDS、XRD、FTIR、XPS 分析 CS-PVA@DFC 的元素及结构，阐明 CS-PVA@DFC 的水蒸发协同吸附染料机制。

(2) DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶制备及其水蒸发和水净化性能。首先用羽绒与二氧化钛前驱体溶液混合制备羽绒改性二氧化钛纳米粒子 (DF-TiO<sub>2</sub>)，然后将 DF-TiO<sub>2</sub> 引入 CS-PVA@DFC 中得到 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶。分析不同含量 DFC、不同含量 DF-TiO<sub>2</sub> 以及水凝胶高度对水蒸发和光催化降解污染物的性能。通过紫外-可见-近红外分光光度计分析 DF-TiO<sub>2</sub> 的吸光性能、通过光致发光光谱 (PL) 分析 DF-TiO<sub>2</sub> 的电子-空穴分离能力、通过电子压力试验机分析 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 的力学性能、通过接触角仪分析 DF-TiO<sub>2</sub>、DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 的亲水性能、通过 EDS、XRD、FTIR、XPS 分析 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 的元素及结构，阐明 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 的水蒸发协同光催化降解染料机制。

(3) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶制备及其水蒸发和水净化性能。将醋酸铜加入 DF-TiO<sub>2</sub> 前驱体溶液中，经过溶剂热法制备得到 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 纳米粒子，然后将 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 引入 CS-PVA@DFC 中得到 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶。分析不同含量 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 对水凝胶的水蒸发和光催化降解污染物性能。进一步地，通过材料表征测试分析 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 的水蒸发协同光催化降解染料机制。

### 1.5.2 本论文的创新点

羽绒碳气凝胶具有质轻、柔软、吸光性好等优点，可以用作制作太阳能界面蒸发器地吸光材料，而水凝胶能在水中能够快速吸收水分，此外，由于羽绒碳材料在水中不易回收重复利用，利用羽绒材料碳化与水凝胶结合构建羽绒碳复合水凝胶材料，不仅可改善水凝胶地力学性能和吸水性，还可以具有高吸光性。常被用于界面蒸发和吸附领域中，然而，羽绒基水凝胶材料虽然对染料进行了吸附，但染料本身还是存在的，通过引入光催化纳米粒子对染料进行降解，实现了对染料废水同时进行水蒸发和染料降解，达到污染物零排放和净水收集同时进行的目的。主论文的主要创新点为：

(1) 以废弃羽绒为生物质前驱体，经碳化后获得生物质碳。并将羽绒碳与水凝胶复合制备了一种羽绒碳复合水凝胶三维蒸发器。该蒸发器具备光热清洁水生产和协同染料吸附性能。为同时清洁水生产和染料吸附材料的制备及应用奠定了一定实践基础。

(2) 羽绒是一种天然动物纤维，含有丰富的氮、硫等元素，通过简单的处理便可对二氧化钛进行元素改性，获得可见光催化特性的掺杂结构二氧化钛。并分析了其可见光催化降解有机污染物机理，为生物质掺杂改性催化剂制备及应用奠定了一定实践和理论基础。

(3) 将界面光热水蒸发技术与光催化降解技术结合，制备了多功能应用复合水凝胶材料。将太阳能转化为热能用于界面蒸发，同时利用光催化将太阳能转化为化学能，同步实现水蒸发和染料降解，实现了太阳能的多途径利用，为多功能材料的制备及其界面蒸发、光催化、废水处理等领域的应用奠定一定实践和理论基础。

## 第2章 羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和染料吸附性能

### 2.1 引言

目前,清洁水短缺是全球最大的问题之一,太阳能水蒸发已被证明是水和能源的强大组合,可有效缓解水资源短缺<sup>[78]</sup>。太阳能水蒸发利用绿色太阳能在不同的废水中直接产生清洁水,包括盐水、染料水、油水、重金属离子水和其他污染水<sup>[79, 80]</sup>。而染料废水是人类社会生产活动中主要污染的水体之一,其典型特点是颜色深、成分复杂、处理硬。如果不进行有效处理,废水中的有害成分会直接或间接进入人体,危害人体生命<sup>[81]</sup>。太阳能水蒸发主要侧重于通过处理染料废水来产生清洁水,而不考虑染料废水中的有害物质。由于连续的水分蒸发会增加水体中的染料浓度。目前,研究人员常用化学方法或物理方法处理水体中的染料,与化学方法相比,物理吸附是一个简单的过程,还具有很强的可扩展性和多种染料的同时吸附<sup>[82-84]</sup>。

碳气凝胶不仅具有优异的吸附性能外,还具有全光谱的光吸收能力和良好的耐化学稳定性而广泛应用在太阳能界面蒸发系统中<sup>[85]</sup>。然而,碳气凝胶往往具有较差的机械性能,如脆性,因此极大地限制了其实际应用<sup>[86]</sup>。水凝胶作为极亲水的三维(3D)网络结构凝胶,因其优异的加工性能、尺寸稳定性、弹性和储水能力,被广泛应用于水处理、生物医药、能源等应用<sup>[87, 88]</sup>。因此,用水凝胶改性碳气凝胶,巧妙地整合两种凝胶的优点,将显著改善气凝胶的力学性能和弹性等性能。水凝胶改性可以有效地突出蒸发性能,增强补水能力和耐盐性,特别是在太阳能水蒸发中<sup>[89]</sup>。

因此,本章构建界面蒸发协同吸附水凝胶蒸发器,并探究其水蒸发和染料吸附性能。主要研究内容有:(1)通过天然羽绒纤维(DF)的碳化、羽绒碳(DFC)气凝胶的活化和壳聚糖-聚乙烯醇(CS-PVA)水凝胶对DFC气凝胶的改性,制备CS-PVA@DFC复合水凝胶。(2)对CS-PVA@DFC的微观形貌、力学性能、化学结构、吸光性、亲水性能进行表征。(3)研究不同羽绒质量、水凝胶高度、活化比例等参数对CS-PVA@DFC复合水凝胶的水蒸发及染料吸附性能的影响。(4)探究其水蒸发协同吸附机理。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 实验原料与试剂

本章中使用的主要实验原料与试剂见表2-1。

表 2-1 实验原料与试剂

Table 2-1 Experimental materials and reagents.

| 名称    | 规格       | 生产厂家         |
|-------|----------|--------------|
| 羽绒    | ——       | 东隆家纺股份有限公司   |
| 壳聚糖   | 脱乙酰度>90% | 阿达玛斯试剂有限公司   |
| 聚乙烯醇  | 分析纯      | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 冰醋酸   | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 戊二醛   | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 磷酸    | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 去离子水  | ——       | 实验室自制        |
| 无水乙醇  | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 罗丹明 B | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 亚甲基蓝  | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 甲基橙   | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |

### 2.2.2 DFC 气凝胶制备

首先用乙醇洗涤 DF，并在 40 °C 的烘箱中干燥，之后，将不同的质量的 DF（0.1、0.2、0.3 和 0.4 g）填充到石英方舟中（长×宽×高分别为 9.3 cm×3.2 cm×1.6 cm），然后放入管式炉中，先室温加热至 240 °C 并保持 1 h，然后升温至 280 °C 并保持 1 h。最后，冷却后得到 DFC 气凝胶。在优化活化参数时，用浓度为 5%、10%、15%和 20%的磷酸处理 DF。然后，重复碳化过程，得到活化的 DFC 气凝胶。

### 2.2.3 CS-PVA@DFC 水凝胶制备

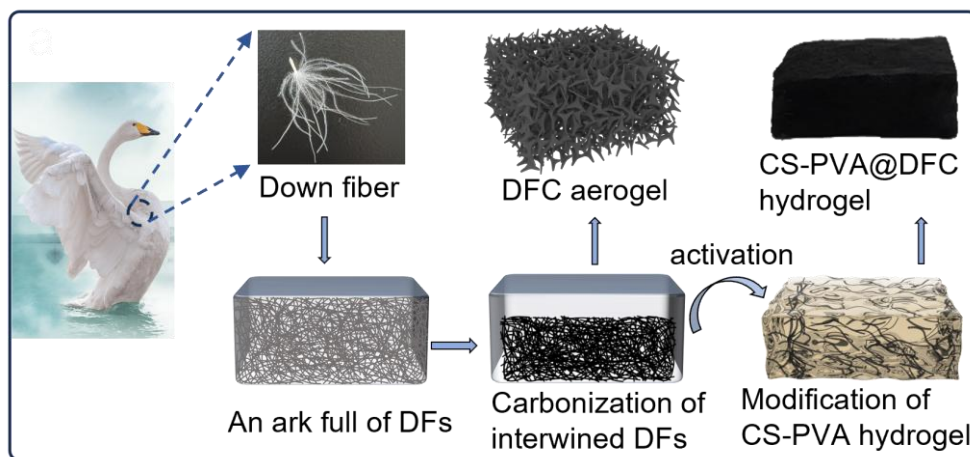


图 2-1 CS-PVA@DFC 水凝胶的制备工艺路线

Fig. 2-1 Preparation process of CS-PVA@DFC hydrogel.

如图 2-1 所示，首先，在醋酸溶液中加入一定质量的 CS，在室温下搅拌 90 min，形成 2%的 CS 溶液。然后，制备 10% PVA 水溶液，向 PVA 水溶液中加入 1 mL 2.5%戊二醛溶液。将混合物再搅拌 30 min。将制备的 CS 和 PVA 溶液混合并搅拌一定时间完成交联。将 DFC 气凝胶浸入 CS/PVA 溶液中并完全润湿。随后，将混合溶液在 -20 °C 下冷冻 10 h，然后在室温下解冻。冻融循环重复 3 次，得到各种 CS-PVA@DFC 复合水凝胶。所得的具有不同 DF 质量的水凝胶称为 CS-PVA@DFC-0.1、CS-PVA@DFC-0.2、

CS-PVA@DFC-0.3 和 CS-PVA@DFC-0.4。同时,所得的具有不同磷酸浓度的水凝胶分别表示为 CS-PVA@DFC-5、CS-PVA@DFC-10、CS-PVA@DFC-15 和 CS-PVA@DFC-20。

## 2.2.4 测试与表征

### 2.2.4.1 扫描电镜 (SEM)

将样品贴在导电胶上,喷金处理后置于电镜台,使用 SEM (FE-S4800, 日本日立有限公司) 在电压为 5 kV 下进行拍摄,观察样品在不同倍数下的微观形貌。

### 2.2.4.2 元素分布 (EDS)

将样品贴在导电胶上,使用扫描电子显微镜选择 mapping 全扫和能谱点扫,对样品表面的元素组成进行测试和分析。

### 2.2.4.3 超景深显微镜

将样品放在载玻片上,使用超景深显微镜 (VHX S600E, 日本 KEYENCE 公司) 观察不同倍数下样品的三维结构形貌。

### 2.2.4.4 X 射线衍射仪 (XRD)

使用 XRD (SmartLab SE, 日本 Rigaku 公司) 分析样品的物相结构,测试中设置扫描波长为 5~90°,扫描速率为 2 °/min。

### 2.2.4.5 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)

将样品剪切成粉末状,取适量干燥样品与溴化钾粉末以 1:100 的比例进行混合研磨,随后压片处理,使用 FTIR (Nicolet 6700, 美国 Thermo Scientific 公司) 分析样品的官能团等信息,测试中设置波长范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>。

### 2.2.4.6 X 射线光电子能谱 (XPS)

通过 XPS (ESCALAB 250Xi, 美国 Thermo Scientific 公司) 在 150 eV 的电压下测试分析样品的元素组成、分子结构等信息,从峰强可获得样品表面元素含量。

### 2.2.4.7 接触角测量仪

将样品放在载玻片上,使用接触角测量仪 (SDC-200S, 东莞市晟鼎精密仪器公司) 测试样品的亲水性能。

### 2.2.4.8 力学性能测试

通过电子万能试验机 (PT-1176SOG, 广东宝大宣力科技有限公司) 对 DFC 气凝胶、CS-PVA、CS-PVA@DFC 水凝胶进行压缩力学性能测试。此外,将质量为 100 g 和 200 g 的砝码分别平稳的放在样品表面上,经过一段时间后,取掉砝码,观察样品在不同质量的砝码压力作用下所产生的形状变化。

### 2.2.4.9 孔隙率测试

以氮气为吸附源,使用孔径分析仪 (Micromeritics APSP 2460, USA) 获得 DFC 气凝胶在加磷酸处理和不加磷酸处理下的吸附等温线,并采用 Barrett-Joyner-Halenda 方法分析孔径分布。孔隙率 ( $\varepsilon$ ) 使用公式 2-1<sup>[90]</sup>计算:

$$\varepsilon = \frac{\Delta M}{\rho V} \quad (\text{式 2-1})$$

式中:  $\rho$  (1 g·cm<sup>-3</sup>) 为水的密度,  $\Delta M$  (g) 为样品中的饱和水含量,  $V$  (cm<sup>3</sup>) 为样品加

水后的体积。

#### 2.2.4.10 水蒸发和染料吸附性能测试

在水蒸发过程中，制备的 CS-PVA@DFC 水凝胶在烧杯中的目标污染物上由镂空聚苯乙烯（PS）泡沫支撑。烧杯中含有纯水和染料溶液（20 mg·L<sup>-1</sup> MO，20 mg·L<sup>-1</sup> MB 和 20 mg·L<sup>-1</sup> RhB）在太阳模拟器下照明。使用标准太阳能电池（NBET-RC22，中国北京）将照明强度校准为 1 个太阳光照强度。蒸发速率计算为每 5 min 用精确电子刻度（0.01 g）记录的质量变化。在蒸发过程中，空调和加湿器将温度和湿度保持在较小的范围内（温度为 27±2 °C，湿度为 35±5%）。使用紫外-可见分光光度（UVmini 1285，Shimadzu）测定染料溶液的浓度。染料吸附的百分比根据公式 2-2<sup>[91]</sup>计算：

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (\text{式 2-2})$$

式中：C<sub>0</sub>（mg·L<sup>-1</sup>）为初始溶液浓度，C<sub>t</sub>（mg·L<sup>-1</sup>）是吸附后 t 时的溶液浓度。

#### 2.2.4.11 吸光性能测试

采用紫外-可见-近红外光谱仪（PerkinElmer, Lambda 950, USA）测量了未经过和经过磷酸处理的 CS-PVA@DFC 水凝胶的光吸收范围为 200 至 2500 nm。根据 A=1-R-T 确定 CS-PVA@DFC 水凝胶在未处理和经磷酸处理的情况下的光吸收能力，其中 R 和 T 分别是反射率和透射率。CS-PVA@DFC 水凝胶的总吸光度使用公式 2-3 计算<sup>[92]</sup>：

$$\alpha = \frac{\int_{200}^{2500} I(\lambda)[1-R(\lambda)-T(\lambda)]d\lambda}{\int_{200}^{2500} I(\lambda)d\lambda} \quad (\text{式 2-3})$$

#### 2.2.4.12 户外测试

为了评估材料的户外使用性能，将 CS-PVA@DFC 水凝胶同时进行清洁水生产和染料吸附实验，对 MO（80 mg·L<sup>-1</sup>）染料溶液的蒸发和吸附进行了 24 h 户外试验，以进一步测试其蒸发性能和吸附性能。从早上 6:00 开始，一直持续到下午 6:00。在此过程中，每小时测定一次蒸发速率，每 2 h 测试一次染料浓度。之后，不再计算蒸发速率，每 3 h 测试一次染料浓度，直到第二天早上 6:00。

### 2.3 结果与讨论

#### 2.3.1 微观形貌及元素分析

如图 2-2 所示，从 SEM 图中可以观察到，天然 DF 具有花轴分支和子分支的多级分形结构（图 2-2（a）），碳化后，在保留 DF 分形结构的情况下，形成了自锁 DFC 气凝胶（图 2-2（b））。活化后，DFC 表面粗糙度增强，纤维表面分布着许多圆形孔（图 2-2（c））。如图 2-3（a）所示，其直径范围为 159 至 971 nm。当然，DFC 气凝胶内部形成的孔隙可以为染料分子提供更多的吸附位点<sup>[93]</sup>。从图 2-2（d）可以看出，CS-PVA 水凝胶具有许多管状通道，平均通道直径为 22.09±5.3 μm，直径分布为 12.51 至 33.49 μm（图 2-3（b））。这种具有 CS-PVA 水凝胶管状通道的亲水性网络结构表明，在太阳能水蒸发过程中具有优异的供水能力。在对 CS-PVA 水凝胶进行修饰后，纯 CS-PVA 水凝胶的管状

通道结构得以保留，水凝胶孔径总体变小（图 2-3（c）），尽管部分通道由于 DFC 气凝胶的掺入而塌陷，但是，DFC 很好地散布在 CS-PVA 水凝胶基体中，CS-PVA 水凝胶很好地包裹了 DFC（用蓝色箭头标记）（图 2-2（e）），表明两种组分之间具有良好的亲和力，并且由于实际使用中的材料稳定性而具有良好的尺寸稳定性。

如图 2-2（f）所示 3D 超景深图显示，DFC（用蓝色箭头标记）很好地散布在 CS-PVA 水凝胶中（用绿色椭圆形虚线标记）。此外，从图 2-2（g）的 EDS 图中可以观察到 S、P、N 元素的存在，并且，包含 C 和 O 元素均匀分布在水凝胶中证实了 DFC 气凝胶成功嵌入 CS-PVA 水凝胶中，这是由于 DF 存在特定的角蛋白二硫键（-S-S-）<sup>[94]</sup>。这有利于染料废水处理过程中的清洁水生产和染料吸附。

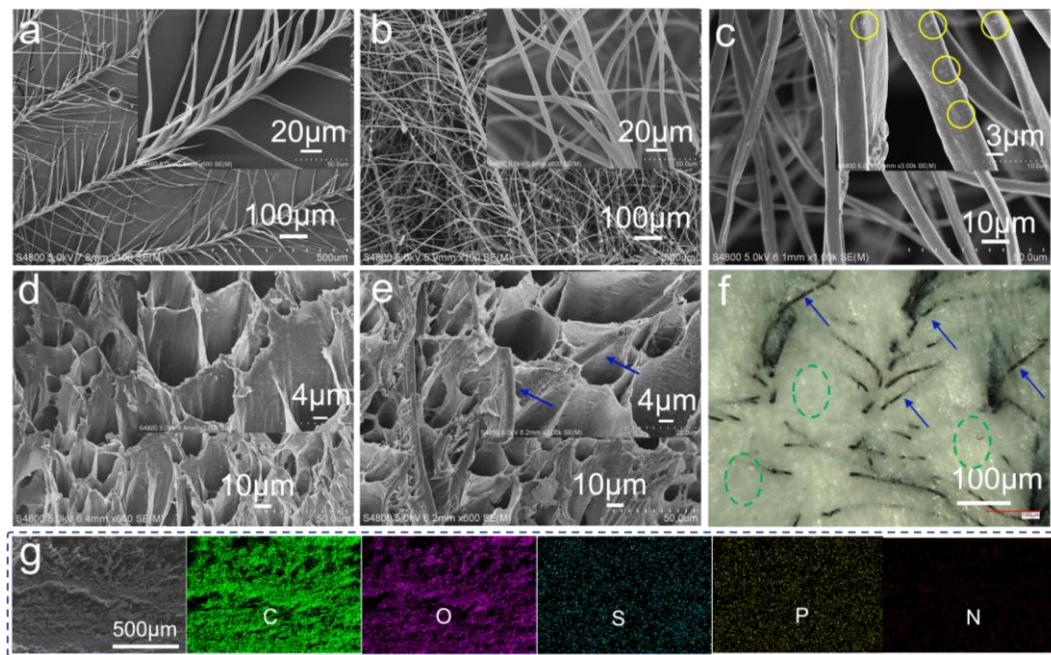


图 2-2 微观形貌及元素组成图: (a) DF 的 SEM 图; (b) DFC 的 SEM 图; (c) 磷酸活化后 DFC 的 SEM 图; (d) CS-PVA 水凝胶的 SEM 图; (e) CS-PVA@DFC 水凝胶的 SEM 图; (f) CS-PVA@DFC 水凝胶的 3D 超景深图; (g) CS-PVA@DFC 水凝胶的 EDS 图

**Fig. 2-2** Micromorphology and elemental composition: (a) SEM image of DF; (b) SEM images of DFC; (c) SEM images of DFC after phosphoric acid activation; (d) SEM image of CS-PVA hydrogel; (e) SEM images of CS-PVA@DFC hydrogels; (f) 3D super depth of field map of CS-PVA@DFC hydrogel; (g) EDS diagram of CS-PVA@DFC hydrogel.

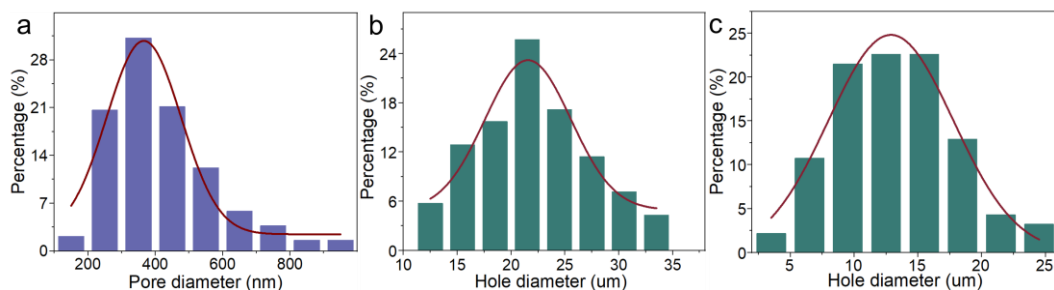


图 2-3 孔径分布图: (a) 活化后 DFC 纤维表面孔的直径分布; (b) CS-PVA 水凝胶的孔径分布; (c) CS-PVA@DFC 水凝胶的孔径分布

**Fig. 2-3** pore size distribution: (a) diameter distribution of pores on the surface of DFC fibers after activation; (b) pore size distribution of CS-PVA hydrogel; (c) pore size distribution of CS-PVA@DFC hydrogel.

### 2.3.2 力学性能分析

在实际应用中,材料的力学性能对于稳定性至关重要,尤其是对于长期可用性而言。对于多孔材料,压缩应力是响应外力承受能力的重要指标之一。DFC 气凝胶、CS-PVA 水凝胶和 CS-PVA@DFC 水凝胶的压缩应力-应变曲线如图 2-4 (a) 所示。可以看出,在 40% 的应变下,DFC 气凝胶的力学性能较差,压缩应力为 2.5 kPa, CS-PVA 水凝胶的压缩应力为 35.52 kPa,与 CS-PVA 水凝胶相比,CS-PVA@DFC 复合水凝胶的压缩应力显著增加至 190.07 kPa,是 DFC 气凝胶的 76.03 倍,表明 CS-PVA 水凝胶改性后力学性能显著增强。此外,由图 2-4 (b-c) 可知,CS-PVA@DFC 复合水凝胶在压缩 50 次循环后具有较好的弹性回复性,进一步显示出优异的弹性回复能力。

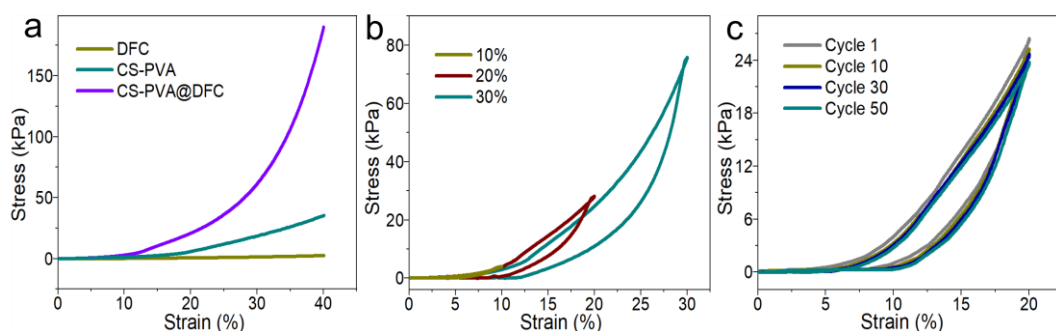


图 2-4 力学性能测试图: (a) DFC 气凝胶、CS-PVA 水凝胶和 CS-PVA@DFC 水凝胶的压缩应力-应变曲线; (b) 不同应变下的应力-应变曲线; (c) 循环压缩下的应力-应变曲线

Fig. 2-4 Mechanical properties test diagram: (a) compressive stress-strain curves of DFC aerogel, CS-PVA hydrogel and CS-PVA@DFC hydrogel; (b) stress-strain curves under different strains; (c) stress-strain curves under cyclic compression.

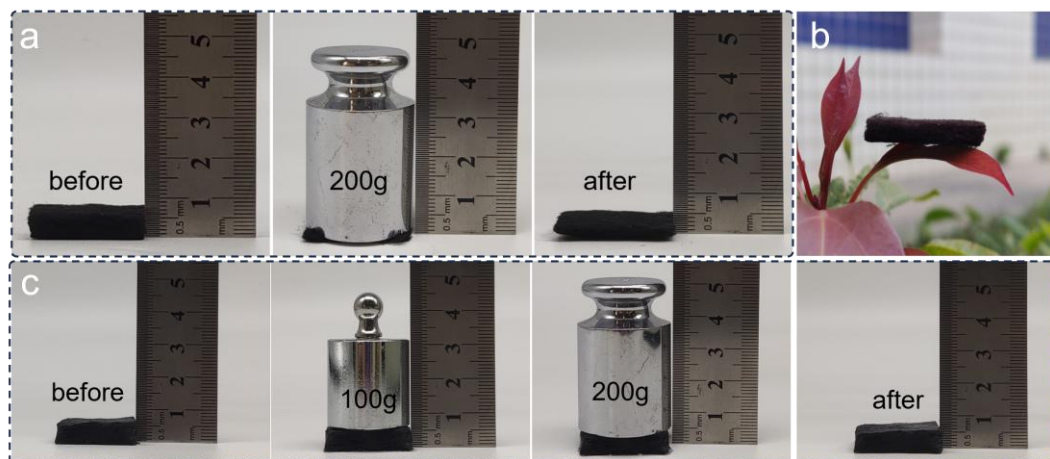


图 2-5 DFC 气凝胶和 CS-PVA@DFC 水凝胶的变形试验以及 DFC 气凝胶在叶子上的光学图片: (a) DFC 气凝胶受 200 g 砝码压力前后的光学图片; (b) DFC 气凝胶在叶子上的光学图片; (c) CS-PVA@DFC 水凝胶受 100 g 和 200 g 砝码压力前后的光学图片

Fig. 2-5 Deformation test of DFC aerogel and CS-PVA@DFC hydrogel and optical images of DFC aerogel on leaves: (a) optical images of DFC aerogel before and after 200 g weight pressure; (b) optical images of DFC aerogels on leaves; (c) optical images of CS-PVA@DFC hydrogel before and after pressure with 100 g and 200 g weights.

如图 2-5 (a) 所示, 200 g 的重量能够破坏 DFC 气凝胶结构, 这意味着 DFC 气凝胶的压缩应力较差。由图 2-5 (b) 观察到 DFC 气凝胶可以轻松的立在叶子上, 说明了其质轻的特点。DFC 气凝胶经过 CS-PVA 水凝胶改性后, CS-PVA@DFC 复合水凝胶能

够承受质量为 200 g 的砝码压下而不变形, 表明其力学性能得到增强。此外, 在 100 和 200 g 砝码连续压 3 h 后, CS-PVA@DFC 复合水凝胶基本没有变化 (图 2-5 (c)), 表明具有良好的压缩应力和弹性回复。

如图 2-6 (a) 所示, CS-PVA@DFC 复合水凝胶在扭曲和折叠后可以恢复其原始形状, 进一步证明了其出色的弹性回复率。CS-PVA@DFC 水凝胶的力学性能得到改善可以得出如下结论: 水凝胶在承受环境压力后变形, 与纯 CS-PVA 水凝胶相比, 作用在水凝胶上的力被传递到 DFC 纤维和 CS-PVA 水凝胶之间的界面, 这意味着需要更强的力来使 DFC 纤维变形并破坏 DFC 纤维与 CS-PVA 水凝胶之间的界面结合, 这种界面处的应力传递和分散使 CS-PVA 水凝胶能够承受更强的力并提高弹性回复率 (图 2-6 (b))。其中, 先前的研究报道了纤维添加剂可以诱导应力传递并桥接改善复合材料机械性能的环节<sup>[95, 96]</sup>。因此, CS-PVA 水凝胶经过改性后, CS-PVA@DFC 复合水凝胶具有增强的压缩应力和弹性回复力学性能, 提高了 CS-PVA@DFC 复合水凝胶在实际应用中的稳定性。



图 2-6 CS-PVA@DFC 水凝胶折叠和扭曲后的光学图片及其力学性能改善示意图

Fig. 2-6 Optical images of CS-PVA@DFC hydrogel after folding and twisting and a schematic diagram of its mechanical properties improvement.

### 2.3.3 孔隙率分析

从图 2-7 的 BET 测试结果显示, 活化 DFC 的比表面积增加到  $1.1013 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 高于未处理的 DFC 的  $0.8277 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。造成比表面积差别不大的原因可能是因为仪器测试的范围低于 100 nm, 导致处理后 BET 比表面积略有增加。尽管如此, 小于 10 nm 的孔径百分比增加表明磷酸盐活化对孔的形成具有积极影响。此外, DFC 气凝胶内部形成的孔隙可以为染料分子提供更多的吸附位点<sup>[93]</sup>。如图 2-8 所示, CS-PVA@DFC 水凝胶孔隙率随着 DF 质量的增加而降低, 而密度增加。

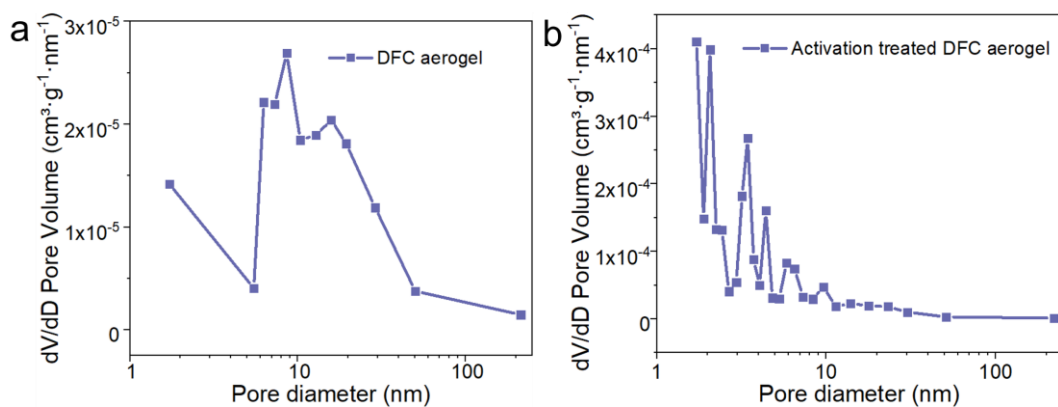


图 2-7 DFC 气凝胶的 BET 测试结果图: (a) 活化前; (b) 活化后

Fig. 2-7 BET test results of DFC aerogel: (a) before activation; (b) After activation.

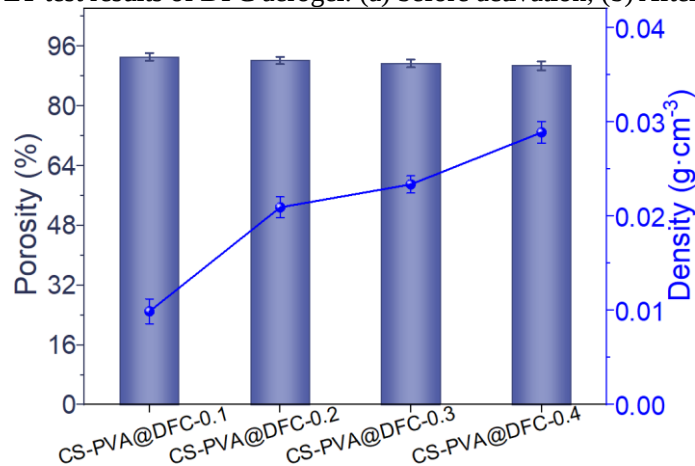


图 2-8 不同 DF 质量的 CS-PVA@DFC 水凝胶的孔隙率和密度

Fig. 2-8 Porosity and density of CS-PVA@DFC hydrogels with different DF mass.

### 2.3.4 化学结构分析

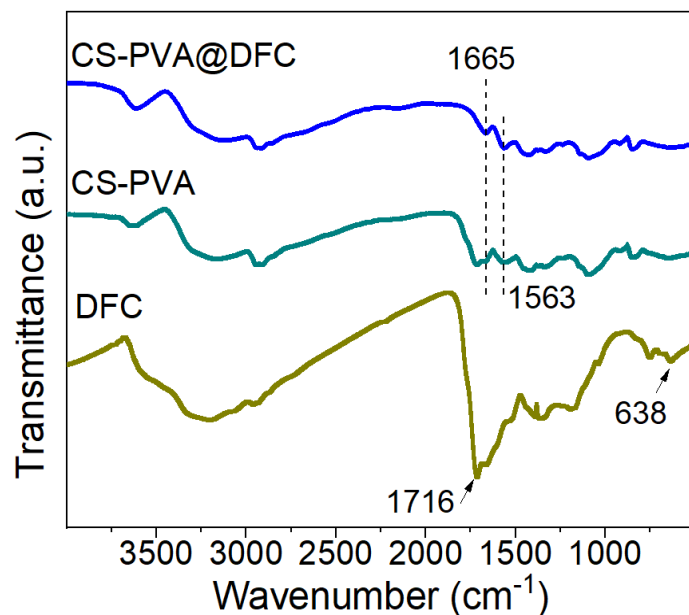


图 2-9 CS-PVA@DFC 水凝胶的 FTIR 光谱

Fig. 2-9 FTIR spectra of CS-PVA@DFC hydrogel.

如图 2-9 所示, DFC 气凝胶 638 和 1716 $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别对应于 -C-S 键和 -C=O 伸缩振动<sup>[97, 98]</sup>。-C-S 键是 DFC 气凝胶的特征峰, 来源于 DF 的特定角蛋白二硫键 (-S-S-)。

DFC 气凝胶和 CS-PVA@DFC 复合水凝胶中-C-S 键的存在证实了 DFC 气凝胶成功嵌入 CS-PVA 水凝胶中。1563  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值分别为酰胺 II 的-N-H 变形振动和 CS 典型酰胺 I 的-C=O 变形振动<sup>[99]</sup>。在复合水凝胶中可以看到 1563 和 1665  $\text{cm}^{-1}$  的两个峰, 这表明 CS-PVA@DFC 复合水凝胶中存在 CS-PVA 水凝胶。

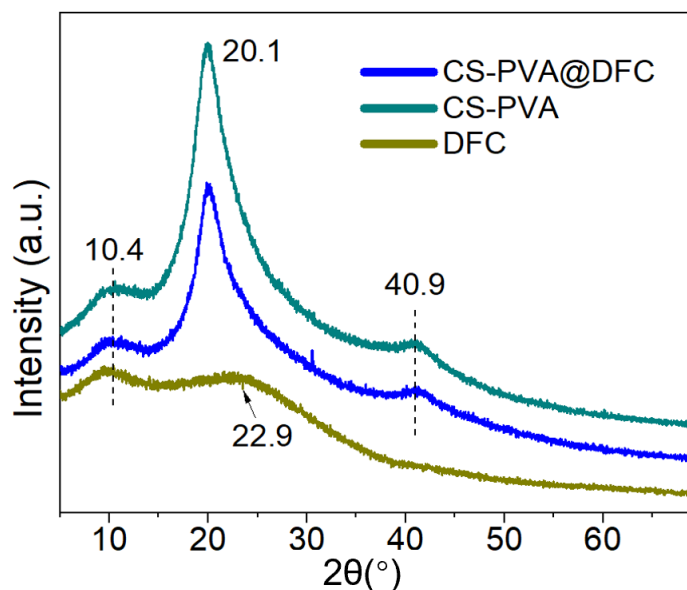


图 2-10 DFC 气凝胶、CS-PVA 水凝胶和 CS-PVA@DFC 水凝胶的 XRD 图  
Fig. 2-10 XRD patterns of DFC aerogel, CS-PVA hydrogel and CS-PVA@DFC hydrogel.

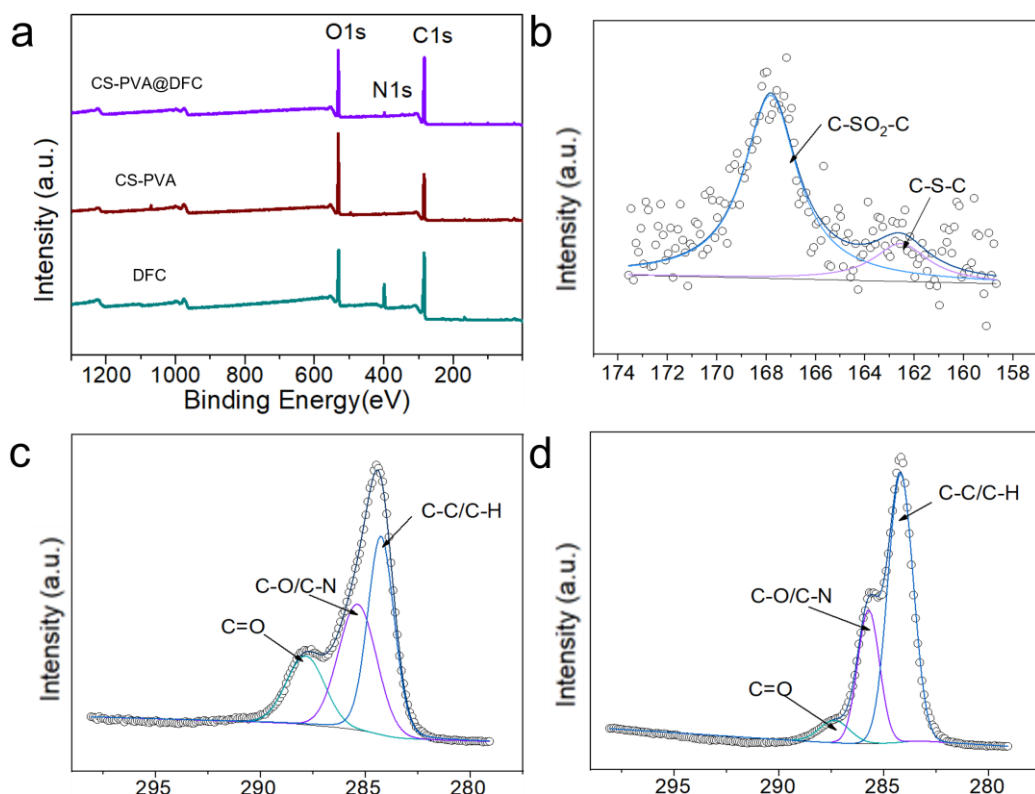


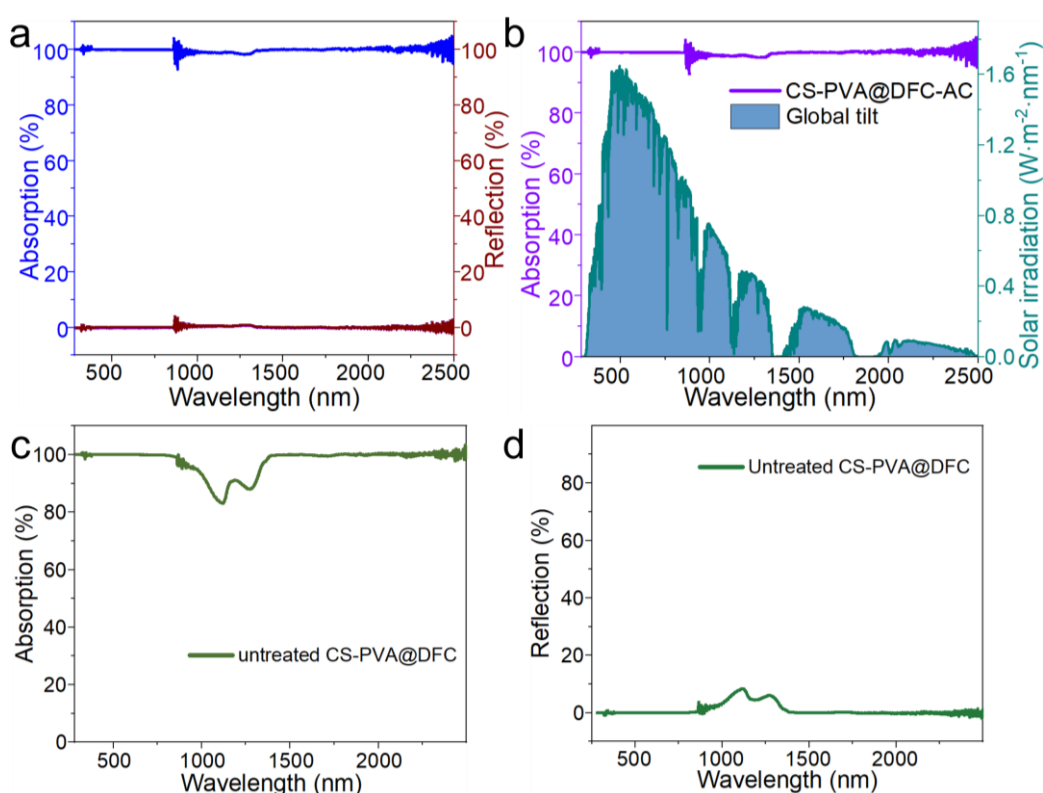
图 2-11 DFC 气凝胶、CS-PVA 水凝胶和 CS-PVA@DFC 水凝胶的 XPS 光谱: (a) XPS 光谱; (b) CS-PVA@DFC 水凝胶的 S 2p; (c) DFC 气凝胶的 C 1s; (d) CS-PVA@DFC 水凝胶的 C 1s  
Fig. 2-11 XPS spectra of DFC aerogel, CS-PVA hydrogel and CS-PVA@DFC hydrogel: (a) XPS spectra; (b) S 2p of CS-PVA@DFC hydrogel; (c) C 1s of DFC aerogels; (d) C 1s of CS-PVA@DFC hydrogel.

如图 2-10 所示, 22.9°处较弱的衍射峰代表无定形碳结构的(002)平面, 表明 DFC

气凝胶中存在无定形碳结构<sup>[100]</sup>。10.4°处的峰值归因于CS水合晶体结构的特征峰<sup>[101-103]</sup>。20.1°处的峰值是由于PVA和CS之间的分子间和分子内氢键而形成的结晶区域<sup>[101-103]</sup>。40.9°处的峰值是晶体PVA的特征衍射反射<sup>[101-103]</sup>。加入DFC气凝胶后，CS-PVA@DFC的峰变化不明显，表明添加DFC对CS-PVA水凝胶的晶体结构没有影响。

如图2-11(a)所示，DFC气凝胶、CS-PVA水凝胶和CS-PVA@DFC水凝胶的结合能分别为285、400和532 eV，分别对应于C 1s、N 1s和O 1s。此外，C-S-C（162.7 eV时的S 2p信号）和C-SO<sub>2</sub>-C（168.2 eV时的S 2p信号）进一步证明了DFC气凝胶成功添加到CS-PVA水凝胶中（图2-11(b)）<sup>[104]</sup>。与DFC气凝胶（图2-11(c)）相比，由于-NH和-OH基团之间的相互作用，CS-PVA@DFC水凝胶的C-O/C-N峰变窄（图2-11(d)）<sup>[105, 106]</sup>。

### 2.3.5 吸光性能分析



**图 2-12** CS-PVA@DFC 水凝胶的吸光性能: (a) CS-PVA@DFC 水凝胶的吸收和反射率光谱; (b) CS-PVA@DFC 水凝胶的总吸光率光谱; (c) 未经活化的 CS-PVA@DFC 水凝胶的吸收率光谱; (d) 未经活化的 CS-PVA@DFC 水凝胶的反射率光谱

**Fig. 2-12** Absorption properties of CS-PVA@DFC hydrogel: (a) absorption and reflectance spectra of CS-PVA@DFC hydrogel; (b) total absorbance spectrum of CS-PVA@DFC hydrogel; (c) Absorptivity spectra of unactivated CS-PVA@DFC hydrogels; (d) reflectance spectra of unactivated CS-PVA@DFC hydrogels.

材料的光吸收能力是太阳能水蒸发的关键性能。由图2-12(a)可知，CS-PVA@DFC复合水凝胶表现出高光吸收率和低光反射率，表明其具有优异的光吸收能力，此外，如图2-12(b)所示，99.56%的总太阳光吸光率证实了CS-PVA@DFC水凝胶的优异光吸收能力。与没有磷酸活化的CS-PVA@DFC水凝胶的太阳光吸光率(97.63%)(2-12(c-d))相比，由于磷酸活化后CS-PVA@DFC水凝胶纤维表面形成许多孔隙，提高了复合水凝

胶的太阳光吸光率。如图 2-13 所示, CS-PVA 水凝胶呈淡黄色, 与黑色的 DFC 气凝胶结合得到黑色的 CS-PVA@DFC 复合水凝胶, 提高了材料的吸光性能。

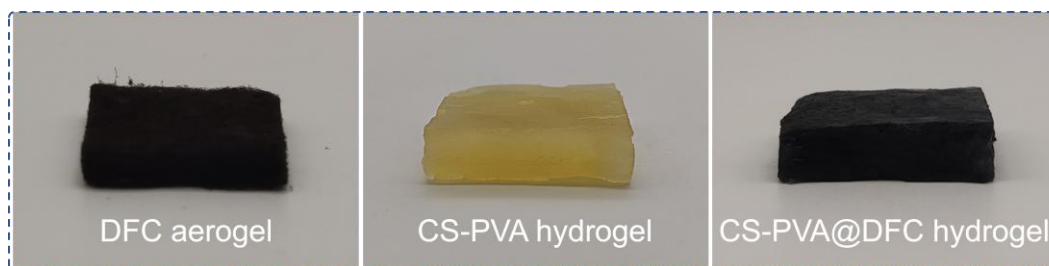


图 2-13 DFC 气凝胶、CS-PVA 水凝胶、CS-PVA@DFC 水凝胶的光学图片

Fig. 2-13 Optical images of DFC aerogel, CS-PVA hydrogel and CS-PVA@DFC hydrogel.

### 2.3.6 亲水性能分析

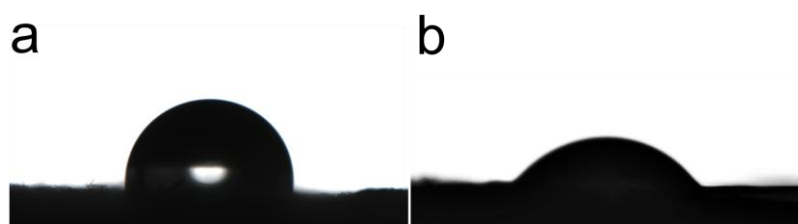


图 2-14 DFC 气凝胶和 CS-PVA@DFC 水凝胶的接触角

Fig. 2-14 Contact angles of DFC aerogels and CS-PVA@DFC hydrogels.

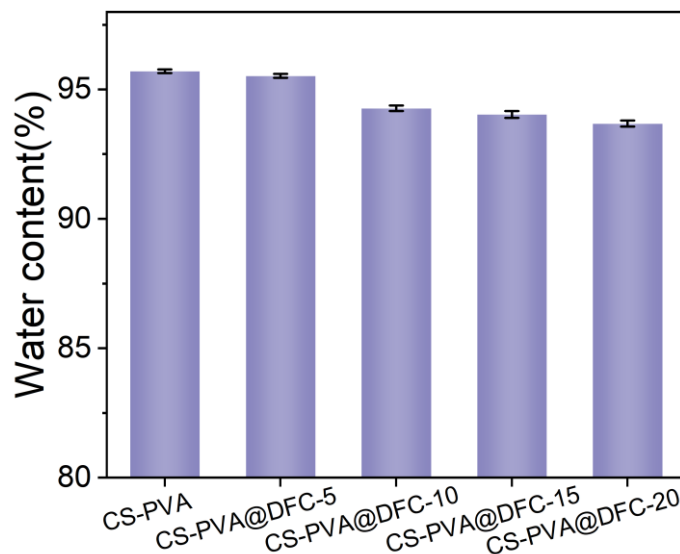


图 2-15 CS-PVA@DFC 水凝胶的含水量

Fig. 2-15 Water content of CS-PVA@DFC hydrogel.

如图 2-14 所示, DFC 气凝胶的水接触角 (WCA) 为  $91.8^\circ$ , 表明疏水性和补水能力不足。相反, CS-PVA 水凝胶经过改性后, CS-PVA@DFC 复合水凝胶的 WCA 为  $32.2^\circ$ , 其优异的亲水性是由于 CS-PVA 亲水网络结构, 这有利于水进入材料内部, 还提高了太阳能水蒸发和染料废水中染料吸附的性能。此外, 对四种活化比例的复合水凝胶进行了水含量分析, 如图 2-15 所示, 四种复合水凝胶的水含量高于 90%, 表明所得水凝胶的孔隙率很高。由于不同浓度的磷酸处理后的 DFC 在碳化过程中尺寸收缩, 得到的 CS-PVA@DFC-5 到 CS-PVA@DFC-20 的复合水凝胶中的 DFC 纤维之间的孔隙逐渐缩小,

复合水凝胶的含水量逐渐减小，这会影响水蒸发和染料吸附性能。

### 2.3.7 蒸发性能和吸附性能分析

#### 2.3.7.1 DF 质量对复合水凝胶水蒸发和染料吸附性能的影响

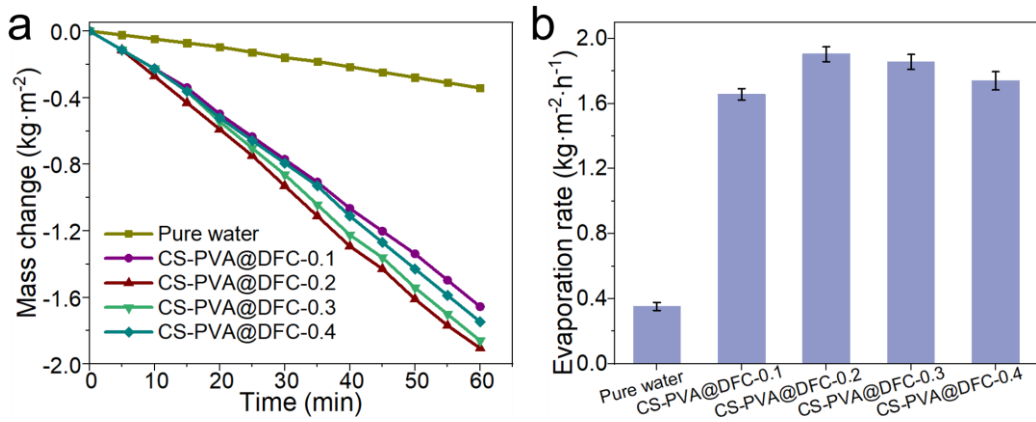


图 2-16 不同 DF 质量的 CS-PVA@DFC 水凝胶水蒸发性能: (a) 水质量损失随时间变化曲线; (b) 蒸发速率

Fig. 2-16 The water evaporation performance of CS-PVA@DFC hydrogel with different DF mass: (a) curve of water mass loss with time; (b) evaporation rate.

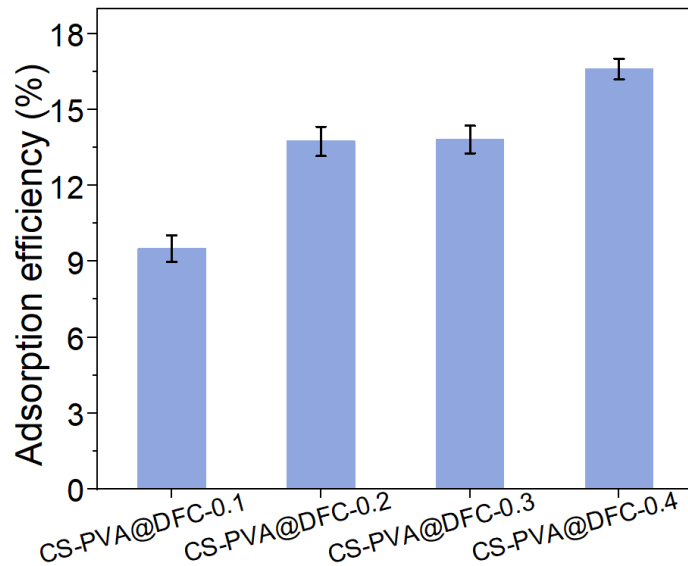


图 2-17 不同 DF 质量的 CS-PVA@DFC 水凝胶对 MO 染料的吸附效率

Fig. 2-17 Adsorption efficiency of CS-PVA@DFC hydrogels with different DF mass on MO dye.

为了探究不同 DF 质量对复合水凝胶的水蒸发和染料吸附性能影响,选取了四种 DF 质量比例的材料对染料废水进行水蒸发和染料吸附实验,由图 2-16 (a) 可知,CS-PVA@DFC-0.1 水凝胶在一个太阳光照射 1 h 后的水质量损失为  $1.66 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ,与 CS-PVA@DFC-0.1 水凝胶相比,CS-PVA@DFC-0.2 水凝胶的水质量损失增加到  $1.90 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ,CS-PVA@DFC-0.3 和 CS-PVA@DFC-0.4 水凝胶的水质量损失分别降至  $1.86$  和  $1.75 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。如图 2-16 (b) 所示,CS-PVA@DFC-0.1、CS-PVA@DFC-0.2、CS-PVA@DFC-0.3 和 CS-PVA@DFC-0.4 水凝胶的蒸发速率分别为  $1.66$ 、 $1.90$ 、 $1.86$  和  $1.75 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。随着 DF 质量的增加,孔隙率降低和密度增加使供水能力变差,可以推测,CS-PVA@DFC-0.2 水凝胶在 DF 质量和孔隙率之间取得了良好的平衡,从而获得了

最佳的蒸发速率和染料吸附能力（图 2-17）。因此，后续采用 CS-PVA@DFC-0.2 水凝胶作为优化水凝胶高度的最优比例。

### 2.3.7.2 高度对水凝胶水蒸发和染料吸附性能的影响

如图 2-18 (a) 所示，水凝胶高度为 2、4、6 和 8 mm 的水质量损失分别为 1.68、1.90、2.06 和 2.18  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。相应地，由图 2-18 (b) 可知，高度为 2、4、6 和 8 mm 的水凝胶的蒸发速率分别为 1.68、1.90、2.06 和 2.18  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。同样，随着水凝胶高度从 2 mm 增加到 8 mm，MO 染料的吸附百分比也增加（图 2-19）。在本研究中，由于石英方舟的尺寸确定，进一步增加水凝胶高度是困难的；因此，在后续工作中，使用水凝胶高度为 8 mm 的 CS-PVA@DFC 水凝胶来优化磷酸活化浓度。

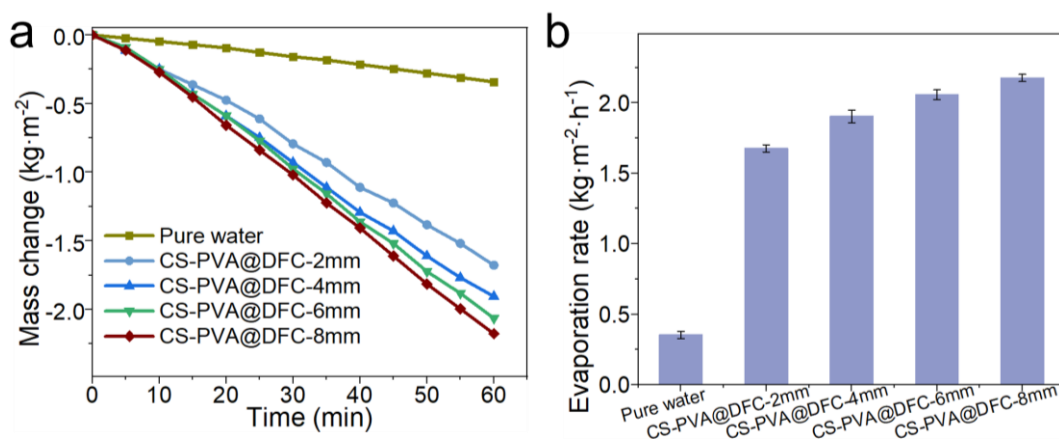


图 2-18 不同高度的 CS-PVA@DFC 水凝胶水蒸发性能: (a) 水质量损失随时间变化曲线; (b) 蒸发速率

Fig. 2-18 Evaporation performance of CS-PVA@DFC hydrogel with different heights: (a) water mass loss curve with time; (b) evaporation rate.

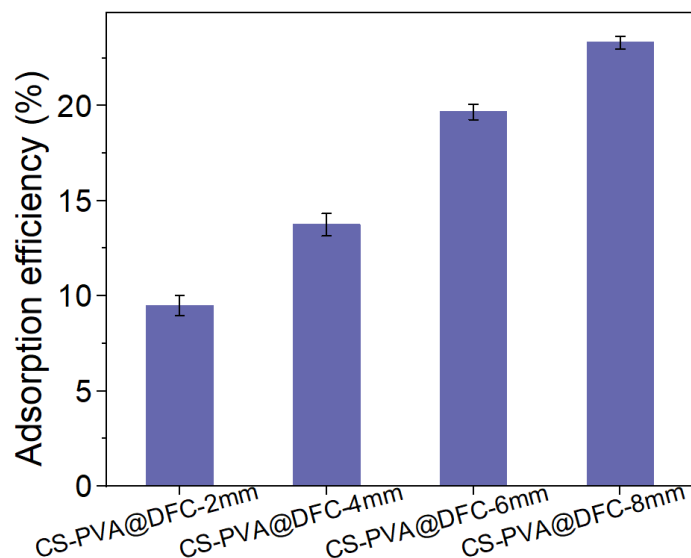


图 2-19 不同高度的 CS-PVA@DFC 水凝胶对 MO 染料的吸附效率

Fig. 2-19 Adsorption efficiency of MO dye on CS-PVA@DFC hydrogels with different heights.

### 2.3.7.3 活化浓度对水蒸发和染料吸附性能的影响

基于之前优化的 DF 质量和水凝胶高度，用不同浓度的磷酸处理 DF 纤维，然后碳化，以增强染料的吸附能力。如图 2-20 所示，磷酸浓度会影响 DFC 气凝胶的尺寸，DFC

气凝胶在 5% 和 10% 浓度下保持其原始尺寸，但在 15% 浓度下尺寸略有减小，在 20% 浓度下尺寸显著减小，因为较高的磷酸浓度会引起碳酸化收缩，DFC 气凝胶的收缩必然会影响 CS-PVA@DFC 复合水凝胶的性能。

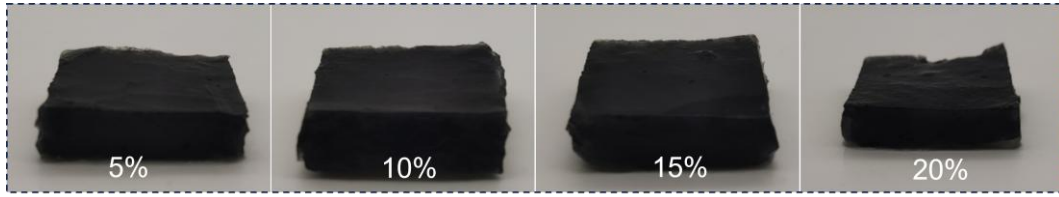


图 2-20 不同磷酸浓度处理后的 CS-PVA@DFC 水凝胶的光学图片

Fig. 2-20 Optical images of CS-PVA@DFC hydrogels treated with different phosphoric acid concentrations.

如图 2-21 (a) 所示，CS-PVA@DFC-5 水凝胶在一个太阳光照射 1 h 后水质量损失为  $2.27 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ ，而 CS-PVA@DFC-10 水凝胶的水质量损失增加至  $2.35 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。CS-PVA@DFC-15 和 CS-PVA@DFC-20 水凝胶的水质量损失分别为 2.22 和  $2.24 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。这四种水凝胶的蒸发速率分别为 2.27、2.35、2.22 和  $2.24 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (2-21 (b))。CS-PVA@DFC-10 水凝胶具有较高的太阳光吸附性和吸水性，具有较好的蒸发性能。与活化率对蒸发速率的低影响相比，活化率对染料吸附有显著影响。

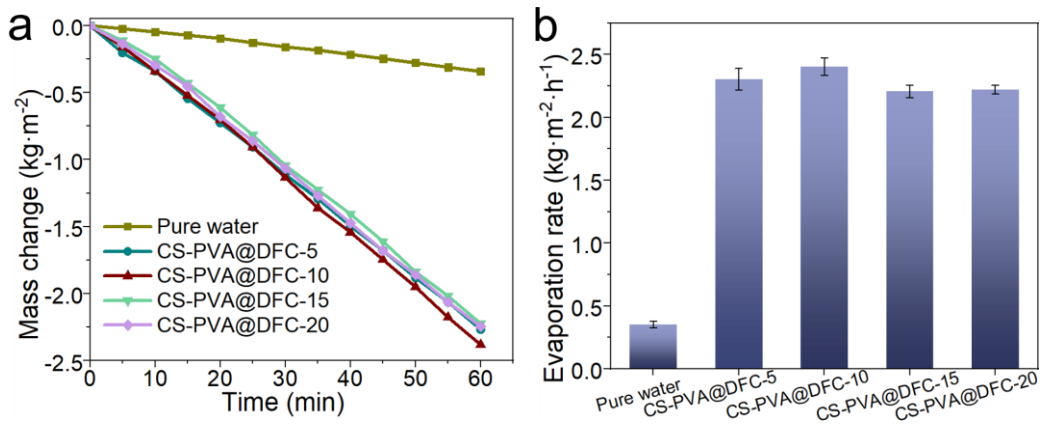


图 2-21 不同活化浓度的 CS-PVA@DFC 水凝胶水蒸发性能: (a) 水质量损失随时间变化曲线; (b) 蒸发速率

Fig. 2-21 Evaporation performance of CS-PVA@DFC hydrogel with different activation concentrations: (a) water mass loss curve with time; (b) evaporation rate.

如图 2-22 所示，CS-PVA@DFC-5 水凝胶的染料吸附效率为 24.18%，CS-PVA@DFC-10 水凝胶的染料吸附率显著提高至 28.10%，高于未活化磷酸的 CS-PVA@DFC 水凝胶的 13.77%。磷酸活化后，纤维表面形成并扩散了许多孔隙，这为染料分子吸附提供了更多位点<sup>[107]</sup>。然而，CS-PVA@DFC-15 和 CS-PVA@DFC-20 水凝胶的染料吸附率分别下降到 27.27% 和 24.85%。较高的磷酸浓度使气凝胶收缩，特别是在 20% 浓度下，导致吸水率降低，染料吸附能力变差。因此，后续选择 10% 的磷酸浓度处理的 CS-PVA@DFC 复合水凝胶，用来判断其对不同染料的水蒸发和吸附性能。

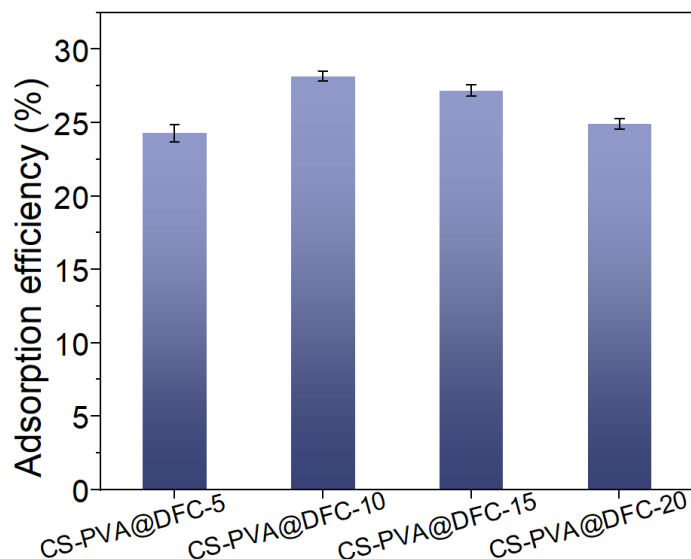


图 2-22 不同活化浓度的 CS-PVA@DFC 水凝胶对 MO 染料的吸附效率

Fig. 2-22 Adsorption efficiency of CS-PVA@DFC hydrogel with different activation concentrations on MO dye.

#### 2.3.7.4 CS-PVA@DFC 水凝胶对不同染料溶液的水蒸发和染料吸附性能的影响

通过前期选用的最优水凝胶长时间对染料的水蒸发及吸附性能测试其长期稳定性,进一步研究了 CS-PVA@DFC 水凝胶同时产生清洁水和染料吸附的性能。如图 2-23 所示, CS-PVA@DFC 水凝胶保持了较高的蒸发速率,对 MO、RhB 和 MB 等各种染料溶液的蒸发速率超过  $2.24 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

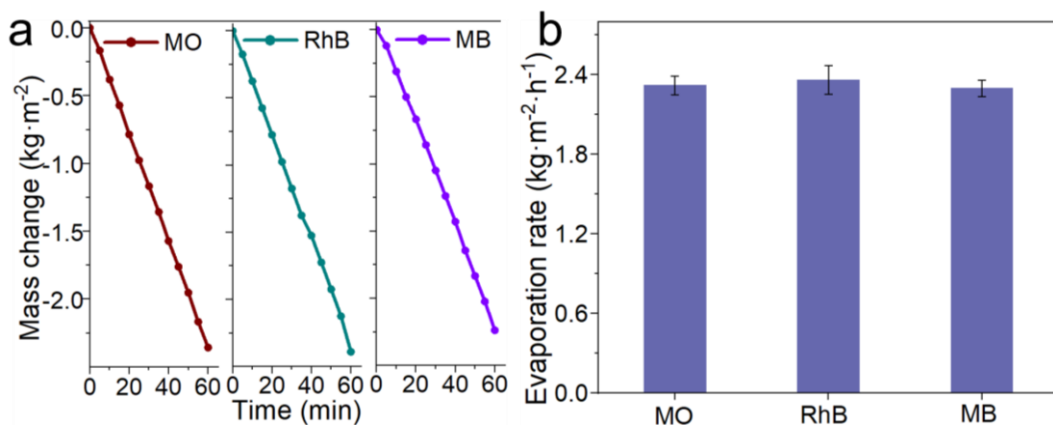


图 2-23 不同染料溶液的水蒸发性能: (a) 水质量损失随时间变化曲线; (b) 蒸发速率

Fig. 2-23 Water evaporation performance of different dye solutions: (a) water mass loss curve with time; (b) evaporation rate.

由图 2-24 (a) 可知, MO、RhB 和 MB 染料溶液的吸附效率分别为 28.1%、1.45% 和 0.4%。这一发现是染料分子电负性不同的结果,导致材料对不同染料的吸附能力不同<sup>[108]</sup>。先前的研究表明,CS 中带正电荷的-NH<sub>2</sub> 基团对 MO 等阴离子染料具有很强的吸附能力,但对 MB 等阳离子染料的吸附能力不足<sup>[109, 110]</sup>。此外,如图 2-24 (b) 所示,在 1 h 内,CS-PVA@DFC 水凝胶对 MO 染料溶液的吸附率为 28.1%。在相同条件下,CS-PVA 水凝胶的吸附效率为 15.0%。结果表明:DFC 气凝胶和 CS-PVA 水凝胶具有协同吸附能力;DFC 气凝胶和 CS-PVA 水凝胶的吸附能力相似,而 CS-PVA 水凝胶稍好一

些。

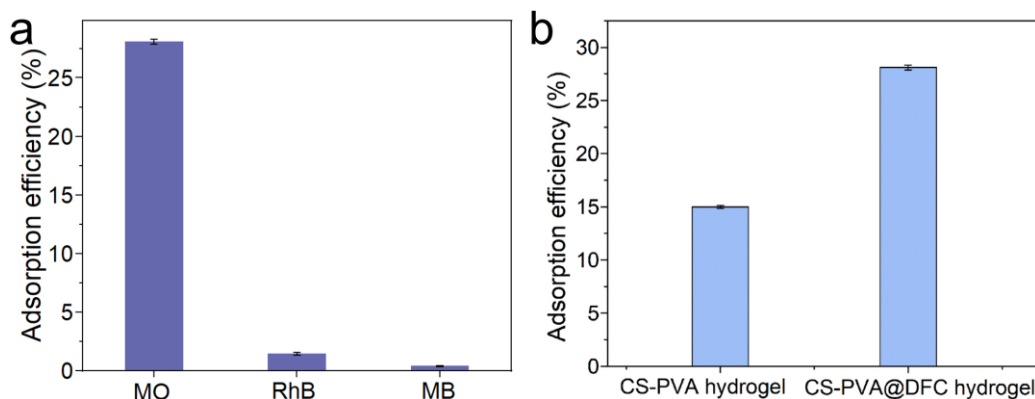


图 2-24 水凝胶对染料溶液的吸附能力: (a) CS-PVA@DFC 水凝胶对不同染料的吸附效率; (b) CS-PVA 水凝胶和 CS-PVA@DFC 水凝胶对 MO 染料的吸附效率

Fig. 2-24 The adsorption capacity of hydrogel to dye solution: (a) the adsorption efficiency of CS-PVA@DFC hydrogel to different dyes; (b) adsorption efficiency of CS-PVA hydrogel and CS-PVA@DFC hydrogel for MO dye.

在实际应用中,蒸发介质一般不是静态的,而是动态的。因此,随后进行了动态测试。如图 2-25 所示,与静态结果相比,CS-PVA@DFC 水凝胶在动态状态下的蒸发速率变化微乎其微,而染料吸附效率从 28.10%显著提高到 42.11%,表明 CS-PVA@DFC 复合水凝胶在动态状态下能够同时实现产生清洁水和增强染料吸附能力。

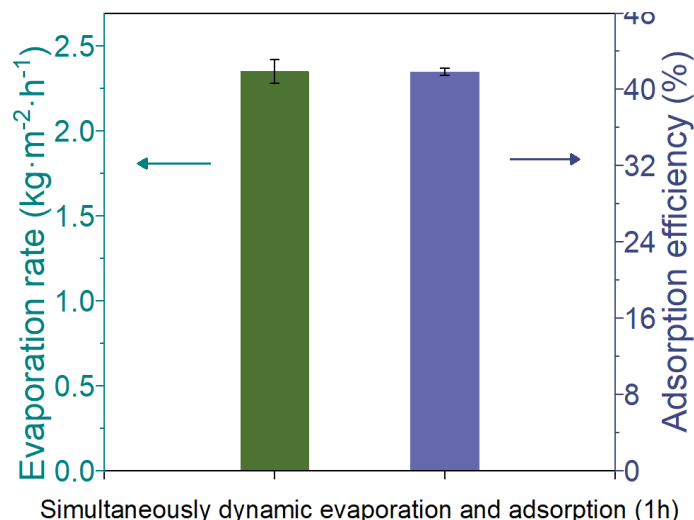


图 2-25 CS-PVA@DFC 水凝胶在动态下 1 h 同时水蒸发速率和 MO 染料吸附效率

Fig. 2-25 CS-PVA@DFC hydrogel under dynamic 1 h simultaneous water evaporation rate and MO dye adsorption efficiency.

此外,在室内测试了 CS-PVA@DFC 水凝胶的长期稳定性。从图 2-26 (a) 可以看出,CS-PVA@DFC 水凝胶在静态和动态状态下处理 MO 染料溶液 5 h 的蒸发速率大于  $2.34 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,保持在一个稳定的状态。同时,由 2-26 (b) 可知,静态状态下,CS-PVA@DFC 水凝胶的吸附效率为 56.86%,相比,动态状态下,CS-PVA@DFC 水凝胶对 MO 染料溶液的处理在 5 h 内实现了更高的染料吸附效率,达到了 70.39%,表明 CS-PVA@DFC 水凝胶在产生清洁水方面具有突出的性能,具有蒸发稳定性,同时对染料废水具有良好的染料吸附能力。

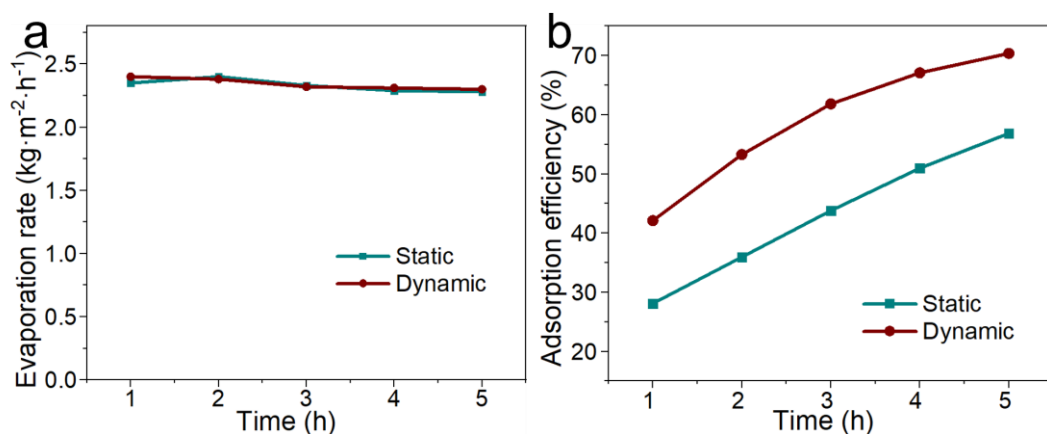


图 2-26 CS-PVA@DFC 水凝胶在 5 h 内对 MO 染料的蒸发速率和吸附效率: (a) 蒸发速率; (b) 吸附效率  
Fig. 2-26 The evaporation rate and adsorption efficiency of CS-PVA@DFC hydrogel for MO dye within 5 h: (a) evaporation rate; (b) adsorption efficiency.

此外, 还对蒸发水的质量进行了测试, 并与世界卫生组织 (WHO) 的标准进行了比较。在 MO 染料溶液中加入  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  等重金属离子, 以更好地模拟实际染料废水。如图 2-27 所示, 蒸发后蒸发水中的离子浓度低于 WHO 标准, 证明 CS-PVA@DFC 复合水凝胶可以从含有染料和重金属离子的废水中生产出高质量的清洁水。

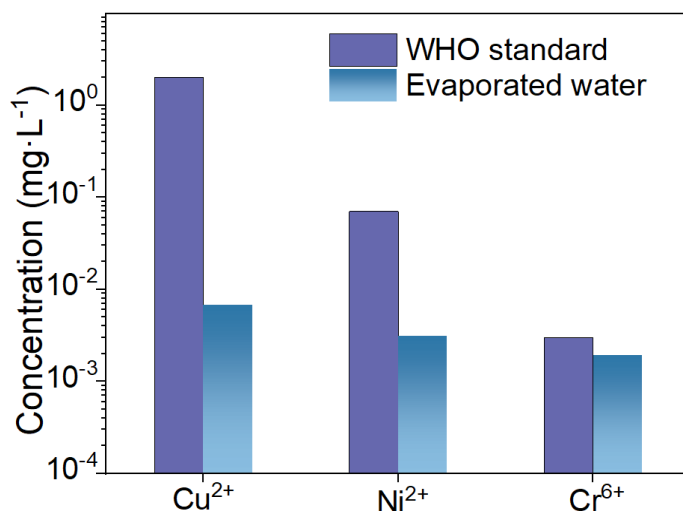


图 2-27 蒸发水中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  浓度与 WHO 标准的比较  
Fig. 2-27 Comparison of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  concentrations in evaporated water with WHO standard.

### 2.3.8 户外性能分析

为了进一步评估 CS-PVA@DFC 复合水凝胶同时产生清洁水和染料吸附的长期性能, 进行了 24 h 的户外测试, 自制蒸发系统的示意图如图 2-28 (a) 所示。CS-PVA@DFC 复合水凝胶的蒸发性能如图 2-28 (b) 所示, 可以看出, 蒸发速率从早上 6:00 到下午 1:00 先增加, 然后从下午 1:00 到下午 6:00 减少, 下午 1:00, 由于实时温度高达  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ , CS-PVA@DFC 复合水凝胶的蒸发速率高达  $4.17\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , 证明了 CS-PVA@DFC 水凝胶在苛刻应用中的卓越蒸发性能。图 2-28 (c) 显示了 CS-PVA@DFC 复合水凝胶对 MO 染料 ( $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 24 h 的吸附能力, 可以看出, 染料浓度随时间下降, 此外, 染料浓度在前 6 h 内迅速下降, 然后缓慢下降, 这是因为, 一方面, 水凝胶后期的吸附能力不足;

另一方面，后期染料浓度较低，导致溶液与水凝胶内部的染料浓度差异较小，导致染料分子扩散到水凝胶中的能力较弱。翌日早上 6:00 的染料吸附效率为 89.68%，表明 CS-PVA@DFC 复合水凝胶具有全天候令人满意的染料吸附能力。

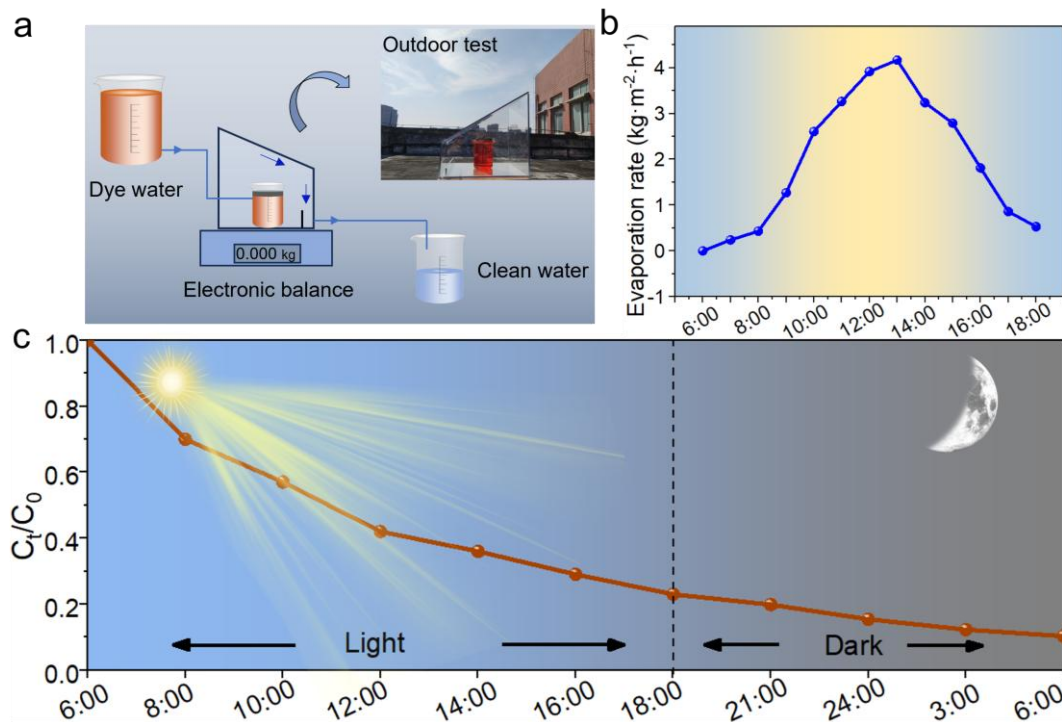


图 2-28 CS-PVA@DFC 水凝胶的户外性能: (a) 自制蒸发系统示意图; (b) 蒸发速率; (c) 吸附效率  
Fig. 2-28 Outdoor test of CS-PVA@DFC hydrogel: (a) schematic diagram of the homemade evaporation system; (b) evaporation rate; (c) adsorption efficiency.

### 2.3.9 水蒸发协同吸附机理分析

如图 2-29 所示，CS-PVA@DFC 复合水凝胶的光热机制与碳基材料相似，主要是通过分子的热振动，对于  $\pi$  和  $\pi^*$  轨道之间的低能级差异，可以吸收宽光谱的太阳辐射能量以激发电子跃迁，吸收的能量随后通过电子弛豫回到其基态，最后以热量的形式释放出来。首先，CS-PVA@DFC 复合水凝胶由于碳材料的全光谱吸收能力和入射光在水凝胶高多孔结构内的反射/散射，表现出高达 99.56% 的高光吸收能力。CS-PVA 水凝胶经过改性后，所形成的具有高度多孔结构和 CS-PVA 亲水网络结构通过强大的毛细管效应具有优异的补水性<sup>[111]</sup>。高光吸收能力和供水协同作用，使 CS-PVA@DFC 复合水凝胶具有优良的蒸发性能。其次，CS-PVA@DFC 复合水凝胶具有高度多孔的结构和优异的水润湿性，使染料废水易于进入水凝胶内部；同时，高度多孔结构为染料分子迁移提供了更多的通道，形成了纳米级的孔隙，为改善染料分子的静电吸附提供了更多的位点，增强了 CS-PVA@DFC 复合水凝胶的染料吸附能力。此外，CS-PVA@DFC 水凝胶内各种反应性基团的存在使更多的染料分子被吸引并锚定在水凝胶上<sup>[112]</sup>。太阳水蒸发过程中存在的温度差会导致材料在固-液界面处的染料浓度梯度，也可能刺激更多的活性位点，从而促进太阳光照射下染料的吸附能力<sup>[113]</sup>。最后，CS-PVA@DFC 复合水凝胶具有优异的力学性能和弹性回复能力，有利于长期实际使用中的尺寸稳定性。

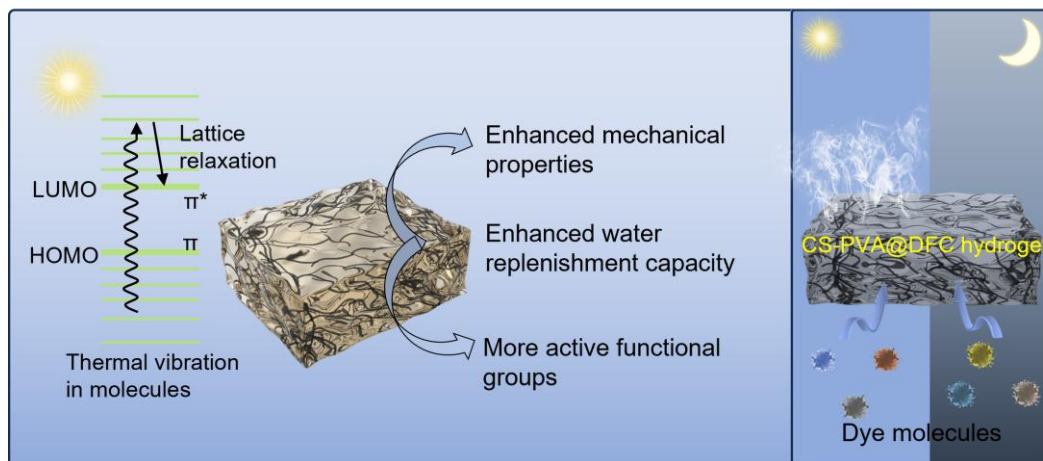


图 2-29 CS-PVA@DFC 复合水凝胶的水蒸发及吸附机理图

Fig. 2-29 Water evaporation and adsorption mechanism of CS-PVA@DFC composite hydrogel.

## 2.4 本章小结

本章中，通过天然 DF 的碳化、磷酸活化和 CS-PVA 水凝胶的改性，成功开发了一种基于生物质的 CS-PVA@DFC 复合水凝胶。CS-PVA 水凝胶改性后，CS-PVA@DFC 复合水凝胶在压缩应力和弹性回复方面具有增强的力学性能，证明了通过改性水凝胶改善气凝胶力学性能的可行性。此外，水凝胶改性提高了供水能力有利于太阳能界面水蒸发。对 CS-PVA@DFC 复合水凝胶进行了性能表征，并对其进行了同时水蒸发和染料吸附性能的研究。具体研究结果如下：

(1) 通过天然 DF 的碳化、磷酸活化和 CS-PVA 水凝胶的改性，CS-PVA@DFC 水凝胶具有 99.56% 的太阳光吸收率，并具有较高的孔隙率，此外，水凝胶改性提高了供水能力，促进蒸发性能，DFC 气凝胶的 WCA 为  $91.8^\circ$ ，而 CS-PVA@DFC 水凝胶降低到  $32.2^\circ$ ，因此，有助于提高 CS-PVA@DFC 复合水凝胶在太阳能水蒸发和染料吸附性能。

(2) 研究了 CS-PVA@DFC 复合水凝胶的力学性能，CS-PVA 水凝胶的改性使 CS-PVA@DFC 复合水凝胶具有 190.07 kPa 的增强压缩应力，而 DFC 气凝胶为 2.50 kPa，CS-PVA@DFC 复合水凝胶是 DFC 气凝胶的 76.03 倍，CS-PVA@DFC 复合水凝胶在实际长期应用中增强了力学性能和材料弹性回复性。

(3) 研究了不同 DF 质量、水凝胶高度、活化比例等参数对 CS-PVA@DFC 复合水凝胶的水蒸发及染料吸附性能的影响。获得了最优比例 CS-PVA@DFC 复合水凝胶，进一步探究 CS-PVA@DFC 复合水凝胶对 MO、RhB、MB 染料的水蒸发及染料吸附性能。

(4) 对 MO 染料进行 5 h 的水蒸发及染料吸附性能测试，结果表明：CS-PVA@DFC 水凝胶具备稳定的高蒸发速率 ( $2.34 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )，同时对染料的吸附效率为 70.39%。

(5) 阐明了 CS-PVA@DFC 复合水凝胶的太阳能水蒸发协同吸附机理。DFC 气凝胶的高吸光性、CS-PVA 水凝胶的连续供水性、以及更多的  $\text{-NH}_2$  和  $\text{-OH}$  等活性官能团用于增强染料吸附使 CS-PVA@DFC 复合水凝胶具有出色的太阳能水蒸发性能和染料吸附性能。

## 第3章 羽绒改性二氧化钛/羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和水净化性能

### 3.1 引言

在第二章中,首先对 DF 进行碳化处理以及活化工艺获得 DFC,随后,利用 CS-PVA 水凝胶对 DFC 气凝胶进行改性,在二者相互作用下,成功制备出了 CS-PVA@DFC 复合水凝胶。基于所制备的 CS-PVA@DFC 复合水凝胶,构建了界面蒸发协同吸附水凝胶蒸发器。该蒸发器的吸附机制主要为物理吸附,即通过分子间作用力等物理方式,将染料废水中的污染物富集在 CS-PVA@DFC 复合水凝胶内部。虽然这种方式有效地解决了染料废水中有害物质的去除问题,一定程度上净化了废水,但是从本质上来说,污染物仅仅是被转移和富集,并没有真正被分解。这种局限性使得该水凝胶蒸发器在实际应用中面临着进一步拓展的瓶颈,限制了其在更广泛领域的深入使用。与物理吸附方式相比,化学降解方法展现出了独特的优势。尤其是光催化降解技术,在废水处理领域受到了广泛关注。光催化降解能够在光的作用下,利用催化剂产生的活性物种,将污染物分子分解为无害的小分子物质,从根本上实现对污染物的去除。在一些研究中,将太阳能水蒸发技术和光催化有机物降解技术相结合,不仅能够有效利用太阳能进行水蒸发,缓解水资源短缺问题,还能通过光催化降解去除水中的有机污染物,实现对水资源的净化和再生,这种技术的结合为解决当前面临的水资源问题提供了新的思路和方法,具有广阔的应用前景和研究价值。

TiO<sub>2</sub> 因其无毒、高稳定性、耐轻腐蚀和抗菌等优越性能而受到深入研究。然而,较窄的光响应范围和快速的光生电子-空穴复合速率导致 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率较低。为了解决这个问题,研究人员通过金属离子掺杂、非金属元素掺杂或共掺杂方法提高了 TiO<sub>2</sub> 材料的可见光吸收能力,有效地改善了 TiO<sub>2</sub> 的性能并拓宽了其应用范围<sup>[114, 115]</sup>。然而,这些 TiO<sub>2</sub> 改性工艺使用化学药品作为掺杂剂和复杂的制备工艺,这引起了环境和可持续性问题,以及化学品可能造成二次污染。DF 纤维的基本结构是由多个氨基酸结合形成的一级结构多肽链和由多肽链中的氢键和二硫键(-S-S-)引起的二级结构  $\alpha$ -螺旋。在 DF 纤维中存在 C、N、S 和 P 等微量元素<sup>[116]</sup>。因此,用生物质 DF 掺杂 TiO<sub>2</sub> 不仅可以再利用废弃 DF 纤维,还可以在新领域开发 DF 纤维的应用。

因此,本章在第二章的研究基础上,首先制备可见光催化剂,将 DF 与 TiO<sub>2</sub> 结合,实现了 C、N、S 元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 的制备,并赋予 DF-TiO<sub>2</sub> 可见光光催化降解能力。然后制备出 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶,构建界面蒸发协同光催化水凝胶蒸发器,并探究其水蒸发和光催化有机物降解性能。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验原料与试剂

本章中使用的主要实验原料与试剂见表 3-1。

**表 3-1 实验原料与试剂**  
**Table 3-1 Experimental materials and reagents.**

| 名称       | 规格       | 生产厂家         |
|----------|----------|--------------|
| 羽绒       | ——       | 东隆家纺股份有限公司   |
| 壳聚糖      | 脱乙酰度>90% | 阿达玛斯试剂有限公司   |
| 聚乙烯醇     | 分析纯      | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 冰醋酸      | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 戊二醛      | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 磷酸       | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 去离子水     | ——       | 实验室自制        |
| 钛酸四丁酯    | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 无水乙醇     | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 异丙醇      | 分析纯      | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 对苯醌      | 分析纯      | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 乙二醇四乙酸二钠 | 分析纯      | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 无水氯化钙    | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 四环素      | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 罗丹明 B    | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 亚甲基蓝     | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |
| 甲基橙      | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司      |

### 3.2.2 DF-TiO<sub>2</sub> 光催化剂制备

首先配制溶液 A: 量取 18 mL 的钛酸四丁酯溶液和 24 mL 的无水乙醇溶液加入到烧杯中, 搅拌 0.5 h, 然后配制溶液 B: 量取 12 mL 的无水乙醇溶液、10 mL 的冰乙酸溶液、6 mL 的去离子水, 分别加入到烧杯中搅拌 0.5 h。随后, 向 A 和 B 的混合溶液中加入一定量的 DF, 并在形成溶胶-凝胶后转移到反应器中。反应一定温度和时间后, 产物用去离子水洗涤数次, 然后在烘箱中干燥, 最后得到 DF-TiO<sub>2</sub>。

### 3.2.3 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶制备

将经磷酸处理的干燥 DF 置于管式炉中, 以 5 °C/min 的速率加热至 240 °C 保持 1 h。然后将温度升高到 280 °C 保持 1 h, 冷却后制备得到 DFC。将 CS 加入乙酸溶液中, 在室温下搅拌 90 min, 得到 2% 的 CS 溶液。然后制备 2.5% PVA 水溶液。将一定量的 DFC、DF-TiO<sub>2</sub> 和戊二醛溶液加入上述 CS 和 PVA 混合溶液中, 搅拌一定时间。然后将混合溶液在 -20 °C 下冷冻 10 h, 然后在室温下解冻。冻融循环重复 3 次。最后, 经过 3 次冻融循环后获得 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶。

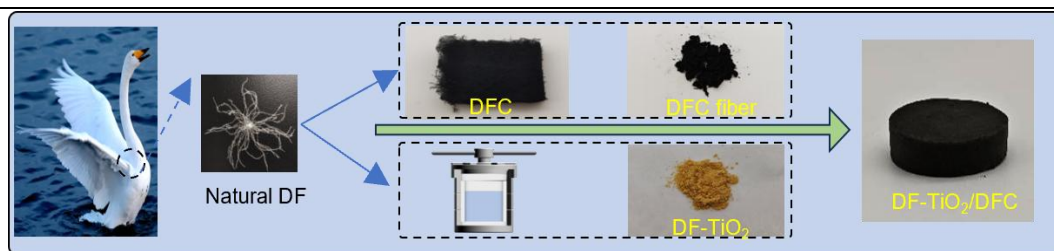


图 3-1 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶的制备工艺路线  
Fig. 3-1 Preparation process of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC composite hydrogel.

### 3.2.4 测试及表征

#### 3.2.4.1 SEM 分析

将样品贴在导电胶上，喷金处理后置于电镜台，使用 SEM（Regulus 8100，日本日立有限公司）在电压为 5 kV 下进行拍摄，观察样品在不同倍数下的微观形貌。

#### 3.2.4.2 EDS 分析

按照 2.2.4.2 的方法进行测试。

#### 3.2.4.3 透射电镜（TEM）

首先将 DF-TiO<sub>2</sub> 分别加入去离子水中进行超声分散，再吸取样品滴加在超薄铜网上，等待室温下自然干燥后，最后使用 TEM（JEM-2100Plus，日本 JEOL 公司）对 DF-TiO<sub>2</sub> 进行形貌表征。

#### 3.2.4.4 XRD 分析

按照 2.2.4.4 的方法进行测试。

#### 3.2.4.5 FTIR 分析

按照 2.2.4.5 的方法进行测试。

#### 3.2.4.6 XPS 分析

按照 2.2.4.6 的方法进行测试。

#### 3.2.4.7 接触角测量仪

按照 2.2.4.7 的方法进行测试。

#### 3.2.4.8 力学性能测试

按照 2.2.4.8 的方法进行测试。

#### 3.2.4.9 PL 光谱

使用 PL（FLS980，英国 Edinburgh 公司）分析光催化材料的电子跃迁性能，激发光源为氙灯，设置激发波长为  $\lambda_{ex}=468\text{nm}$ ，开始测试光催化材料在此激发波长下的光致发光光谱。

#### 3.2.4.10 顺磁共振波谱仪（ESR）

使用 ESR（EMXnano，德国 Bruker 公司）测试光催化反应过程中光催化材料的主要活性物种光生空穴、羟基和超氧自由基的 ESR 信号，可用来分析判断光催化机理。

#### 3.2.4.11 水蒸发和光催化性能测试

##### （一）DF-TiO<sub>2</sub> 的光催化性能测试

以 MO 作为目标污染物测试 DF-TiO<sub>2</sub> 的光催化降解性能，向 50 mL 的 MO 溶液(20

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )中加入 100 mg 光催化剂, 首先在黑暗条件下搅拌 60 min 达到吸附-解吸平衡, 然后在一个太阳光功率密度下照射, 光催化过程中, 每隔一段时间取出染料溶液进行离心, 对上层清液用紫外可见分光光度计测试染料溶液的浓度变化。

### (二) DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶的水蒸发及光催化性能测试

在太阳能水蒸发和光催化降解过程中, 自制系统包括一个模拟可见光源、一个红外辐射计和一个在镂空聚苯乙烯泡沫的支撑材料。先使材料在黑暗条件下达到吸附-解吸平衡, 然后在一个太阳光功率密度照射下, 开始进行太阳能水蒸发和光催化降解实验。将装有 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶以及目标污染物 ( $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MO、MB、RhB 和 TC) 的烧杯放在搅拌器上, 以一定的速度搅拌溶液, 以模拟实际应用中动态的海水或污染水。在测试期间, 温度为  $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 湿度为  $45 \pm 5\%$ 。使用紫外-可见分光光度计测定染料溶液的浓度。光催化降解效率的计算方法按照 2.2.4.10 中的公式计算。

#### 3.2.4.12 吸光性能测试

按照 2.2.4.11 的方法进行测试。

#### 3.2.4.13 光电性能测试

将光催化剂涂覆在透明导电基底上制成工作电极; 将工作电极、对电极和参比电极组装到光催化反应器中, 向反应器中加入电解质溶液, 使用氙灯照射工作电极, 随后依次开灯 20 s, 关灯 20 s, 进行多次开/关灯循环, 观察光电流-时间曲线的变化。

#### 3.2.4.14 自由基捕获实验

同光催化降解实验过程一样, 但是在光催化性能测试之前, 分别加入 1 mL 异丙醇 (IPA), 1 mL  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的对苯醌 (BQ) 和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 到光催化反应中, 通过与未加入捕获剂的空白对照组的催化剂样品降解效率进行对比, 分析光催化反应中所起作用的主要活性自由基, 探究光催化反应机理。

#### 3.2.4.15 循环性能测试

为了评估材料的循环性能, 以 MO ( $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 作为目标污染物测试 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶的水蒸发及光催化降解性能。第一次进行水蒸发及光催化降解目标污染物实验之后, 将 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶用 4% 的氯化钙溶液解吸, 并用去离子水清洗, 然后进行循环使用。

#### 3.2.4.16 户外测试

为了评估材料的户外使用性能, 将 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶同时进行清洁水生产和光催化降解实验, 首先将 MO ( $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 溶液在黑暗条件下放置 60 min, 以达到吸附-解吸平衡。然后将溶液转移到户外。户外测试于上午 8:00 开始, 每小时记录一次数据。当天, 环境温度在  $27\text{--}37\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间, 湿度在 40-60% 之间。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 微观形貌及元素分析

图 3-2 为 DFC、CS-PVA、DF-TiO<sub>2</sub>/DFC、DF-TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图和 TEM 图。从图 3-2 (a) 中可以看出, DFC 短纤维的直径不均匀, 测量得到纤维长度为  $3.48 \pm 1.15\text{ }\mu\text{m}$ 。图

3-2 (b) 为 CS-PVA 水凝胶的形貌图, 纯水凝胶呈蜂窝管状结构, 从图 3-3 (c) 可以看出, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的蜂窝状管状结构被散布在水凝胶中的 DFC 短纤维部分破坏。但是 DFC 短纤维成功的分布到水凝胶中。通过实验可以看出 TiO<sub>2</sub> 粉末为白色, 而 DF-TiO<sub>2</sub> 粉末为棕色, 从图 3-2 (e-f) 可知, TEM 图像进一步显示了 DF-TiO<sub>2</sub> 的不规则球形和大小。而在高分辨率 TEM 图像中, 0.366 nm 和 0.247 nm 的晶格间距分别对应于锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 和 (004) 晶面<sup>[117]</sup>。证明了 DF 的掺杂没有改变 TiO<sub>2</sub> 的晶型。

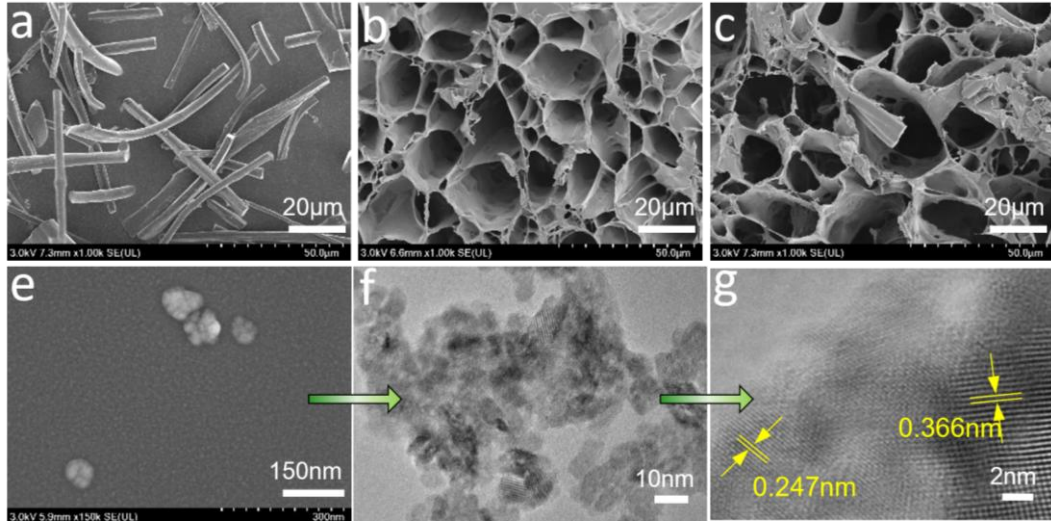


图 3-2 DFC、CS-PVA、DF-TiO<sub>2</sub>/DFC、DF-TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图和 TEM 图: (a) DFC 短纤维的 SEM 图; (b) CS-PVA 水凝胶的 SEM 图; (c) DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的 SEM 图; (d) DF-TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图; (f-g) DF-TiO<sub>2</sub> 高分辨率 TEM 图

**Fig. 3-2** SEM and TEM images of DFC, CS-PVA, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC and DF-TiO<sub>2</sub>: (a) SEM images of DFC short fibers; (b) SEM image of CS-PVA hydrogel; (c) SEM images of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogels; (d) SEM images of DF-TiO<sub>2</sub>; (f-g) high-resolution TEM images of DF-TiO<sub>2</sub>.

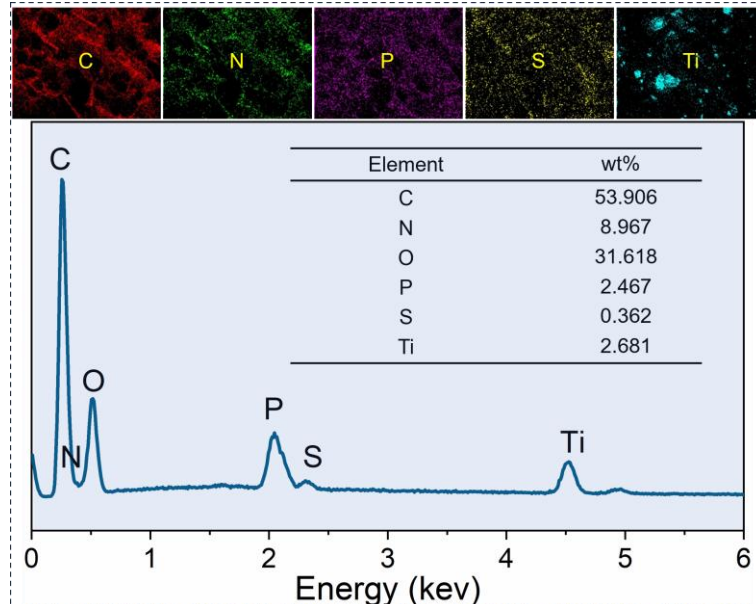


图 3-3 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的 EDS 图

**Fig. 3-3** EDS of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel.

为了进一步观察 DF-TiO<sub>2</sub> 在 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶中的分布, 进行了 EDS 测试。如图 3-3 所示, EDS 映射图像清楚地显示了复合水凝胶中 C、N、P、S 和 Ti 元素的分布, 表明多种非金属的掺杂和 TiO<sub>2</sub> 的形成。此外, 通过 EDS 测试, 复合水凝胶中 C、N、P、

S 和 Ti 元素的原子百分比分别为 53.9、9.0、2.5、0.4 和 2.7wt%，表明 C、N 元素百分比高，P、S 和 Ti 元素百分比低。因此，所得的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶被巧妙地赋予了双功能清洁水生产和光催化净化水功能，其中 DFC 短纤维可以进行太阳能热转换以产生清洁水，而 DF-TiO<sub>2</sub> 可以同时发挥可见光驱动催化剂的作用，用于有机废水净化。

### 3.3.2 力学性能分析

为了研究 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的力学性能。从图 3-4 的压缩应力应变曲线可以看出，与压缩应力为 22.90 kPa 的纯 CS-PVA 水凝胶相比，由于 DFC 短纤维的增强作用，DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的压缩应力增加到 25.77 kPa。如图 3-5 所示，被砝码质量为 100 g 和 200 g 连续压 2 h 后，复合水凝胶仍保持其形状，在实际作中表现出良好的尺寸稳定性。

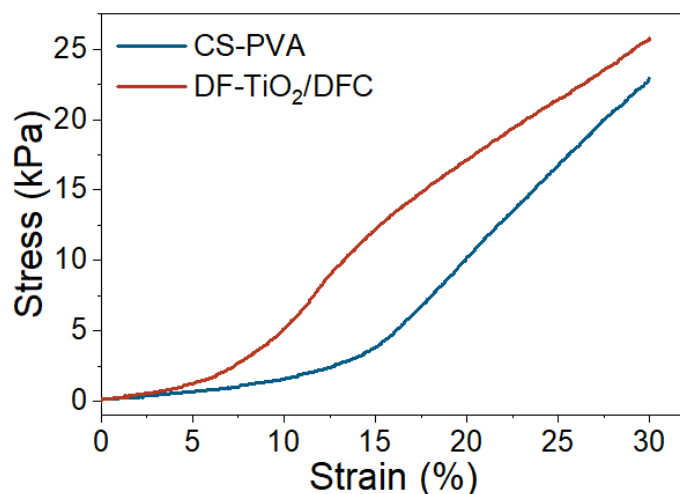


图 3-4 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的力学性能测试图

Fig. 3-4 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel mechanical properties test diagram.



图 3-5 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶分别受 100 g 和 200 g 砝码压力前后的光学图片

Fig. 3-5 Optical images of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogels before and after being subjected to 100 g and 200 g weight pressure, respectively.

### 3.3.3 化学结构分析

在 FTIR 光谱中，如图 3-6 所示，3420 cm<sup>-1</sup> 和 1630cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于 O-H 键的弯曲和伸缩振动<sup>[118]</sup>。450 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是 Ti-O 和 Ti-O-Ti 键的伸缩振动<sup>[119]</sup>，证明了 TiO<sub>2</sub> 的成功制备。与纯 TiO<sub>2</sub> 相比，DF-TiO<sub>2</sub> 在 450cm<sup>-1</sup> 附近形成了 Ti-O-C 键，显示了 C 元素在 TiO<sub>2</sub> 晶格中的取代<sup>[120]</sup>。DF-TiO<sub>2</sub> 中 1120 cm<sup>-1</sup> 附近的峰值表明 Ti-O-S 键的振动<sup>[121]</sup>，这证明了 S 元素掺杂到 TiO<sub>2</sub> 的晶格结构中。2960 cm<sup>-1</sup> 附近的峰值表明 DF-TiO<sub>2</sub> 中存在 N-H，表明 N 元素成功掺杂到 TiO<sub>2</sub> 的晶格结构中<sup>[122]</sup>。而 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 与 CS/PVA 显示出相似的峰，除了峰值的强弱不同，表明了 TiO<sub>2</sub> 与 CS/PVA 发生了分子间的相互作用。

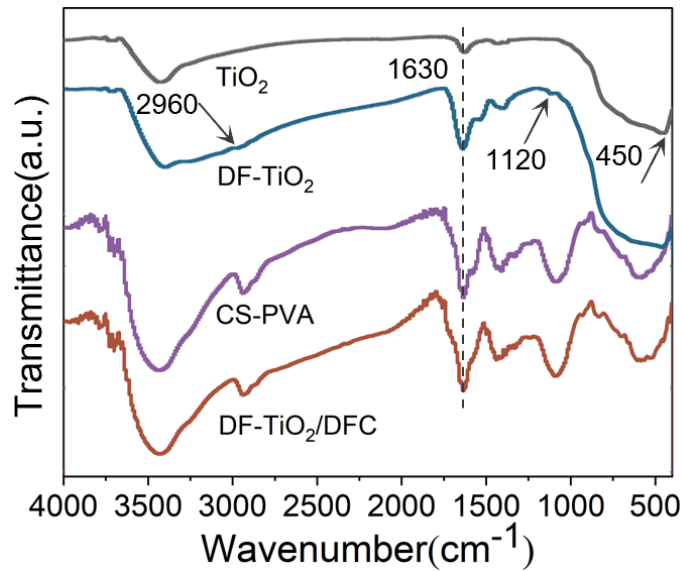


图 3-6 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的 FTIR 光谱  
Fig. 3-6 FTIR spectra of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogels.

在 XRD 光谱中, 如图 3-7 所示, 25.5°、38.1°、48.2°、54.1°、55.2°、62.8°、69.0°、70.4°、75.1°和 82.9°的峰对应于锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215) 和 (303) 晶面<sup>[123, 124]</sup>。DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶不仅具有 CS-PVA 水凝胶的特征峰, 而且具有与 DF-TiO<sub>2</sub> 相似的特征衍射峰, 这说明 DF-TiO<sub>2</sub> 的加入不影响 CS-PVA 水凝胶的晶体结构, 表明 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶的制备成功。

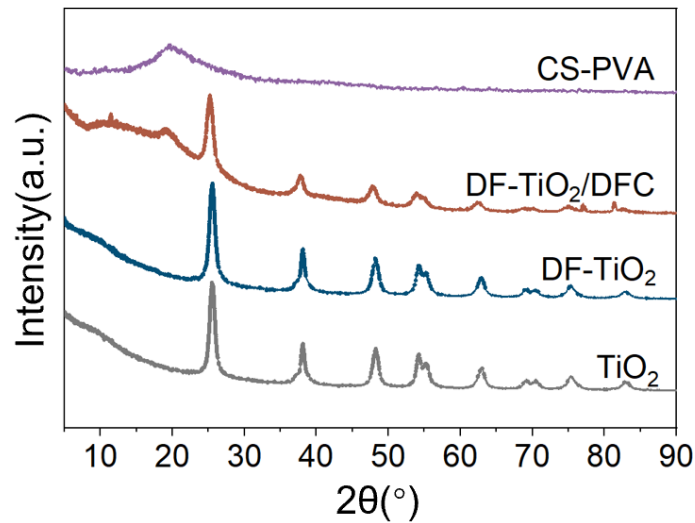


图 3-7 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的 XRD 图  
Fig.3-7 XRD pattern of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel.

如图 3-8 所示, 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, DF-TiO<sub>2</sub> 在 400.08 eV 处的峰值证明 N 元素掺杂到 TiO<sub>2</sub> 的晶格结构中。从图 3-9 可以看出, DF-TiO<sub>2</sub> 在 458.54 和 464.21 eV 处的峰值与 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> 相关<sup>[125]</sup>。此外, DF-TiO<sub>2</sub> 在 472.00 eV 处的峰值是 Ti<sup>4+</sup> 峰<sup>[129]</sup>。DF-TiO<sub>2</sub> 在 458.54、464.21 和 472.00 eV 处的信号与纯 TiO<sub>2</sub> 的信号相似, 表明 DF 的添加不会影响 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构。与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 283.64 eV 的新峰值对应 O-Ti-C<sup>[126]</sup>, 进一步证明了 TiO<sub>2</sub> 晶格中 C 对 O 的取代 (即掺杂的发生)。DF-TiO<sub>2</sub> 的 N 1s 在 399.70 eV 时的结合能对应 O-Ti-N<sup>[127]</sup>, 进一步证明了 TiO<sub>2</sub> 晶格中 N 对 O 的取代。此外, DF-TiO<sub>2</sub> 的 S 2p 中 163.06

和 168.00 eV 的结合能对应 O-Ti-S 和 S-O-Ti<sup>[128, 129]</sup>, 表明 TiO<sub>2</sub> 晶格中 S 对 O 和 S 对 Ti 的取代。因此, 通过添加天然 DF, 实现了 DF 中的 C、N 和 S 元素成功地掺杂到 TiO<sub>2</sub> 中, 从而开发出多掺杂的 DF-TiO<sub>2</sub>。掺杂缩小了 TiO<sub>2</sub> 的带隙并拓宽了对太阳光的响应范围。因此, 所得的 DF-TiO<sub>2</sub> 可用于可见光驱动的有机污染物光催化降解。

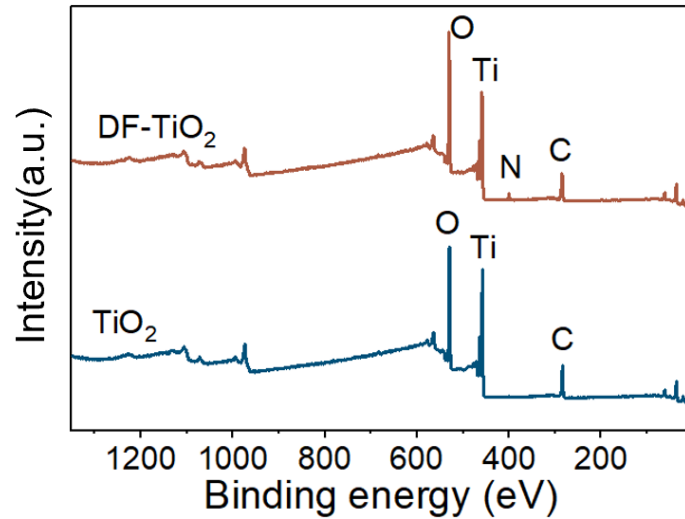


图 3-8 DF-TiO<sub>2</sub> 的 XPS 光谱  
Fig. 3-8 XPS spectra of DF-TiO<sub>2</sub>.

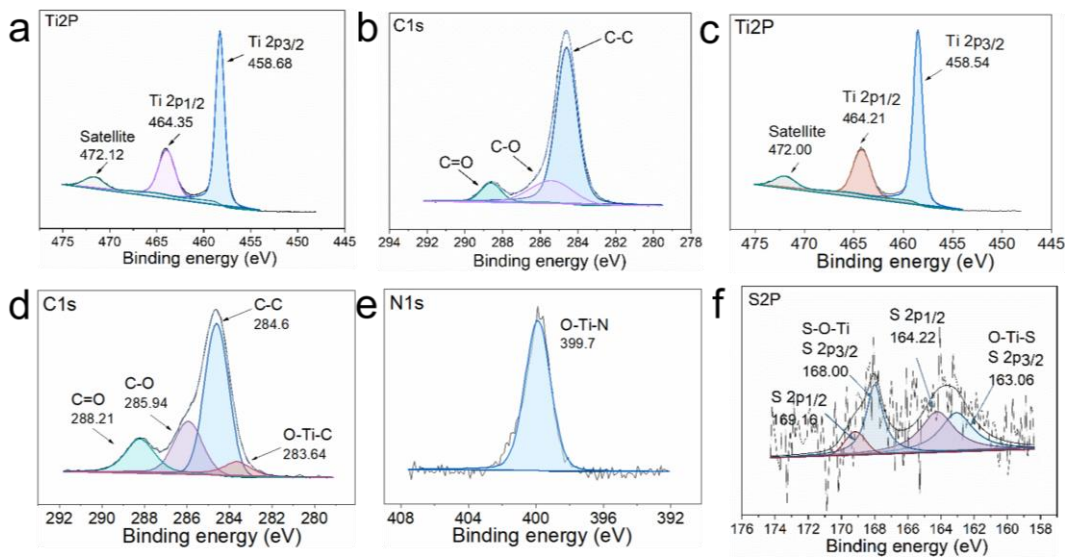


图 3-9 TiO<sub>2</sub> 以及 DF-TiO<sub>2</sub> 的 XPS 拟合光谱: (a) TiO<sub>2</sub> 的 Ti 2p; (b) TiO<sub>2</sub> 的 C 1s; (c) DF-TiO<sub>2</sub> 的 Ti 2p; (d) DF-TiO<sub>2</sub> 的 C 1s; (e) DF-TiO<sub>2</sub> 的 N 1s; (f) DF-TiO<sub>2</sub> 的 S 2p

Fig. 3-9 XPS peak fitting spectra of TiO<sub>2</sub> and DF-TiO<sub>2</sub>: (a) Ti 2p of TiO<sub>2</sub>; (b) C 1s of TiO<sub>2</sub>; (c) Ti 2p of DF-TiO<sub>2</sub>; (d) C 1s of DF-TiO<sub>2</sub>; (e) N 1s of DF-TiO<sub>2</sub>; (f) S 2p of DF-TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.4 吸光性能分析

图 3-10 (a) 显示了 200-800 nm 波长范围内的 P25、TiO<sub>2</sub> 和 DF-TiO<sub>2</sub> 的紫外-可见光谱, 用于分析光催化材料的光吸收能力。可以看出, 在 200-400 nm 的波长范围内, 与纯 TiO<sub>2</sub> 和商用 P25 相比, DF-TiO<sub>2</sub> 表现出更高的光吸收。在 400-800 nm 的波长范围内, TiO<sub>2</sub> 和 P25 在可见光吸收范围内显示出较差的吸收, 而 DF-TiO<sub>2</sub> 的对光的吸收红移到可见光区。如图 3-10 (b) 和 3-10 (c) 所示, 通过 Tauc 分析计算的 TiO<sub>2</sub> 和 DF-TiO<sub>2</sub> 的带隙能量分别为 3.10 eV 和 2.88 eV, 进一步证明天然 DF 对 TiO<sub>2</sub> 的改性。C、N、S

多掺杂的红移可以通过将 O 1s 轨道与 C 1s、N 1s 和 S 2p 轨道混合来缩小 TiO<sub>2</sub> 的带隙<sup>[130, 131]</sup>。此外, 如图 3-10 (d) 所示, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 杂化水凝胶具有 97.45% 的太阳光吸收率。DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的高光吸收有助于改善太阳能水蒸发过程中的蒸发性能。

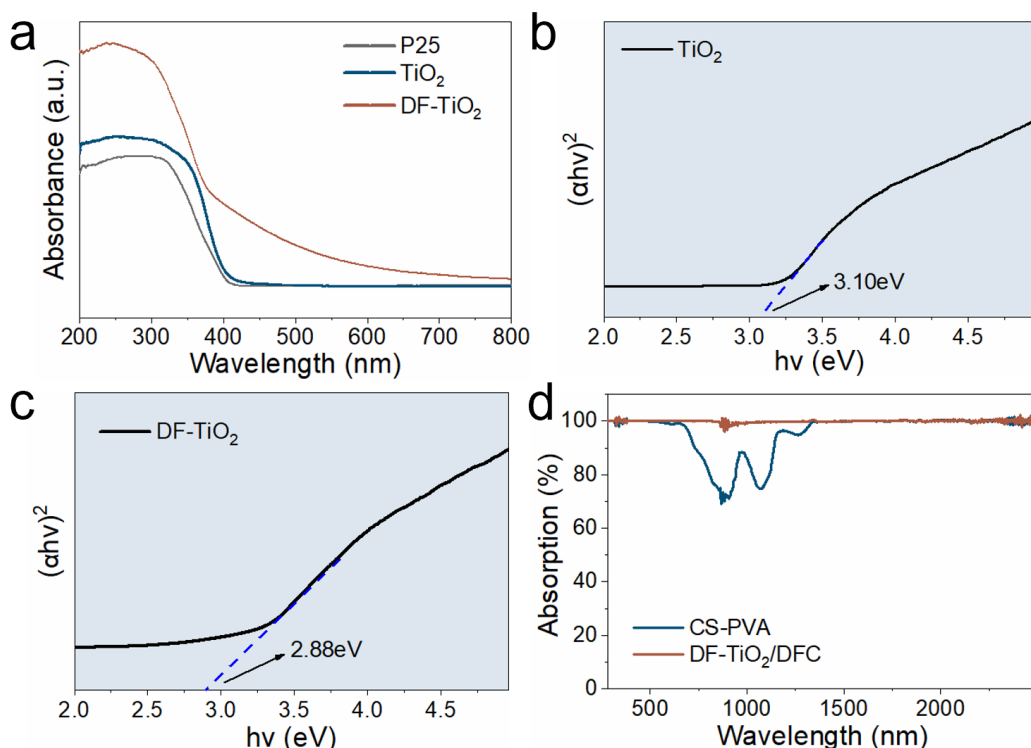


图 3-10 DF-TiO<sub>2</sub> 和 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的吸光性能: (a) P25、TiO<sub>2</sub> 和 DF-TiO<sub>2</sub> 的 UV-vis 光谱; (b) TiO<sub>2</sub> 的 Mott-Schottky 曲线; (c) DF-TiO<sub>2</sub> 的 Mott-Schottky 曲线; (d) DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的吸光率光谱  
**Fig. 3-10** The absorption properties of DF-TiO<sub>2</sub> and DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogels: (a) UV-vis spectra of P25, TiO<sub>2</sub> and DF-TiO<sub>2</sub>; (b) Mott-Schottky curve of TiO<sub>2</sub>; (c) Mott-Schottky curve of DF-TiO<sub>2</sub>; (d) absorption spectra of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogels.

### 3.3.5 光电性能分析

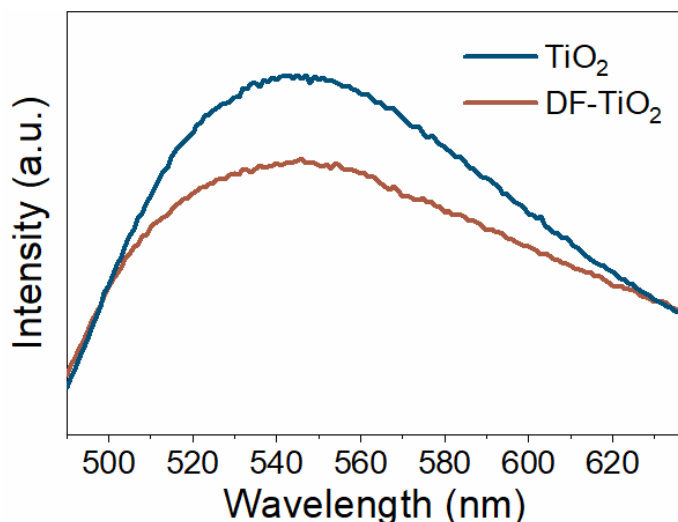


图 3-11 DF-TiO<sub>2</sub> 的 PL 光谱

**Fig. 3-11** PL spectra of DF-TiO<sub>2</sub>.

PL 光谱用于分析光生载流子复合能力。从图 3-11 可以看出, DF-TiO<sub>2</sub> 表现出比 TiO<sub>2</sub>

更低的发射强度, 证明 DF-TiO<sub>2</sub> 的光生电子-空穴对复合能力低于 TiO<sub>2</sub>, 这是由于天然 DF 改性的使 TiO<sub>2</sub> 光催化活性增强。图 3-12 显示了 TiO<sub>2</sub> 和 DF-TiO<sub>2</sub> 的电流密度随开灯以及关灯时间变化的曲线。与 TiO<sub>2</sub> 相比, DF-TiO<sub>2</sub> 具有更高的光电流密度, 这进一步证明了制备的 DF-TiO<sub>2</sub> 的具有优异的光催化活性。

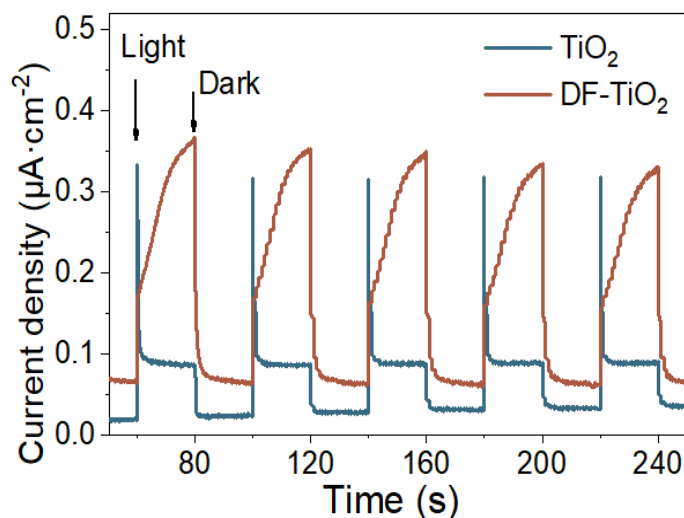


图 3-12 DF-TiO<sub>2</sub> 的光电流响应曲线

Fig. 3-12 The photocurrent response curve of DF-TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.6 亲水性能分析

为了测试 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的亲水性能, 如图 3-13 所示, 分别测试了 DF-TiO<sub>2</sub>、CS-PVA 水凝胶、DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的接触角。可以看出, DF-TiO<sub>2</sub> 的 WCA 为 0°, 具有出色的亲水性, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的 WCA 为 27.88°, 而 CS-PVA 水凝胶的 WCA 为 55.99°, 进一步有利于太阳能水蒸发过程中的水分补充。

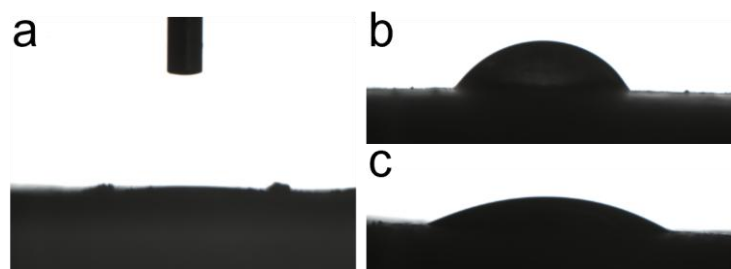


图 3-13 DF-TiO<sub>2</sub>、CS-PVA 水凝胶、DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的接触角: (a) DF-TiO<sub>2</sub> 的接触角; (b) CS-PVA 水凝胶的接触角; (c) DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的接触角

Fig. 3-13 Contact angles of DF-TiO<sub>2</sub>, CS-PVA hydrogel and DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel: (a) contact angle of DF-TiO<sub>2</sub>; (b) contact angle of CS-PVA hydrogel; (c) contact angle of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel.

### 3.3.7 蒸发性能和光催化性能分析

#### 3.3.7.1 DF 添加量、水热时间、水热温度对 DF-TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响

如图 3-14 所示, 不同 DF 添加量对 DF-TiO<sub>2</sub> 催化性能的影响并不显著, 在 1 个太阳光功率密度的照射 3 h 后, DF-TiO<sub>2</sub> 对 MO 溶液的降解效率可达 96.39%, 证明了 DF-TiO<sub>2</sub> 具有优秀的光催化降解能力。同样, 如图 3-15 所示, 水热时间对 DF-TiO<sub>2</sub> 的光催化性能几乎没有影响, 由图 3-16 可知, 水热温度为 120 °C、150 °C 和 180 °C 的 DF-TiO<sub>2</sub> 样品对 MO 溶液的降解效率分别为 84.41%、96.39%和 92.07%。因此, 选择 DF 添加量为 0.6

g, 水热时间为 12 h, 水热温度为 150 °C, 以进一步优化 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的水蒸发和光催化降解性能。

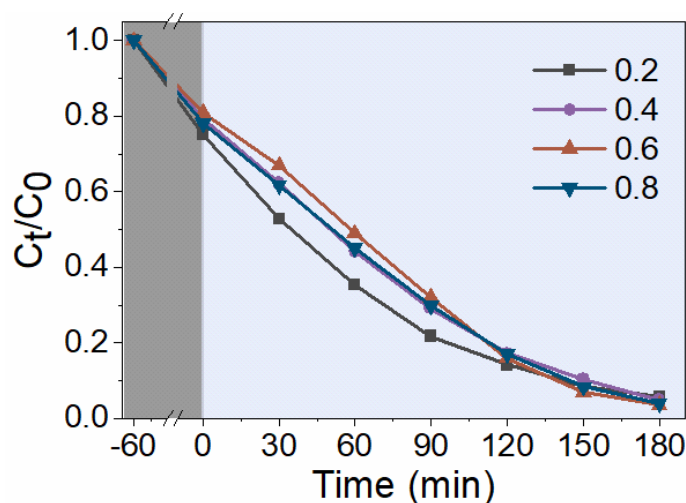


图 3-14 不同 DF 添加量的 DF-TiO<sub>2</sub> 光催化降解效率  
Fig.3-14 Photocatalytic degradation efficiency of DF-TiO<sub>2</sub> with different DF content

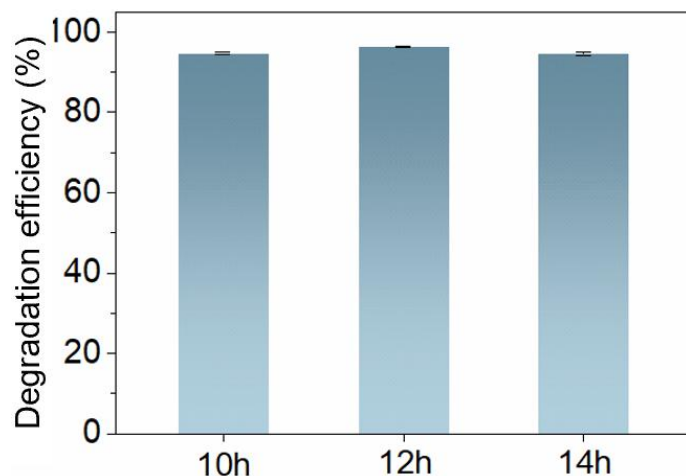


图 3-15 不同水热时间的 DF-TiO<sub>2</sub> 光催化降解效率  
Fig. 3-15 Photocatalytic degradation efficiency of DF-TiO<sub>2</sub> with different hydrothermal time.

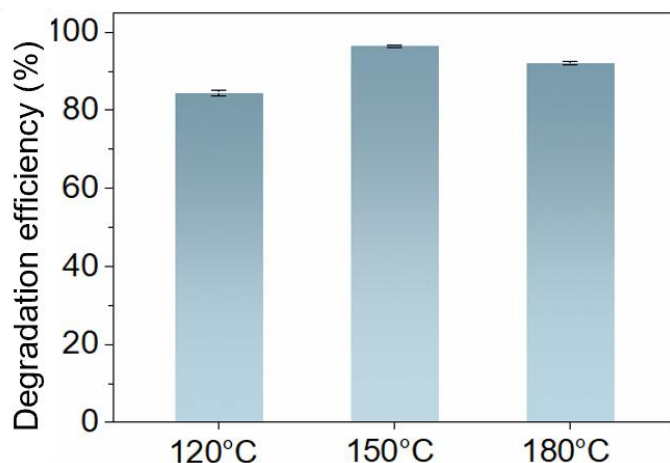


图 3-16 不同水热温度的 DF-TiO<sub>2</sub> 光催化降解效率  
Fig. 3-16 Photocatalytic degradation efficiency of DF-TiO<sub>2</sub> at different hydrothermal temperatures.

### 3.3.7.2 PVA 含量对 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化性能的影响

对 DF-TiO<sub>2</sub> 含量为 1%, DFC 含量为 1.5% 的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶进行了不同 PVA

含量的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化降解性能的研究。如图 3-17 (a) 所示, PVA 含量对 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的水蒸发性能没有影响, 水蒸发速率保持在  $2.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  以上, 由图 3-17 (b) 可以看出, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对 MO 溶液的光催化降解效果随着 PVA 含量增多而下降, 由于 PVA 会在 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶中阻塞 CS 和 DF-TiO<sub>2</sub> 的部分活性位点, 使染料难以接近, 从而降低光催化降解效率, 适量的 PVA 可使 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶形成合适的孔洞大小利于染料分子进入 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶内部与活性位点接触, 提高光催化性能。因此, 在后续研究中, 选用 PVA 含量为 2.5% 的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶作为最优参数进一步研究水蒸发和水净化性能。

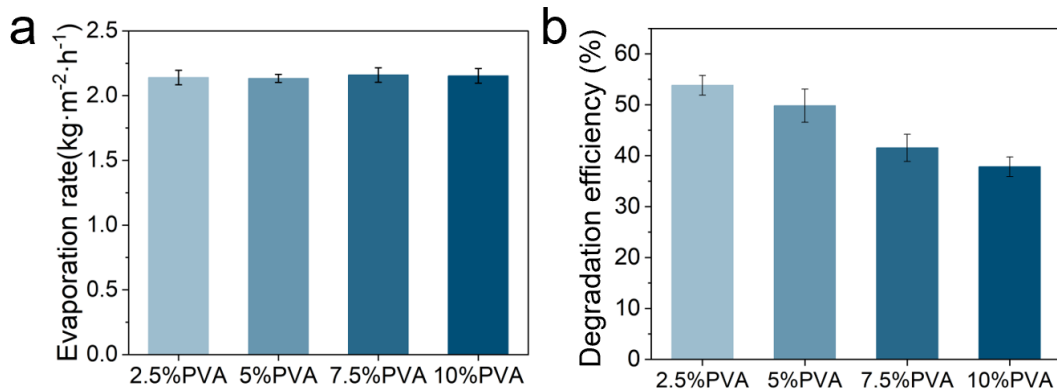


图 3-17 不同 PVA 含量的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化降解效率: (a) 蒸发速率; (b) 光催化降解效率

Fig. 3-17 Efficiency of water evaporation and photocatalytic degradation of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel with different PVA content: (a) evaporation rate; (b) photocatalytic degradation efficiency.

### 3.3.7.3 DF-TiO<sub>2</sub> 含量对 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化性能的影响

如图 3-18 所示, 与 DF-TiO<sub>2</sub> 粉末相比, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的催化性能下降了很多, 这是因为嵌入水凝胶中的催化剂与污染物的接触面积减小。尽管如此, 1 h 后, DF-TiO<sub>2</sub> 添加含量为 1% 的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶催化效率仍达到 55.54%。同时, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对 MO 溶液的蒸发速率为  $2.14 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。选择含量为 1% 的 DF-TiO<sub>2</sub> 作为优化参数, 以进一步分析 DFC 短纤维含量对 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化性能的影响。

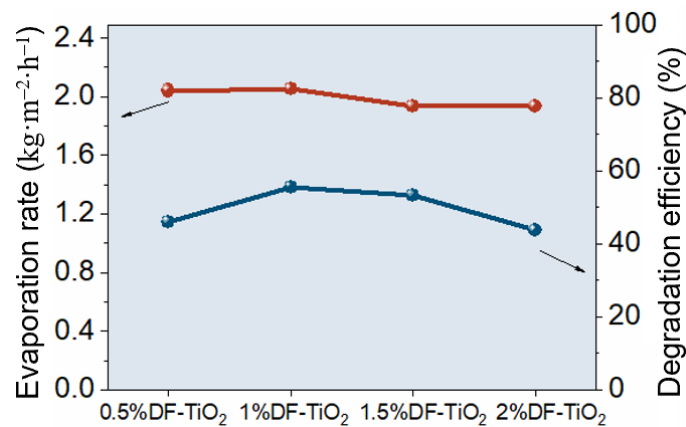


图 3-18 不同 DF-TiO<sub>2</sub> 含量的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化降解效率

Fig. 3-18 The efficiency of water evaporation and photocatalytic degradation of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel with different DF-TiO<sub>2</sub> content.

### 3.3.7.4 DFC 短纤维含量对 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化性能的影响

如图 3-19 (a) 所示, 随着 DFC 添加量从 0.5% 增加到 2%, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的蒸发速率从 2.06 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> 增加到 2.21 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。同时, 由图 3-19 (b) 可知, 催化效率先从 52.15% 增加到 54.34%, 随后从 53.82% 下降到 52.43%。因此, 选择含量为 1% DFC 作为优化参数, 以进一步分析高度对 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化性能的影响。

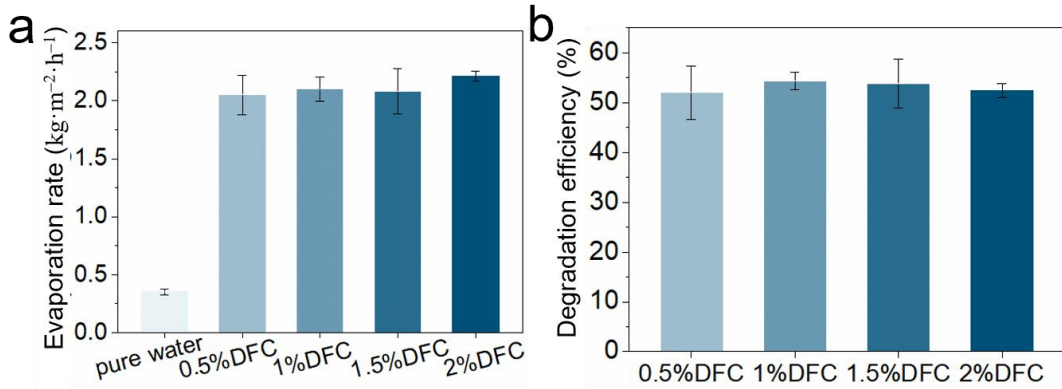


图 3-19 不同 DFC 含量的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化降解效率: (a) 蒸发速率; (b) 光催化降解效率

Fig. 3-19 Efficiency of water evaporation and photocatalytic degradation of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel with different DFC content: (a) evaporation rate; (b) photocatalytic degradation efficiency.

### 3.3.7.5 高度对 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化性能的影响

如图 3-20(a)所示, 水凝胶高度为 4 至 10 mm 的相应蒸发速率分别为 1.78 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>、1.83 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>、2.14 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> 和 2.01 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 这是因为过高的水凝胶高度会导致水分补充不足, 对蒸发速率产生不良影响。由图 3-20 (b) 可知, 随着水凝胶高度从 4 mm 增加到 8 mm, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的催化效率从 30.14% 增加到 55.87%。与 8 mm 高度的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶相比, 在 10 mm 高度时 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的催化效率增加并不明显。最后, 选用 PVA 含量为 2.5%、DF-TiO<sub>2</sub> 含量为 1%、DFC 短纤维含量为 1% 和 8 mm 的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶, 分析其对不同污染物溶液的水蒸发和光催化性能。

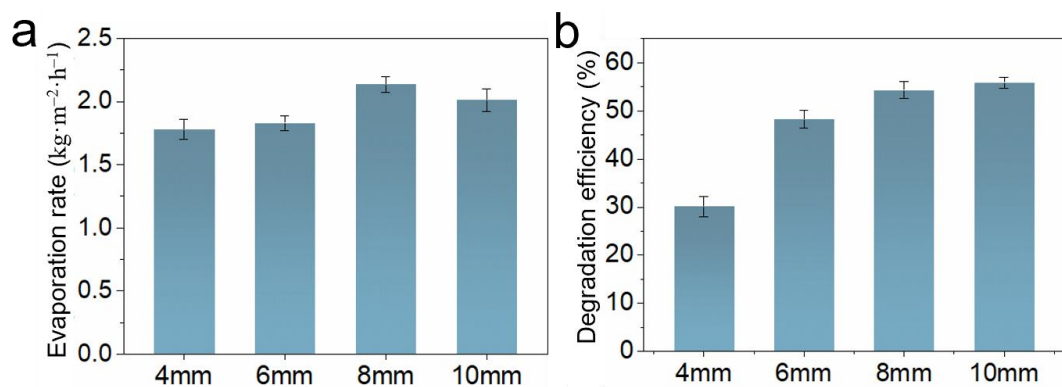


图 3-20 不同高度的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶水蒸发和光催化降解效率: (a) 蒸发速率; (b) 光催化降解效率

Fig. 3-20 Efficiency of water evaporation and photocatalytic degradation of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel at different heights: (a) evaporation rate; (b) photocatalytic degradation efficiency.

### 3.3.7.6 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对不同污染物溶液的水蒸发和光催化性能的影响

如图 3-21 (a) 所示, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对不同污染物溶液的蒸发速率相似, MO 溶液的蒸发速率为 2.14 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, MB 溶液的蒸发速率为 2.01 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, RhB 溶液的

蒸发速率为  $2.13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , TC 溶液的蒸发速率为  $2.06 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 表明 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶可以有效地从各种污染物溶液中生成清洁水。如图 3-21 (b) 所示, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对不同污染物溶液的降解效率是不一样的(MO 溶液为 54.34%, MB 溶液为 1.26%, RhB 溶液为 16.09%, TC 溶液为 17.20%), 这与第二章研究一致, 即 CS 中-NH<sub>2</sub> 基团的正电荷对 MO 阴离子染料的吸附能力比 MB、RhB 等阳离子染料更强<sup>[109]</sup>。

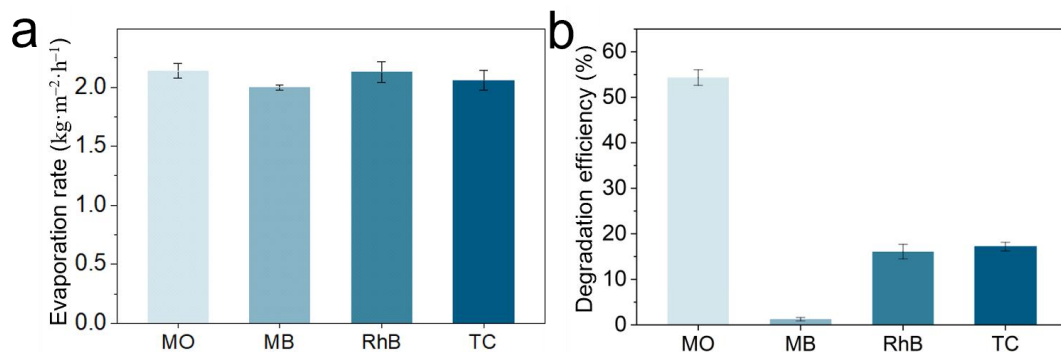


图 3-21 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对不同污染物溶液的水蒸发和光催化效率(1 h): (a) 蒸发速率; (b) 光催化降解效率

Fig. 3-21 Water evaporation and photocatalytic efficiency of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel for different pollutant solutions (1 h): (a) evaporation rate; (b) photocatalytic degradation efficiency.

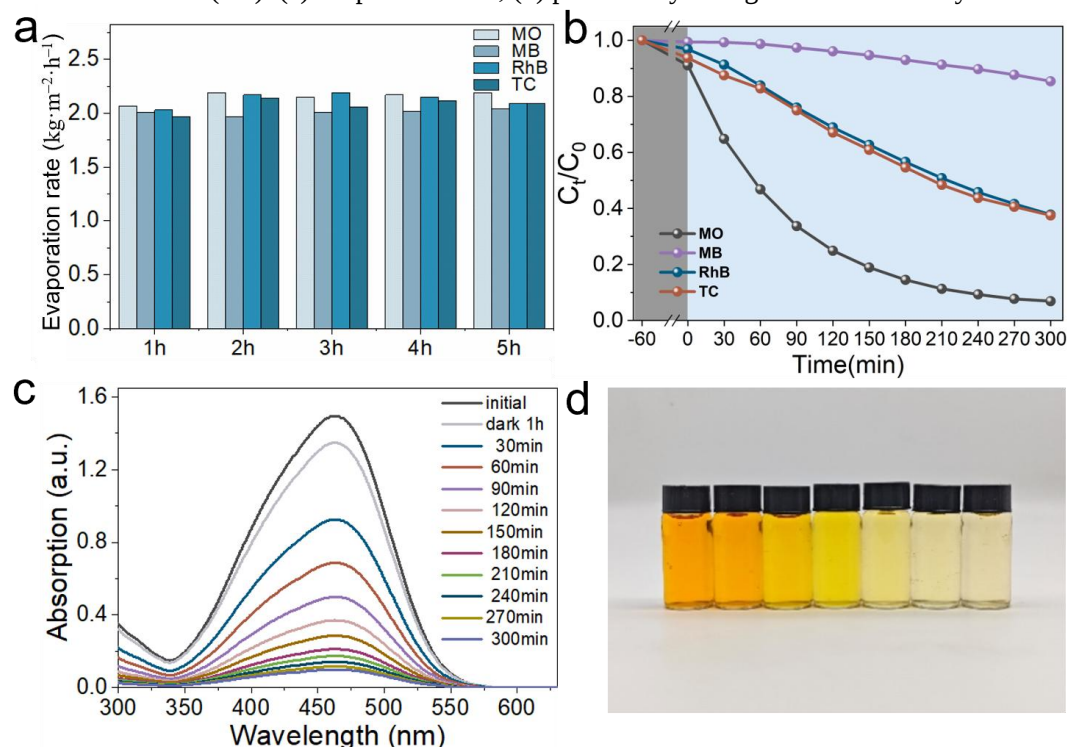


图 3-22 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对不同污染物溶液的蒸发速率和光催化降解效率(5 h): (a) 蒸发速率; (b) 光催化降解效率; (c) 不同催化时间 MO 溶液的 UV-vis 光谱; (d) 不同催化时间 MO 溶液降解效果图

Fig. 3-22 The evaporation rate and photocatalytic degradation efficiency of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel for different pollutant solutions (5 h): (a) evaporation rate; (b) photocatalytic degradation efficiency; (c) UV-vis spectra of MO solution with different catalytic time; (d) degradation effect of MO solution with different catalytic time.

此外, 连续进行水蒸发和光催化降解 MO 溶液 5 h 以测试 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的长期性能。如图 3-22 (a) 所示, 连续蒸发 5 h 后, MO、MB、RhB 和 TC 溶液的蒸发速率变化不大, 表明 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶在实际连续蒸发方面具有长期稳定性。由图 3-22

(b) 可知, 在黑暗处理 1 h 后, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对 MO 溶液实现了快速降解性能, 1 h 后达到 54.34%, 2 h 后达到 75.1%, 3 h 后达到 85.5%, 5 h 后达到 93.1%。从图 3-22

(c) 中的 UV-vis 光谱看出, MO 溶液在 463 nm 处的吸收峰在 5 h 后下降到非常平坦的水平。MO 溶液从深橙红色变为淡黄色 (3-22 (d)), 进一步证明了 5 h 后 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的催化作用。

测量了 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对 MO 溶液蒸发后水的质量, 并与 WHO 标准进行了比较。将包括 Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>和 Cr<sup>6+</sup>在内的重金属离子添加到 MO 溶液中, 以模拟实际的有机废水。如图 3-23 所示, 蒸发水中的离子浓度低于 WHO 标准, 表明 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶可以从含有染料和重金属离子的有机废水中生产出高质量的清洁水。

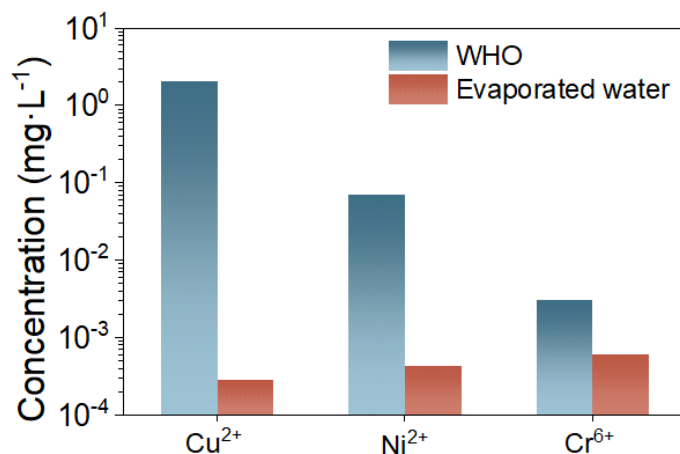


图 3-23 蒸发水中 Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>浓度与 WHO 标准的比较

Fig. 3-23 Comparison of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cr<sup>6+</sup> concentrations in evaporated water with WHO standard.

为了测试材料的循环稳定性, 如图 3-24 所示, DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对 MO 染料溶液经过三个催化循环 (每次连续 5 h), 降解效率从 93.11%略微下降到 88.35%, 即第二个循环中保留了 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶 98.20%的第一次催化性能, 第三个循环中保留了 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶 96.66%的第二次催化性能, 表明 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶在连续实际长期使用后可以保持高稳定性。

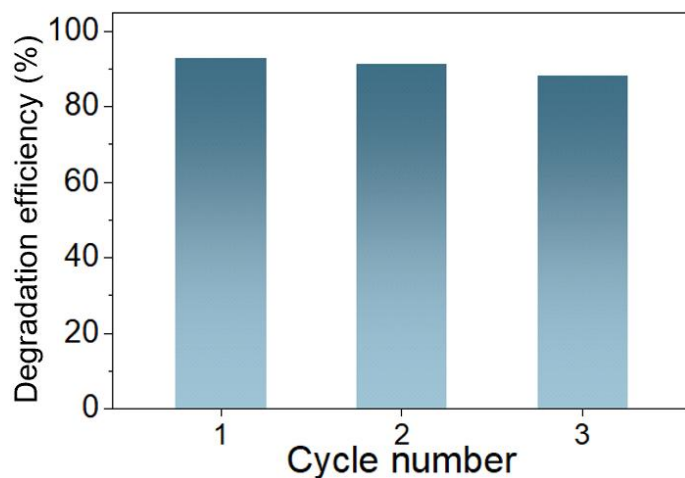


图 3-24 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的循环性能

Fig. 3-24 The cycle performance of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel.

### 3.3.8 户外性能分析

为了进一步验证了 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶同时水蒸发和光催化净化的性能,进行了户外性能测试。图 3-25 (a) 展示了自制的装置,包括一个透明的聚氯乙烯罩、可以通过重力自动流入罩中烧杯的 MO 染料废水和一个干净的水收集烧杯。每 1 h 检测一次水质损失和 MO 溶液浓度。如图 3-25 (b) 所示,由于从 8:00 到 2:00 pm 的光强度不断增加,蒸发速率增加,然后在下午 2:00 之后降低。下午 2:00 的蒸发速率高达 2.25 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,表明 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶在实际应用中具有很高的蒸发性能。同时,从 3-25 (c) 中看出,MO 溶液的浓度随时间推移而降低(从 80 mg·L<sup>-1</sup>降低到 3.43 mg·L<sup>-1</sup>)。MO 溶液的浓度在前 7 h 内迅速下降,之后缓慢下降,这是因为后期 MO 溶液的浓度变低导致溶液与水凝胶内部的浓度差较小,导致 MO 染料分子向水凝胶中的扩散能力较弱;由于 2:00 pm 后水凝胶的光热转化能力减弱,导致 MO 染料分子在水凝胶内部和附近的热运动减弱<sup>[113]</sup>,进一步降低了 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶对 MO 染料分子的吸附和降解性能。下午 6:00 的 MO 降解百分比为 93.79%,表明 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶具有优异的有机物降解性能。

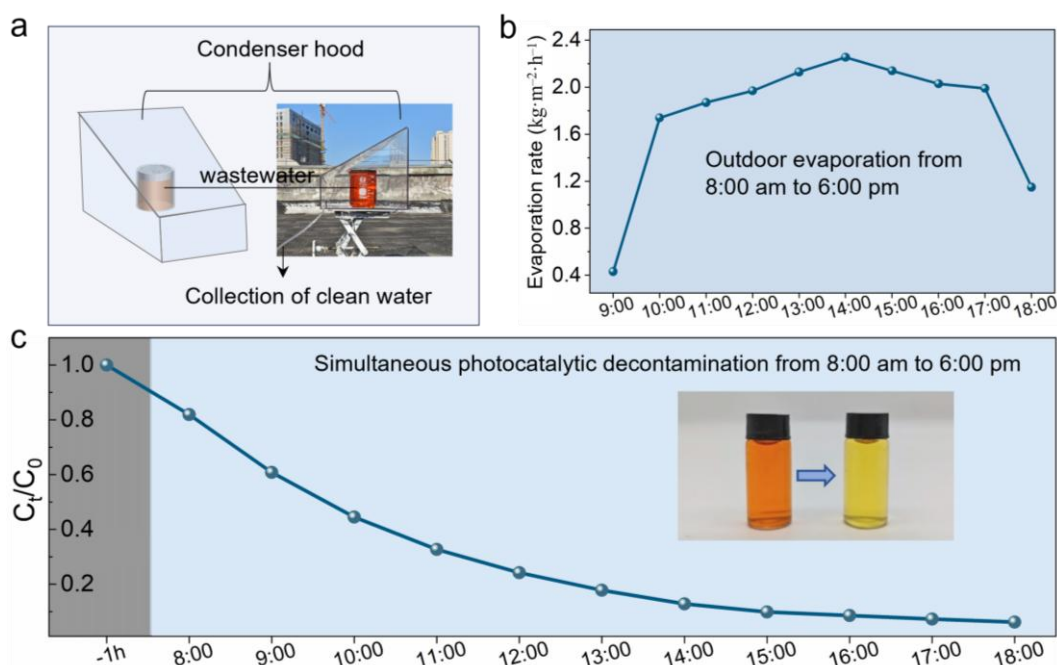


图 3-25 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的户外性能: (a) 自制蒸发系统示意图; (b) 蒸发速率; (c) 光催化降解效率

**Fig. 3-25** Outdoor performance of DF-TiO<sub>2</sub>/DFC hydrogel: (a) schematic diagram of self-made evaporation system; (b) evaporation rate; (c) photocatalytic degradation efficiency.

### 3.3.9 水蒸发协同光催化机理分析

图 3-26 (a) 显示了 DF-TiO<sub>2</sub> 降解 MO 溶液在添加 IPA ( $\cdot\text{OH}$  的捕获剂)、BQ ( $\cdot\text{O}_2^-$  的捕获剂)、EDTA-2Na ( $\cdot\text{h}^+$  的捕获剂) 以及空白对照组的光催化性能。当 IPA 添加到光催化反应中时,MO 的降解速率基本没有变化,表明  $\cdot\text{OH}$  对光催化降解的贡献很小<sup>[132]</sup>。与空白对照组相比,MO 的降解效率为 29.47%,表明 BQ 成功捕获  $\cdot\text{O}_2^-$  在光催化反应中起关键作用<sup>[133]</sup>。当 EDTA-2Na 加入光催化反应中时,MO 的降解效率为 50.59%,表明  $\cdot\text{h}^+$  对光催化降解的重要性<sup>[134]</sup>。这些结果表明  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{h}^+$  是光催化反应中的主要活性自由基,其中自由基的贡献大小是  $\cdot\text{O}_2^- > \cdot\text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ 。图 3-26 (b-d) 表明  $\cdot\text{OH}$  在黑暗条件下和光照 5

min 后均未出现任何明显的自由基信号。 $\cdot\text{O}_2^-$ 在黑暗条件下没有出现自由基信号,而光照 5 min 后出现明显的与 $\cdot\text{O}_2^-$ 对应的特征峰。此外,在黑暗条件下可以看到 TEMPO 本身的特征峰。由于 TEMPO 和 $\cdot\text{h}^+$ 的组合,特征峰在光照 5 min 后减弱。这些结果进一步证明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{h}^+$ 是 DF- $\text{TiO}_2$  染料降解的主要反应活性物种。

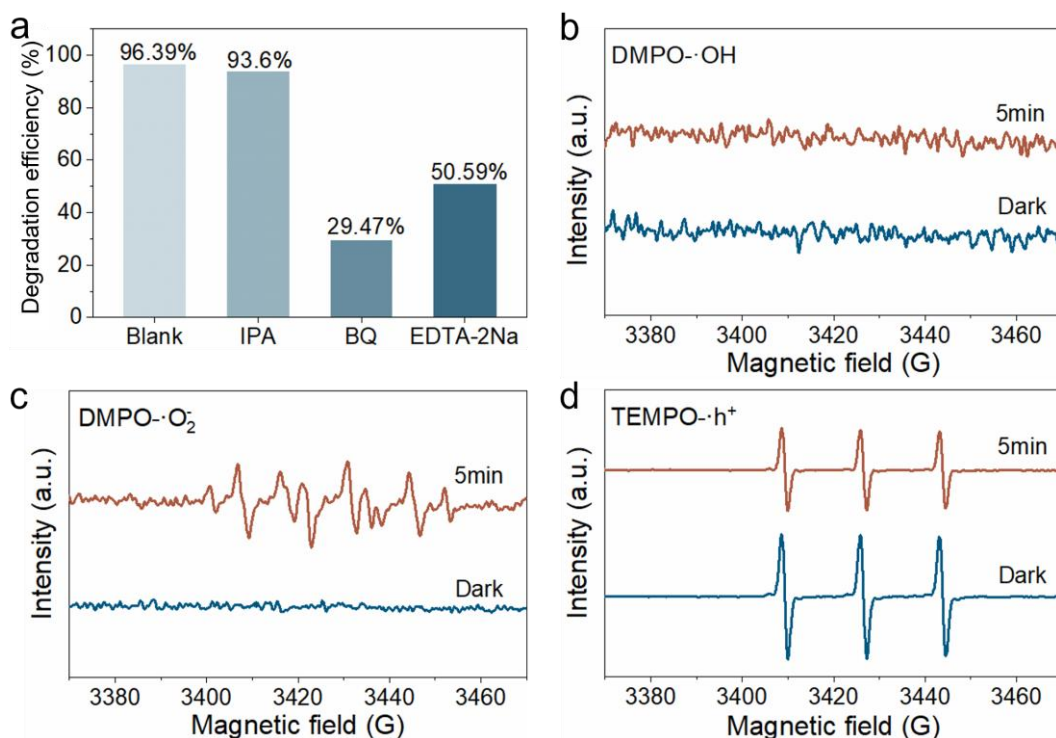


图 3-26 DF- $\text{TiO}_2$  的自由基捕获实验和 ESR 谱: (a) 自由基捕获实验; (b) DMPO- $\cdot\text{OH}$  的 ESR 谱; (c) DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$  的 ESR 谱; (d) TEMPO- $\cdot\text{h}^+$  的 ESR 谱

Fig. 3-26 Free radical capture experiment and ESR spectrum of DF- $\text{TiO}_2$ : (a) free radical capture experiment; (b) ESR spectra of DMPO- $\cdot\text{OH}$ ; (c) ESR spectra of DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ ; (d) ESR spectra of TEMPO- $\cdot\text{h}^+$ .

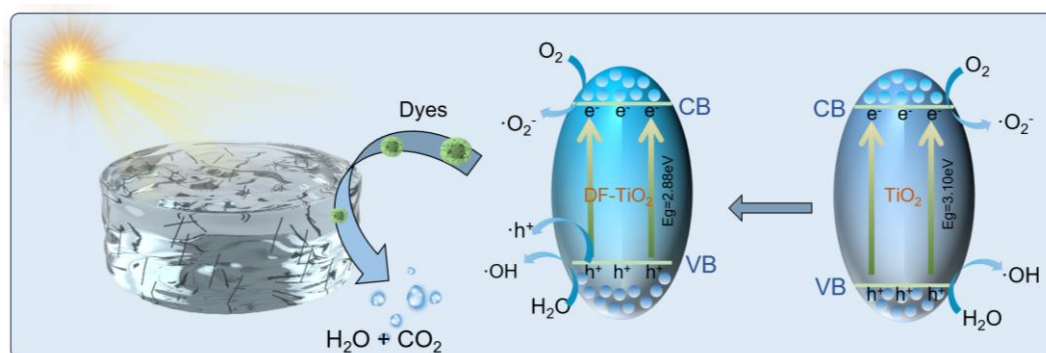


图 3-27 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶的水蒸发及光催化降解机理图

Fig. 3-27 The water evaporation and photocatalytic degradation mechanism of DF- $\text{TiO}_2$ /DFC composite hydrogel.

基于以上结果,如图 3-27 所示,水蒸发协同光催化机制总结如下:DF 中丰富的 C、N 和 S 元素可以实现  $\text{TiO}_2$  的晶格掺杂,从而有效改变  $\text{TiO}_2$  的能带结构,提高可见光驱动的光催化效率<sup>[135]</sup>。在光催化过程中,染料分子首先吸附在 DF- $\text{TiO}_2$  表面。光诱导的电子被激发并从价带(VB)迁移到导带(CB),从而形成电子-空穴对。CB 上的电子与表面的溶解氧反应形成 $\cdot\text{O}_2^-$ ,而空穴与水分子反应形成 $\cdot\text{OH}$ 。多余的 $\cdot\text{h}^+$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 与染料分子

进行氧化反应以形成小分子。DF 中的非金属元素取代  $\text{TiO}_2$  中的氧形成的掺杂降低了  $\text{TiO}_2$  带隙和电子-空穴对复合速率,从而提高了可见光吸收能力,水蒸发的光热效应可以促进光催化反应从而提高光降解效率,而催化过程中,去除水中的污染物,有利于水蒸发高效进行,从而突出了 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶的水蒸发及染料降解性能。

### 3.4 本章小结

本章中,通过溶剂热法制备 DF 掺杂改性  $\text{TiO}_2$  催化剂,实现了 DF- $\text{TiO}_2$  的光响应范围扩大至可见光区,同时,通过 DF 碳化得到 DFC,将 DF- $\text{TiO}_2$  和 DFC 复合到 CS-PVA 水凝胶中,成功制备了一种天然羽绒纤维掺杂二氧化钛(DF- $\text{TiO}_2$ )/羽绒纤维碳(DFC)复合水凝胶,该水凝胶集成了清洁水生产和高效的光催化水净化双功能。对 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶进行了性能表征,并进行机理分析。具体研究结果如下:

(1) 通过 DF 掺杂  $\text{TiO}_2$ ,实现  $\text{TiO}_2$  的改性,制备出羽绒掺杂二氧化钛光催化剂(DF- $\text{TiO}_2$ ),DF 中的 C、N 和 S 非金属元素取代了  $\text{TiO}_2$  晶格中的氧,降低了  $\text{TiO}_2$  带隙,阻止了电子-空穴对复合。研究 DF 的掺杂量、水热时间、温度对  $\text{TiO}_2$  光催化性能的影响,确定最优 DF- $\text{TiO}_2$ ,DF- $\text{TiO}_2$  对 MO 溶液的降解效率可达 96.39%,进一步研究 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶的水蒸发及光催化性能。

(2) 将最优 DF- $\text{TiO}_2$  引入 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶中,研究不同 DF- $\text{TiO}_2$  光催化剂的含量、DFC 含量以及水凝胶高度对 CS-PVA@DFC 复合水凝胶太阳能水蒸发以及光催化性能的影响,确定最优 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶。进一步研究 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶的不同染料水蒸发及光催化性能。

(3) 研究了 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶对 MO、RhB、MB、TC 等目标污染物的水蒸发及光催化性能。并对 MO 染料进行长时间的水蒸发及光催化性能测试,实验结果表明:DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 水凝胶 5 h 后的蒸发速率为  $2.14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,同时 MO 溶液降解效率为 93.1%。此外,水凝胶在连续蒸发 5 h 后对 MO、RhB、MB、TC 在内的各种污染物保持其稳定的蒸发性能。

(4) 阐明了 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶的太阳能水蒸发协同光催化机理。DFC 气凝胶的高吸光性、CS-PVA 水凝胶的连续供水性、DF- $\text{TiO}_2$  的可见光催化性能,以及更多的  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$  等活性官能团促进染料分子吸附在催化剂表面从而促进催化,DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶具有出色的太阳能水蒸发性能和光催化性能。

## 第4章 羽绒改性二氧化钛/氧化铜/羽绒碳复合水凝胶制备及其水蒸发和水净化性能

### 4.1 引言

在第三章的研究内容里，详细阐述了一系列重要的制备与构建过程。首先，通过 DF 对  $\text{TiO}_2$  进行改性，成功得到了 DF- $\text{TiO}_2$  催化剂。然后对 DF 进行碳化处理，得到了 DFC。随后，将 DF- $\text{TiO}_2$  催化剂与 DFC 和水凝胶相结合，制备出了 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶。基于这种复合水凝胶，构建了界面蒸发协同光催化水凝胶蒸发器。尽管通过 DF 对  $\text{TiO}_2$  的改性，使得 DF- $\text{TiO}_2$  催化剂具备了可见光催化性能，能够在可见光的激发下对一些物质进行催化反应，在一定程度上展现出了其在光催化领域的应用潜力。然而，从实际应用和性能优化的角度来看，当前 DF- $\text{TiO}_2$  的催化性能仍存在一定的提升空间，其催化效率和活性有待进一步提高，从而才能全面提升 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶的催化性能，使其在更广泛的实际应用场景中发挥更大的作用。

CuO 光催化材料具有相对较小的带隙，这一特性使其能够有效地吸收可见光，拓展了光催化材料对光的响应范围，将 CuO 和  $\text{TiO}_2$  组合起来形成的复合光催化剂，具有许多优势。一方面，CuO 和  $\text{TiO}_2$  复合后，在光生载流子的传输和分离过程中，能够有效地减少光生载流子的复合率。因为在光催化过程中，光生载流子的复合会降低光催化效率，而二者的复合可以促进载流子的分离和迁移，从而提高光催化过程的整体效率。另一方面，由于 CuO 自身具备吸收可见光的能力，当它与 DF- $\text{TiO}_2$  复合时，能够进一步拓展 DF- $\text{TiO}_2$  对可见光的吸收范围和吸收能力，进而提高 DF- $\text{TiO}_2$  在可见光下的复合能力，使其能够更充分地利用可见光进行光催化反应，为提升 DF- $\text{TiO}_2$ /DFC 复合水凝胶的光催化性能提供了新的思路和方向。

因此，本章在第三章的研究基础上，首先优化 DF- $\text{TiO}_2$ ，制备出 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO 光催化材料，然后将 DFC、DF- $\text{TiO}_2$ /CuO、CS-PVA 混合得到 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO@DFC 复合水凝胶，并对其光热水蒸发及光催化性能进行研究，主要内容有：探究不同醋酸铜添加量以及不同羽绒添加量的 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO 的光催化性能，确定最优光催化性能的醋酸铜的添加量以及羽绒的添加量。探究不同 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO 含量的 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO@DFC 复合水凝胶水蒸发和光催化性能，确定最优 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO 含量。以最优 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO@DFC 复合水凝胶，进行不同污染物的水蒸发和光催化性能测试，分析 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO@DFC 复合水凝胶的水蒸发和光催化性能。总结以上研究内容，分析 DF- $\text{TiO}_2$ /CuO@DFC 复合水凝胶的水蒸发协同光催化机理。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验原料与试剂

本章中使用的主要实验原料与试剂见表 4-1。

**表 4-1** 实验原料与试剂  
**Table 4-1** Experimental materials and reagents.

| 名称       | 规格       | 生产厂家          |
|----------|----------|---------------|
| 羽绒       | ——       | 东隆家纺股份有限公司    |
| 壳聚糖      | 脱乙酰度>90% | 阿达玛斯试剂有限公司    |
| 聚乙烯醇     | 分析纯      | 国药集团化学试剂有限公司  |
| 冰醋酸      | 分析纯      | 麦克林试剂公司       |
| 戊二醛      | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司       |
| 磷酸       | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司       |
| 去离子水     | ——       | 实验室自制         |
| 钛酸四丁酯    | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司       |
| 无水醋酸铜    | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司       |
| 无水乙醇     | 分析纯      | 麦克林试剂公司       |
| 异丙醇      | 分析纯      | 麦克林试剂公司       |
| 对苯醌      | 分析纯      | 麦克林试剂公司       |
| 乙二胺四乙酸二钠 | 分析纯      | 无锡市展望化工试剂有限公司 |
| 四环素      | 分析纯      | 麦克林试剂公司       |
| 罗丹明 B    | 分析纯      | 麦克林试剂公司       |
| 亚甲基蓝     | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司       |
| 甲基橙      | 分析纯      | 阿拉丁试剂公司       |

### 4.2.2 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化剂制备

首先配制溶液 A: 量取 18 mL 的钛酸四丁酯溶液和 24 mL 的无水乙醇溶液加入到烧杯中, 搅拌 0.5 h, 然后配制溶液 B: 量取 12 mL 的无水乙醇溶液、10 mL 的冰乙酸溶液、6 mL 的去离子水, 一定质量的醋酸铜, 分别加入到烧杯中搅拌 0.5 h。随后, 向 A 和 B 的混合溶液中加入一定量的 DF, 并在形成溶胶-凝胶后转移到反应器中。反应一定温度和时间后, 产物用去离子水洗涤数次, 然后在烘箱中干燥, 最后得到 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO。

### 4.2.3 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶制备

将经磷酸处理的干燥 DF 置于管式炉中, 以 5 °C/min 的速率加热至 240 °C 保持 1 h。然后将温度升高到 280 °C 保持 1 h, 冷却后制备得到 DFC。将 CS 加入乙酸溶液中, 在室温下搅拌 90 min, 得到 2% 的 CS 溶液。然后制备 2.5% PVA 水溶液。将一定量的 DFC、DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 和戊二醛溶液加入上述 CS 和 PVA 混合溶液中, 搅拌一定时间。然后将混合溶液在 -20 °C 下冷冻 10 h, 然后在室温下解冻。冻融循环重复 3 次。最后, 经过 3 次冻融循环后, 冷冻干燥处理, 获得自漂浮型 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶。

### 4.2.4 性能测试及表征

#### 4.2.4.1 SEM 分析

按照 2.2.4.1 的方法进行测试。

#### 4.2.4.2 EDS 分析

按照 2.2.4.2 的方法进行测试。

#### 4.2.4.3 TEM 分析

按照 3.2.4.3 的方法进行测试。

#### 4.2.4.4 XRD 分析

按照 2.2.4.4 的方法进行测试。

#### 4.2.4.5 FTIR 分析

按照 2.2.4.5 的方法进行测试。

#### 4.2.4.6 XPS 分析

按照 2.2.4.6 的方法进行测试。

#### 4.2.4.7 接触角测量仪

按照 2.2.4.7 的方法进行测试。

#### 4.2.4.8 力学性能测试

按照 2.2.4.8 的方法进行测试。

#### 4.2.4.9 PL 光谱分析

按照 3.2.4.9 的方法进行测试。

#### 4.2.4.10 ESR 分析

按照 3.2.4.10 的方法进行测试。

#### 4.2.4.11 水蒸发和光催化性能测试

按照 3.2.4.11 的方法进行测试。测试过程中无需放置聚苯乙烯泡沫的支撑材料。

#### 4.2.4.12 吸光性能测试

按照 2.2.4.11 的方法进行测试。

#### 4.2.4.13 自由基捕获实验

按照 3.2.4.14 的方法进行测试。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 微观形貌及元素分析

图 4-1 为  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  和  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的 TEM 图。从图中可以看出,  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  催化剂比较分散, 而  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  催化剂因为 DF 的加入容易聚集在一起, 从高倍 TEM 中观察到它们都是不规则球形大小, 0.366 nm 和 0.247 nm 的晶格间距分别对应于锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的 (101) 和 (004) 晶面<sup>[117]</sup>。0.25 nm 的晶格间距对应于  $\text{CuO}$  的 (002) 面<sup>[136]</sup>, 表明  $\text{CuO}$  形成, 证明了 DF 的掺杂没有改变  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CuO}$  的晶型。

图 4-2 为 CS-PVA 和  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  复合水凝胶的 SEM 图。从图 4-2 (a) 可以看出, CS-PVA 水凝胶呈片状结构, 从图 4-2 (b) 和 4-2 (c) 可以看出 DFC 纤维贯穿于  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  复合水凝胶的结构中, 这有利于增强 CS-PVA 的力学性能。

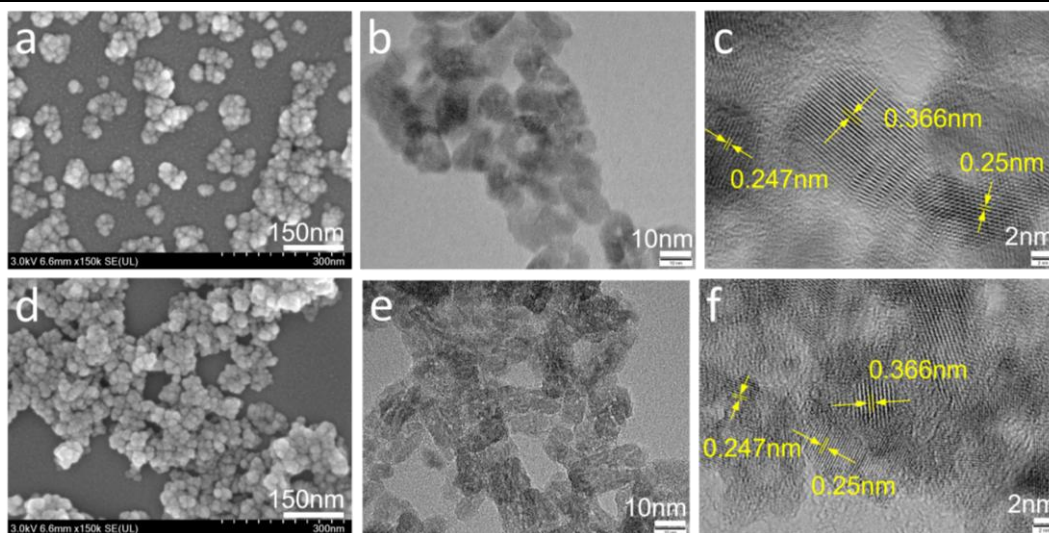


图 4-1  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  和  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的 TEM 图: (a)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  的 TEM; (b-c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  的高倍 TEM; (d)  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的 TEM; (e-f)  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的高倍 TEM

Fig. 4-1 TEM of  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  and  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$ : (a) TEM of  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ ; (b-c) high-power TEM of  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ ; (d) TEM of  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$ ; (e-f) high-power TEM of  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$ .

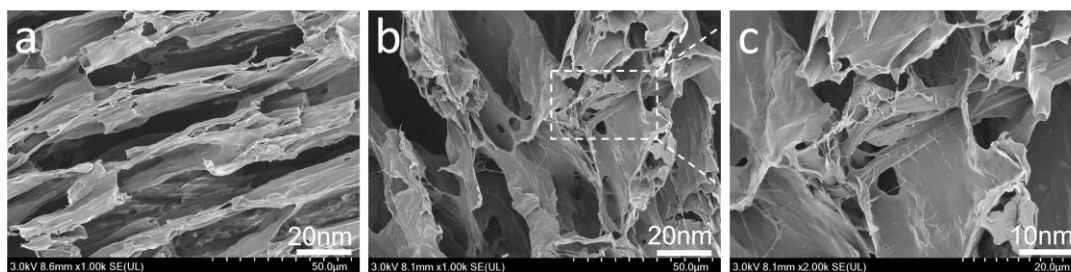


图 4-2 CS-PVA 和  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  复合水凝胶的 SEM 图: a) CS-PVA 的 SEM; b-c)  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  复合水凝胶的 SEM

Fig. 4-2 SEM images of CS-PVA and  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  composite hydrogels; a) SEM of CS-PVA; b-c) SEM of  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  composite hydrogel.

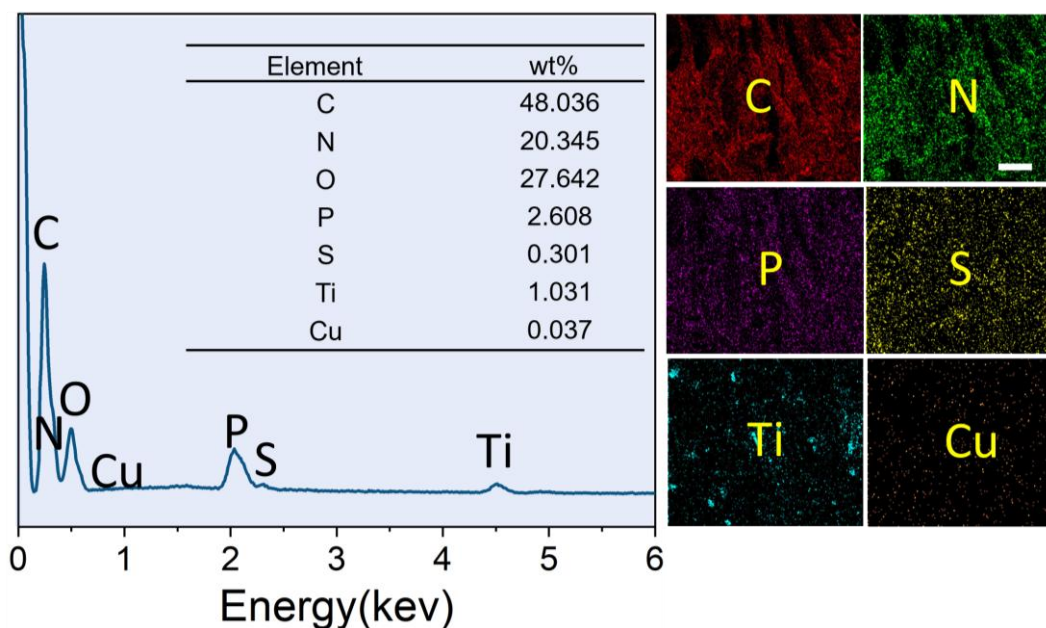


图 4-3  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  复合水凝胶的 EDS 图

Fig. 4-3 EDS of  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  composite hydrogel.

为了进一步观察  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  在  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  复合水凝胶中的分布,进行了

EDS 测试。如图 4-3 所示, EDS 映射图像清楚地显示了复合水凝胶中 C、N、P、S、Ti 和 Cu 元素的分布, 表明多种非金属的掺杂和 CuO 复合 TiO<sub>2</sub> 催化剂的形成。此外, 通过 EDS 测试, 复合水凝胶中 C、N、P、S、Ti 和 Cu 元素的原子百分比分别为 48.04wt%、20.35wt%、2.6wt%、0.30wt%、1.03wt%、0.04wt%, 表明 C、N 元素百分比高, P、S、Ti、Cu 元素百分比低。由于 DFC 的高吸光性和 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的光催化特性, 因此, 所得的 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶能够同时用于水蒸发和废水净化。

#### 4.3.2 力学性能分析

为了研究 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的力学性能。从图 4-4 的压缩应力应变曲线可以看出, 纯 CS-PVA 水凝胶的压缩应力为 13.3 kPa, 较第四章的纯 CS-PVA 水凝胶相比有所下降, 这是由于水凝胶的结构从蜂窝状变为片状结构, 导致力学性能变差, 但是经过 DFC 短纤维的增强作用后, DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的压缩应力增加到 22.87 kPa。如图 4-5 所示, 被砝码质量为 100 g 和 200 g 连续压 2 h 后, 复合水凝胶形状基本没有变化, 在实际作中表现出良好的尺寸稳定性。

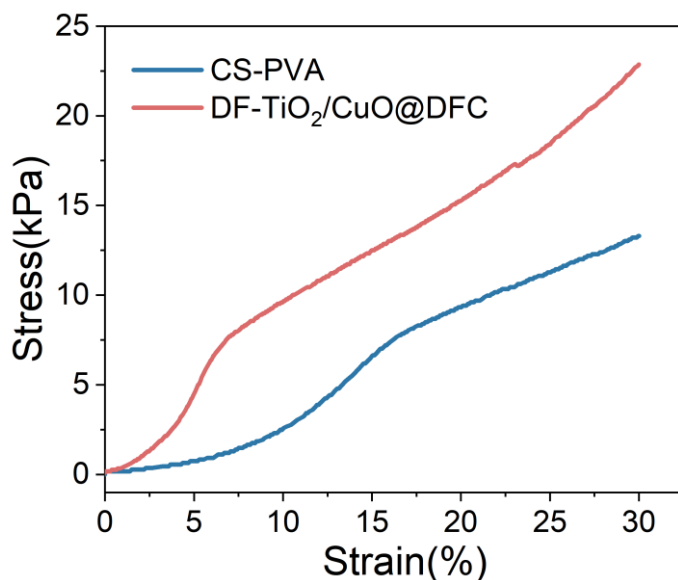


图 4-4 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的力学性能测试图

Fig. 4-4 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel mechanical properties test diagram.



图 4-5 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶分别受 100 g 和 200 g 砝码压力前后的光学图片

Fig. 4-5 Optical images of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel before and after 100 g and 200 g weight pressure, respectively.

#### 4.3.3 化学结构分析

在 FTIR 光谱中, 如图 4-6 所示, 450 cm<sup>-1</sup> 附近的峰值可归因于 Ti-O 和 Ti-O-Ti 键的伸缩振动<sup>[119]</sup>, 证明了 TiO<sub>2</sub> 的成功制备。此外, 很难观察到 Cu-O 键的特征峰, 这与醋

酸铜的添加含量很低有关,与 DF-TiO<sub>2</sub> 相比,DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 在 450 cm<sup>-1</sup>、1120 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup> 附近的峰值与 DF-TiO<sub>2</sub> 相似,证明了醋酸铜的添加没有影响 DF 的掺杂,说明 C、S、N 元素成功掺杂到 TiO<sub>2</sub>/CuO 的晶格结构中<sup>[122]</sup>。而 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 与 CS/PVA 的谱图表现出相似的特征峰,这是由于分子间的相互作用导致的。

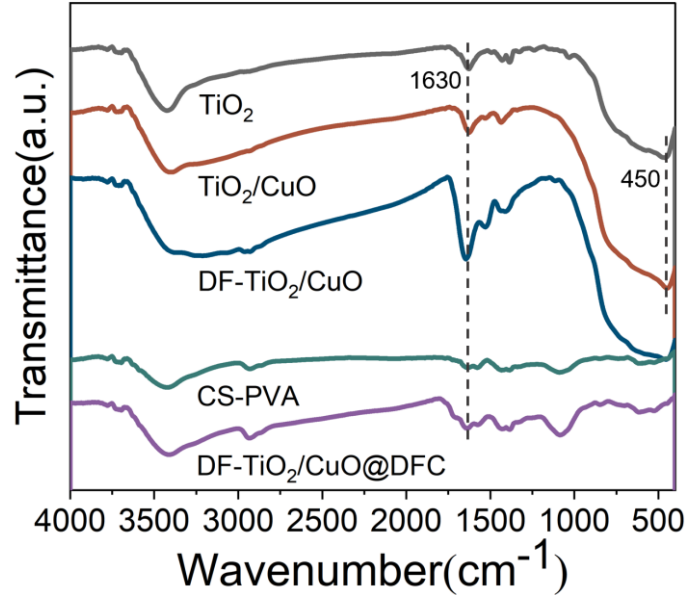


图 4-6 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的 FTIR 光谱

Fig. 4-6 FTIR spectra of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogels.

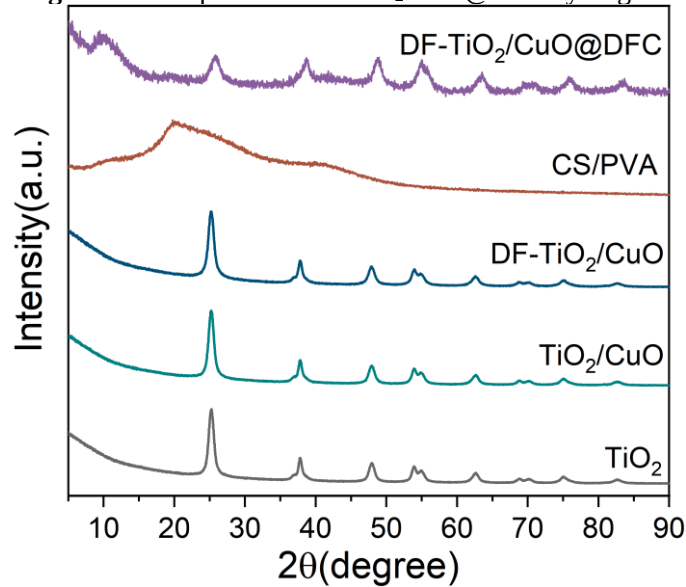


图 4-7 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的 XRD 图

Fig. 4-7 XRD pattern of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel.

在 XRD 光谱中,如图 4-7 所示,TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/CuO、DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 以及 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶在 25.5°、38.1°、48.2°、54.1°、55.2°、62.8°、69.0°、70.4°、75.1°和 82.9°的峰都表现出了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215) 和 (303) 晶面<sup>[123, 124]</sup>。根据文献报告得到,由于 Cu<sup>2+</sup>和 Ti<sup>4+</sup>的电荷态之间存在差异,因此 Cu 掺杂会在 TiO<sub>2</sub> 的晶格结构中产生氧空位以保持电荷中性<sup>[137]</sup>。虽然添加了少量的醋酸铜,样品中显然存在 Cu<sup>2+</sup>,然而 Cu<sup>2+</sup>含量很低,在 XRD

图谱下很难观察到其相结构<sup>[138]</sup>。DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶不仅具有 CS-PVA 水凝胶的特征峰，而且具有与 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 相似的特征衍射峰，证明了 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶的成功制备。

#### 4.3.4 吸光性能分析

为了分析 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的吸光性能，首先分析光催化剂的光吸收能力，如图 4-8 (a) 所示，显示了 200-800 nm 波长范围内的 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/CuO、DF-TiO<sub>2</sub>、DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的紫外-可见光光谱，在 200-400 nm 的波长范围内，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 具有更高的光吸收能力。且在 400-800 nm 的波长范围内，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 在可见光吸收范围内显示出较好的吸收能力，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的吸收波长向可见光区域红移。通过 Tauc 分析计算出 TiO<sub>2</sub>/CuO 和 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的带隙能量，如图 4-8 (b) 和 4-8 (c) 所示，TiO<sub>2</sub>/CuO 和 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的带隙能量分别为 2.93 eV 和 2.86 eV，相比于 TiO<sub>2</sub> 材料而言，带隙能量降低，有利于光催化性能，进一步证明了天然 DF 和 CuO 对 TiO<sub>2</sub> 的改性。此外，从图 4-8 (d) 可以看出，CS-PVA 水凝胶为黄色，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶为黑色，且 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶具有 97.75% 的太阳光吸收率，有利于高效利用太阳光进行太阳能水蒸发和催化性能。

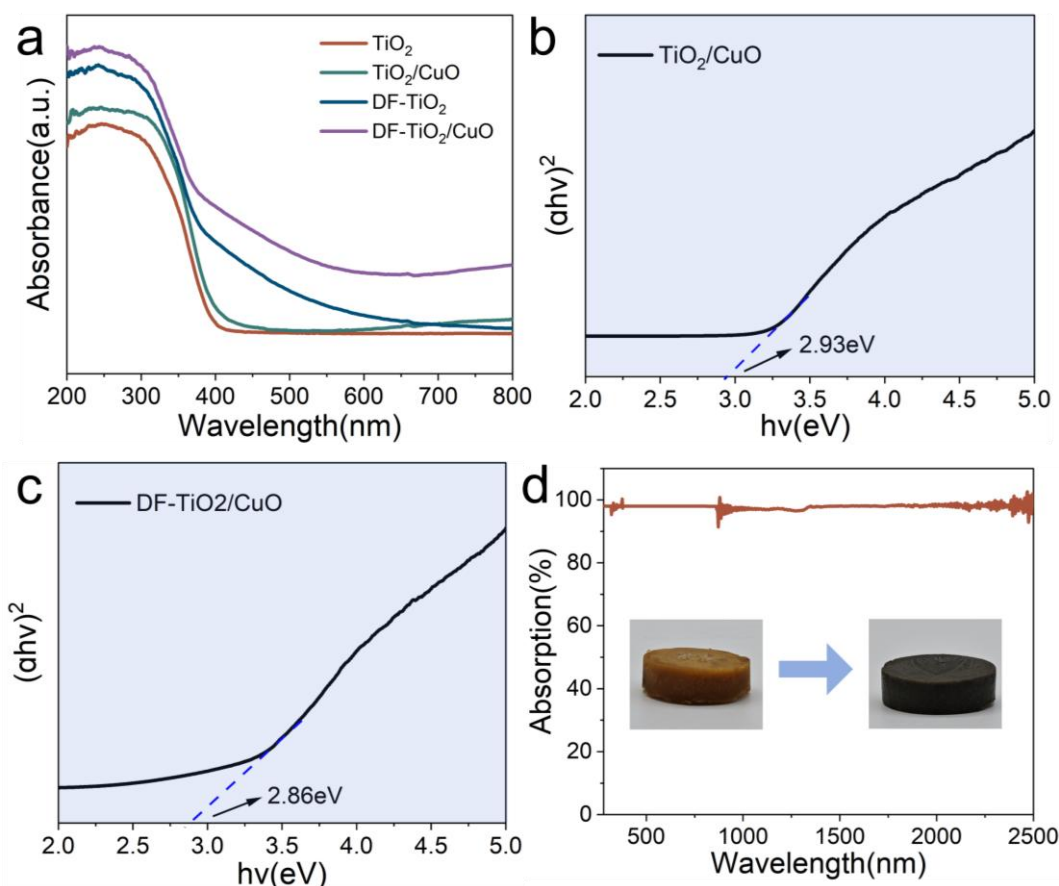


图 4-8 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 和 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的吸光性能: (a) TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/CuO、DF-TiO<sub>2</sub>、DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的 UV-vis 光谱; (b) TiO<sub>2</sub>/CuO 的 Mott-Schottky 曲线; (c) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的 Mott-Schottky 曲线; (d) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的吸光率光谱

**Fig. 4-8** The absorption properties of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO and DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogels: (a) UV-vis spectra of TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/CuO, DF-TiO<sub>2</sub> and DF-TiO<sub>2</sub>/CuO; (b) Mott-Schottky curve of TiO<sub>2</sub>/CuO; (c) Mott-Schottky curve of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO; (d) absorption spectra of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogels.

### 4.3.5 PL 光谱分析

PL 光谱用来分析光催化剂的电子-空穴对复合能力,图 4-9 显示了  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ 、 $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的 PL 光谱,可以看出,  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的发射强度比  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  的低,  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  电子-空穴对复合率降低,证明了羽绒和氧化铜对二氧化钛的改性增加了  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的光催化活性。

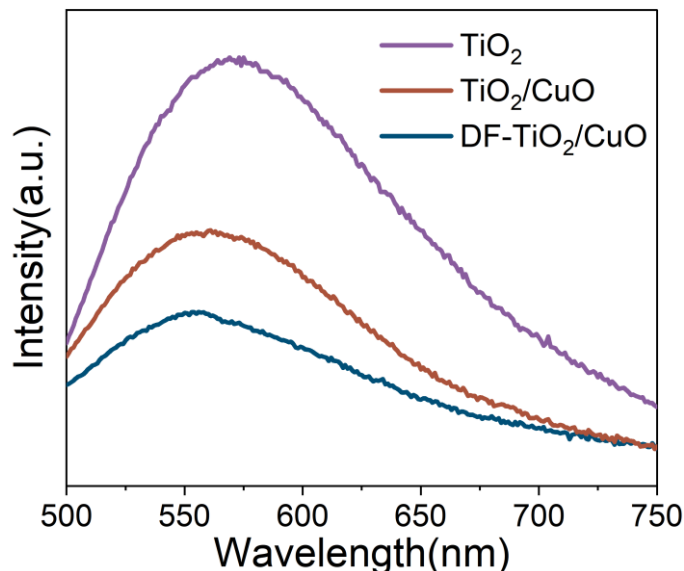


图 4-9  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的 PL 光谱  
Fig. 4-9 PL spectra of  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$ .

### 4.3.6 亲水性能分析

为了研究  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  水凝胶的亲水性能,进行了接触角测试。如图 4-10 所示,由于水凝胶经过冷冻干燥处理,  $\text{CS-PVA}$  水凝胶具有多孔结构, WCA 为  $13.06^\circ$ ,而加入  $\text{DFC}$  短纤维和光催化剂之后,亲水性能没有下降,  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  水凝胶的 WCA 为  $10.72^\circ$ ,在进行水蒸发和光催化性能测试时,有利于  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  水凝胶蒸发器的亲水稳定性。

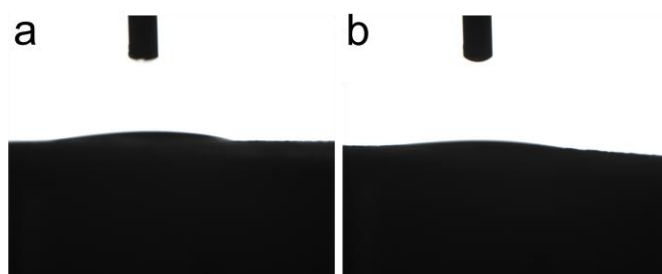


图 4-10  $\text{CS-PVA}$ 、 $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  水凝胶的接触角: (a)  $\text{CS-PVA}$  水凝胶的接触角; (b)  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  水凝胶的接触角

Fig. 4-10 Contact angles of  $\text{CS-PVA}$  and  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  hydrogels: (a) contact angles of  $\text{CS-PVA}$  hydrogels; (b) contact angle of  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  hydrogel.

### 4.3.7 蒸发性能和光催化性能分析

#### 4.3.7.1 自漂浮性能分析

为了研究  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  水凝胶在水蒸发和光催化降解过程中的稳定性,将  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}@DFC$  水凝胶分别放在去离子水和  $\text{MO}$  溶液中,测试其不同溶液中地漂

浮稳定性，静置 7 天后，水凝胶仍能稳定地漂浮在液面上方，这与 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的多孔结构有关，从图 4-11 可以看出，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶大部分与水体接触，而表面露出水体外，有利于吸收太阳光，进一步减少热量损失从而促进光热水蒸发和光催化性能。

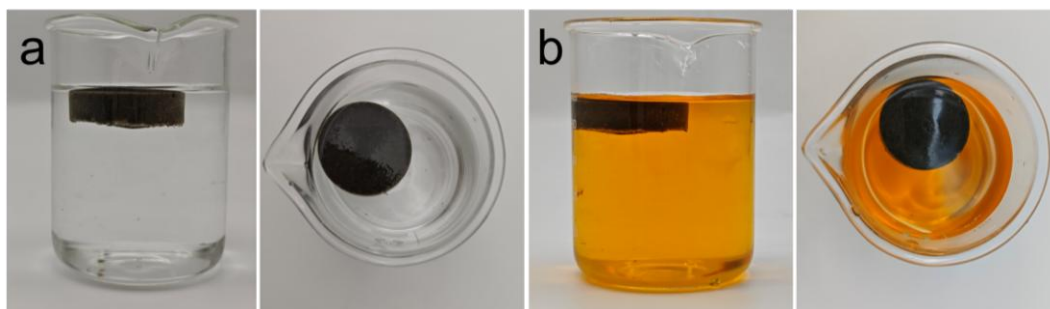


图 4-11 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的漂浮性能: (a) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶在水中; (b) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶在 MO 溶液中

**Fig. 4-11** The floating performance of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel: (a) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel in water; (b) DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel in MO solution.

#### 4.3.7.2 醋酸铜添加量、羽绒添加量对 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化性能的影响

如图 4-12 所示，在 1 个太阳光功率密度的照射 2 h 后，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 对 MO 溶液的降解效率可达 97.10%，与 DF-TiO<sub>2</sub> 催化剂 3 h 后对 MO 溶液的降解效率为 96.39%相比，催化效率有所提升，证明了氧化铜对 DF-TiO<sub>2</sub> 实现了改性，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 具有优秀的光催化降解能力。在醋酸铜的添加量为 0.02 g 时，光催化降解 MO 染料溶液效果最优，而随着醋酸铜地含量增加，光催化效果反而下降，虽然醋酸铜地加入可以使 DF-TiO<sub>2</sub> 的吸收光谱向可见光区红移，但过量添加可能会破坏 DF-TiO<sub>2</sub> 的晶体结构，不利于光催化降解反应的进行。因此，后续选择醋酸铜添加质量为 0.02 g 的 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 进行光催化反应。

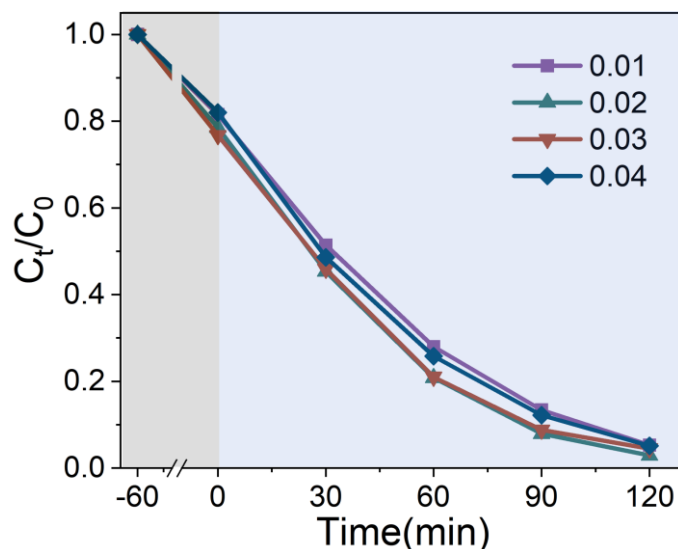


图 4-12 不同醋酸铜添加量的 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化降解效率

**Fig. 4-12** Photocatalytic degradation efficiency of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO with different copper acetate additions.

为了研究在添加醋酸铜后，不同 DF 添加量对 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化性能的影响，如

图 4-13 所示, 在 1 个太阳光功率密度的照射 2 h 后, 没有加入 DF 的  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  对 MO 溶液的光催化降解效率为 46.90%, 而加入 DF 后,  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  对 MO 溶液的光催化降解效率可达 98.20%, 催化效率提高了 51.30%, 虽然不同 DF 添加量对  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  催化性能的影响并不显著, 但当 DF 添加量为 1.0 g 时, 光催化效果最优, 当 DF 添加量继续增加, 过量的 DF 含量, 可能促进  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  的团聚, 造成光催化性能下降, 因此, 选择 DF 添加量为 1.0 g, 以进一步优化  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO@DFC}$  水凝胶的水蒸发和光催化降解性能。

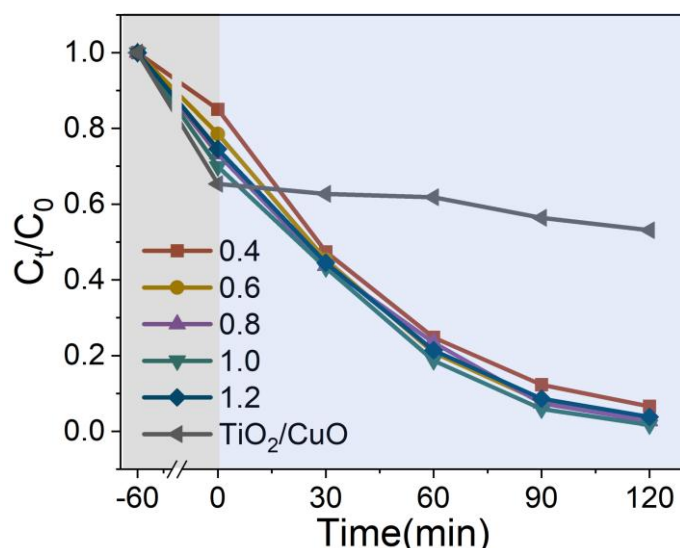


图 4-13 不同 DF 添加量的  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  光催化降解效率

Fig. 4-13 Photocatalytic degradation efficiency of  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  with different DF additions.

#### 4.3.7.3 $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$ 含量对 $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO@DFC}$ 水凝胶水蒸发和光催化性能的影响

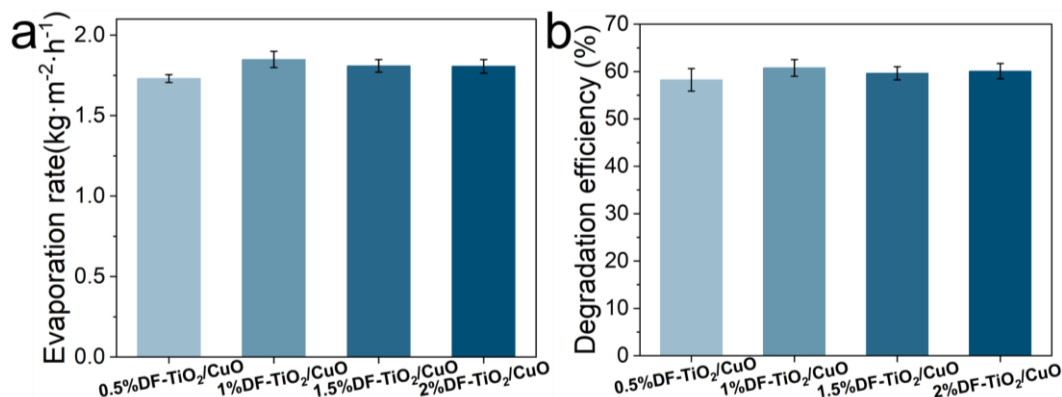


图 4-14 不同  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  含量的  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO@DFC}$  水凝胶水蒸发和光催化降解效率: (a) 蒸发速率; (b) 光催化降解效率

Fig. 4-14 The efficiency of water evaporation and photocatalytic degradation of  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO@DFC}$  hydrogel with different  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  content: (a) evaporation rate; (b) photocatalytic degradation efficiency.

如图 4-14(a) 所示, 随着  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO}$  含量从 0.5% 增加到 2%,  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO@DFC}$  水凝胶对 MO 溶液的蒸发速率从  $1.73 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  增加到  $1.85 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。与  $\text{DF-TiO}_2/\text{DFC}$  水凝胶相比, 水蒸发速率有所下降, 由于  $\text{DF-TiO}_2/\text{CuO@DFC}$  水凝胶漂浮在溶液表面, 较放置在聚苯乙烯泡沫支撑材料上, 露出水面的面积更少, 材料热量损失在水体中, 从

而蒸发性能下降。由图 4-14 (b) 可知, 随着 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 含量增加, MO 溶液的光催化降解效率先从 58.24% 增加到 60.77%, 随后下降。因此, 选择含量为 1% DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 作为优化参数, 以进一步分析 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶对不同污染物的水蒸发和光催化性能的影响。

#### 4.3.7.4 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶对不同污染物溶液的水蒸发和光催化性能的影响

如图 4-15 (a) 所示, 在 1 个太阳光功率密度的照射 1 h 后, DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶对 MO 溶液的蒸发速率为 1.85 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, MB 溶液的蒸发速率为 1.88 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, RhB 溶液的蒸发速率为 1.88 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, TC 溶液的蒸发速率为 1.87 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 表明 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶可以有效地从各种污染物溶液中生成清洁水。如图 4-15 (b) 所示, DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶在 1 h 内对 MO 染料的降解效率为 60.77%, 对 RhB 和 TC 溶液降解效率较低, 而对 MB 溶液基本不降解, 即 CS 中-NH<sub>2</sub> 基团的正电荷对 MO 阴离子染料的吸附能力比 MB、RhB 等阳离子染料更强<sup>[109]</sup>。

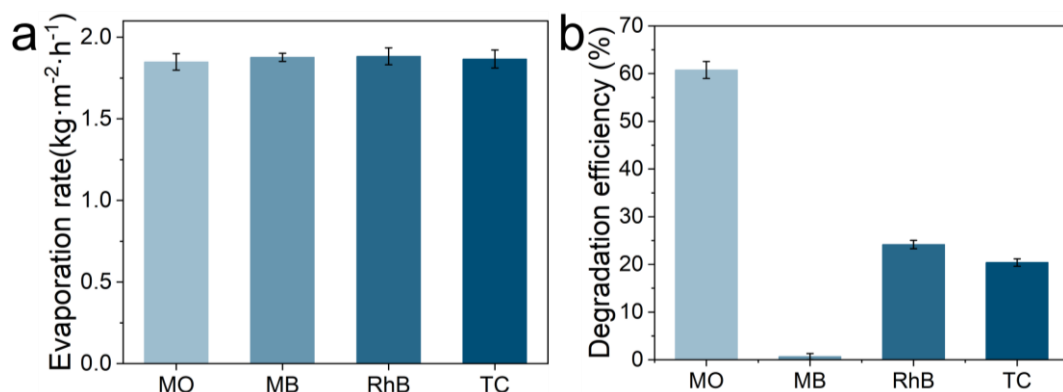


图 4-15 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶对不同污染物溶液的水蒸发和光催化效率(1 h): (a) 蒸发速率; (b) 光催化降解效率

**Fig. 4-15** Water evaporation and photocatalytic efficiency of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel for different pollutant solutions (1 h): (a) evaporation rate; (b) photocatalytic degradation efficiency.

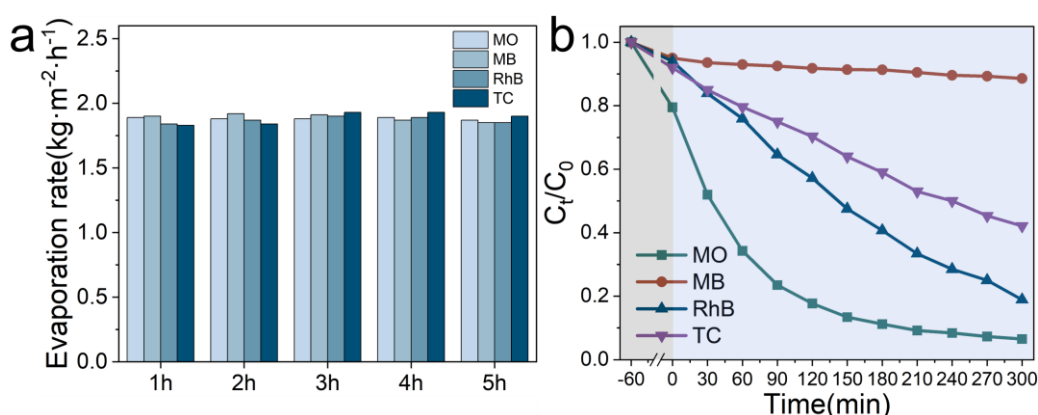


图 4-16 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶对不同污染物溶液的蒸发速率和光催化降解效率(5 h): (a)蒸发速率; (b) 光催化降解效率

**Fig. 4-16** The evaporation rate and photocatalytic degradation efficiency of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC hydrogel for different pollutant solutions (5 h): (a) evaporation rate; (b) photocatalytic degradation efficiency.

为了测试 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶在长时间下, 同步进行水蒸发和光催化性能的稳定性, 在 1 个太阳光功率密度的照射下连续进行 5 h 的测试, 如图 4-16 (a) 所示, 连

续蒸发 5 h 后, MO、MB、RhB 和 TC 溶液的蒸发速率保持稳定。由图 4-16 (b) 可知, 在测试初期, DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶对 MO 溶液降解速率最快, 5 h 后, 降解效率达到了 93.50%, 对 RhB 溶液降解速率比较缓慢, 降解效率达到了 81.10%, 与 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶相比, 降解效率提高了 18.60%, 对 TC 溶液的降解效率为 57.9%, 对 MB 溶液基本不降解, 由于水凝胶对阴离子染料吸附效果更强, 促使染料分子吸附在光催化剂表面从而实现快速降解, 而对 RhB 和 MB 阴离子染料来说, 对 RhB 的降解效果更好, 由于染料分子结构的差异, 水凝胶能对 RhB、TC 提供更多的活性位点, 促使 RhB 染料分子和 TC 进入 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶内部与光催化剂接触进行降解反应。

#### 4.3.8 水蒸发协同光催化机理分析

为了研究 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶水蒸发协同光催化的机理, 首先对 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的光催化机理进行研究, 进行了自由基捕获实验测试, 图 4-17 为 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 在添加 IPA, BQ 和 EDTA-2Na 的条件下和空白对照组的光催化性能, 将 1 mL IPA 加入到光催化反应中, MO 溶液在光照下的降解速率为 91.14%, 说明·OH 自由基对光催化降解反应的贡献很少, 将 1 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 BQ 加入到光催化反应中, 可以看到, MO 的降解效率为 36.95%, 与空白对照组相比, 降解效率降低了 61.25%, 说明 BQ 成功捕获到了·O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>在光催化反应中起到了主要的作用, 将 1 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 EDTA-2Na 加入到光催化反应中, MO 的降解效率为 54.57%, 综合自由基捕获实验的结果, 分析得到·O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ·h<sup>+</sup>是光催化反应中的主要活性物种, 其中自由基的贡献大小为: ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>>·h<sup>+</sup>>·OH。

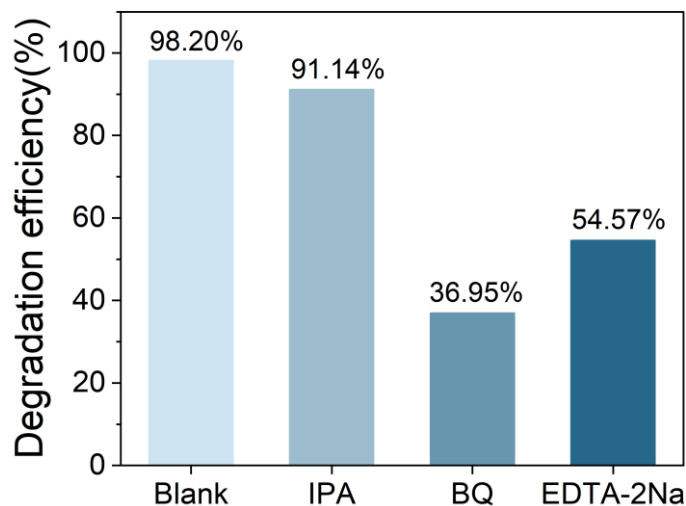


图 4-17 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的自由基捕获实验

Fig. 4-17 Free radical trapping experiments of DF-TiO<sub>2</sub>/CuO.

基于以上结果, 水蒸发协同光催化机制总结如下: DF 中丰富的 C、N 和 S 元素可以实现 TiO<sub>2</sub> 的晶格掺杂, CuO 的引入能拓宽 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围, 与 DF-TiO<sub>2</sub> 形成异质结结构, 电子从 TiO<sub>2</sub> 的导带转移至 CuO 的导带, 空穴从 CuO 的价带转移至 TiO<sub>2</sub> 的价带, 降低了 TiO<sub>2</sub> 带隙和电子-空穴对复合速率, 提高可见光驱动的光催化效率<sup>[139]</sup>。在 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的光催化过程中, 染料分子首先进入 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶内部, 与 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 接触, 光诱导电子激发形成电子-空穴对, 导带上的电子与

表面的溶解氧反应形成 $\cdot\text{O}_2^-$ ，而空穴与水分子反应形成 $\cdot\text{OH}$ 。多余的 $\cdot\text{h}^+$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 与染料分子进行氧化反应以形成小分子。DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的光热效应是分子的热振动造成的，光热效应可以促进光催化反应从而提高光降解效率，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 在催化过程中，吸收光能后，部分光能以热能的形式释放，从而促进 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的水蒸发性能，因此，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶具有优异的水蒸发及水净化性能。

#### 4.4 本章小结

本章中，通过醋酸铜混合 DF-TiO<sub>2</sub> 前驱体溶液，溶剂热法制备 CuO 改性 DF-TiO<sub>2</sub> 催化剂，实现了 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的光响应范围扩大至可见光区，同时，将 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 催化剂引入 CS-PVA@DFC 复合水凝胶中，成功制备了一种 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶，该水凝胶具有水蒸发协同光催化双功能。对 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶进行了性能表征，并进行机理分析。具体研究结果如下：

(1) 通过 CuO 掺杂改性 DF-TiO<sub>2</sub>，制备出 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化剂，CuO 的引入进一步提高了 DF-TiO<sub>2</sub> 的可见光响应范围，降低了 DF-TiO<sub>2</sub> 带隙，降低了电子-空穴对复合率。研究醋酸铜的掺杂量以及不同 DF 添加量对 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化性能的影响，最优 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化剂对 MO 溶液的降解效率在 2 h 后可达 98.20%，进一步研究 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶的水蒸发及光催化性能。

(2) 将最优 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 引入 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶中，研究不同 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化剂的含量对 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶太阳能水蒸发以及光催化性能的影响，确定最优 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶。进一步研究 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶的不同染料水蒸发及光催化性能。

(3) 研究了 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶对 MO、RhB、MB、TC 等目标污染物的水蒸发及光催化性能。并对 MO 染料进行长时间的水蒸发及光催化性能测试，实验结果表明：DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶 5 h 的蒸发速率为  $1.88 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，同时对阴离子染料 MO 的降解效率为 93.50%，对阳离子染料 RhB 的降解效率为 81.10%。此外，水凝胶在连续蒸发 5 h 后对 MO、RhB、MB、TC 在内的各种污染物保持其稳定的蒸发性能。所得的 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶同时具有优异的水蒸发性能和处理多种污染物高效的水净化性能。

(4) 阐明了 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶的太阳能水蒸发协同光催化机理。DFC 气凝胶的高吸光性、CS-PVA 水凝胶的连续供水性、DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的可见光催化性能，以及水凝胶和 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 的相互作用促进太阳能水蒸发及其光催化性能。

## 第5章 结论与展望

### 5.1 结论

本论文旨在研究羽绒碳复合水凝胶（CS-PVA@DFC）制备及其水蒸发和染料吸附性能、羽绒改性二氧化钛/羽绒碳复合水凝胶（DF-TiO<sub>2</sub>/DFC）以及羽绒改性二氧化钛/氧化铜/羽绒碳复合水凝胶（DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC）制备及其水蒸发和水净化性能。主要结论如下：

（1）CS-PVA@DFC 水凝胶的水蒸发和染料吸附性能。通过碳化、冻融循环等工艺制备了 CS-PVA@DFC 水凝胶，并对其同时水蒸发和染料吸附性能进行了系统研究，所制备的 CS-PVA@DFC 水凝胶具有优异的力学性能（压缩应力为 190.07 kPa）和 99.56% 的太阳光吸收率，在 5 h 内处理 MO 染料溶液具备稳定的高蒸发速率（ $2.34 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ），同时对染料的吸附效率为 70.39%。

（2）DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶的水蒸发和水净化性能。通过溶剂热法制备 DF-TiO<sub>2</sub> 光催化剂，并对其光催化性能进行了系统的研究，由于 DF 具备 C、N、S 等非金属元素，引入 DF 实现了 TiO<sub>2</sub> 的改性，DF-TiO<sub>2</sub> 对 MO 溶液的降解效率可达 96.39%。通过碳化、冻融循环等工艺制备了 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶，并对其同时水蒸发和光催化性能进行了系统研究，所制备的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶具有 97.45% 的高吸光性，充足的供水性和可见光驱动的催化性能，在对 MO 溶液连续蒸发 5 h 后，蒸发速率为  $2.14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，同时对 RhB、MB、TC 在内的各种污染物保持其稳定的蒸发性能，MO 溶液的降解效率为 93.1%。DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 复合水凝胶具有出色的太阳能水蒸发性能和水净化性能。

（3）DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶的水蒸发和水净化性能。通过溶剂热法制备 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 光催化剂，并对其光催化性能进行了系统的研究，由于 CuO 本身是一种可见光催化剂，但是光催化活性相对较低，引入 CuO 进一步提高了 DF-TiO<sub>2</sub> 的可见光响应范围，DF-TiO<sub>2</sub>/CuO 对 MO 溶液的降解效率可达 98.20%。通过碳化、冻融循环等工艺制备了 DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 水凝胶，并对其同时水蒸发和光催化性能进行了系统研究，所制备的 DF-TiO<sub>2</sub>/DFC 水凝胶具有 97.75% 的高吸光性，优异的亲水性（WCA 为  $10.72^\circ$ ）和可见光驱动的催化性能，在 5 h 后，MO 溶液的蒸发速率为  $1.88 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，RhB 溶液的蒸发速率为  $1.87 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，MB 溶液的蒸发速率为  $1.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，TC 溶液的蒸发速率为  $1.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，同时对阴离子染料 MO 的降解效率为 93.50%，对阳离子染料 RhB 的降解效率为 81.10%。DF-TiO<sub>2</sub>/CuO@DFC 复合水凝胶同时具有优异的水蒸发性能和处理多种污染物高效的水净化性能。

### 5.2 展望

本论文成功构建了三种羽绒基功能复合水凝胶，并研究了三种水凝胶的水蒸发性能以及水净化性能。由于加入了羽绒碳气凝胶材料，羽绒碳复合水凝胶具有优异的吸光性，

同时水凝胶具有优异的亲水性，羽绒碳气凝胶材料和水凝胶材料对染料具有吸附性能，羽绒碳复合水凝胶表现出优异的水蒸发和染料吸附性能。加入光催化剂材料，羽绒基复合水凝胶材料表现出优异的水蒸发和光催化性能。但其中有一些问题亟待解决。

（1）羽绒基复合水凝胶在光催化反应过程中仍催化效率较光催化剂低以及催化性能不稳定的问题，这主要是因为催化剂在水凝胶中分散性不足以及催化剂被包裹在水凝胶中，与染料分子接触有限，可以选择新型制备方法优化光催化剂在水凝胶中的分散性。

（2）羽绒基复合水凝胶在白天同时进行水蒸发和光催化，但是在无光条件下无法继续工作，为了高效利用，可以进一步探索其在无光条件的应用，通过加入储能材料，实现在无光条件下继续释放热量进行水蒸发和催化，因此，探究羽绒复合水凝胶全天候水蒸发和催化性能是可行的研究方向之一。

## 参考文献

- [1] 余晋昌. 基于乙炔黑的太阳能海水淡化膜的设计及制备 [D]. 河北: 燕山大学, 2023.
- [2] Wang X, Gan Q, Chen R, et al. Water delivery channel design in solar evaporator for efficient and durable water evaporation with salt rejection [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(21): 7753-61.
- [3] Li J, Zhou X, Mu P, et al. Ultralight biomass porous foam with aligned hierarchical channels as salt-resistant solar steam generators [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12(1): 798-806.
- [4] 张晓艳. 基于印染废水降解的 UiO-66 复合  $\text{TiO}_2$  多孔光电极拓扑结构调控研究 [D]. 浙江: 浙江理工大学, 2024.
- [5] Zhang X, Yang X T, Guo P X, et al. Solar interfacial evaporation at the water-energy nexus: bottlenecks, Approaches, and Opportunities [J]. *Solar Rrl*, 2023, 7(9): 2201098.
- [6] Fito J, Kefeni K K, Nkambule T T I. The potential of biochar-photocatalytic nanocomposites for removal of organic micropollutants from wastewater [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 829: 154648.
- [7] Ahmaruzzaman M. Biochar based nanocomposites for photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from water and wastewater [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 140: 111262.
- [8] 侯广开. 羽绒绒基碳材料的开发及其应用 [D]. 安徽: 安徽工程大学, 2023.
- [9] Gao D Y, Liu Z, Cheng Z L. 2D Ni-Fe MOF nanosheets reinforced poly(vinyl alcohol) hydrogels with enhanced mechanical and tribological performance [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125934.
- [10] Wei J, Du C, Li P, et al. Molecular-assembly route to fabricate a robust flexible hydrogel membrane for high-efficient and durable solar water purification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 295: 121335.
- [11] Wang L, Wei J, Fang K, et al. Biochar-based photothermal hydrogel for efficient solar water purification [J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 1157.
- [12] 秦蓁. 生物炭基光热转换和光催化材料的制备及其性能研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2021.
- [13] Song C, Qi D, Han Y, et al. Volatile-organic-compound-intercepting solar distillation enabled by a photothermal/photocatalytic nanofibrous membrane with dual-scale pores [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 9025-33.
- [14] Wu D, Zhao C, Xu Y, et al. Modulating solar energy harvesting on  $\text{TiO}_2$  nanochannel membranes by plasmonic nanoparticle assembly for desalination of contaminated

- seawater [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(11): 10895-904.
- [15] 袁保华. 基于光热水蒸发的染料废水协同净化系统的构筑及性能研究 [D]. 山东: 鲁东大学, 2022.
- [16] Mohan C C, Chiranjeevi C. A comprehensive review of advancements in solar and waste heat-based air humidification-dehumidification desalination [J]. *Solar Energy*, 2024, 284: 113045.
- [17] Wang J, Yang Z, Li Z, et al. Comprehensive review on atmospheric water harvesting technologies [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 69: 106836.
- [18] Liu J W, Zhang S Q, Du Y H, et al. Advances in full-day and year-round freshwater harvesting: Materials and technologies [J]. *Matter*, 2024, 7(12): 4161-79.
- [19] Shah Jahan L, Wenting H, Keli H, et al. What should we do for water security? A technical review on more yield per water drop [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 370: 122832.
- [20] Hussain M H A, Pozan Soylu G S. Synthesis of ionic liquid-assisted nanoparticles: high activity, fast removal for photodegradation of methylene blue in water [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2025, 236(2): 97.
- [21] Ramesh N, Lai C W, Johan M R B, et al. Progress in photocatalytic degradation of industrial organic dye by utilising the silver doped titanium dioxide nanocomposite [J]. *Heliyon*, 2024, 10(24): e40998.
- [22] Yang T Z, Gao H F, Chen H Y, et al. Insights and perspectives of chitosan-based hydrogels for the removal of heavy metals and dyes from wastewater [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 292: 139280.
- [23] Huang Y J, Luo Y D, Liu Z G, et al. Engineering carbon materials for organic pollutant removal via adsorption and photodegradation: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130872.
- [24] 宋光敏. 膜分离法在水和废水处理中的应用 [J]. *清洗世界*. 2023,39(10): 1671-8979.
- [25] Qian W, Yang Q, Zhang D, et al. Unlocking the potential of graphene oxide membranes: Microstructural tuning through metal-organic frameworks for water treatment progress [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357: 130140.
- [26] Hu Z, Sun Y, Zhou J, et al. Microplastics in wastewater plants: a review of sources, characteristics, distribution and removal technologies [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2024, 267: 104448.
- [27] Valenzuela L, Villajos B, Mesa Medina S, et al. An overview of the advantages of combining photo- and electrooxidation processes in actual wastewater treatment [J]. *Catalysts*, 2024, 15(1): 14.
- [28] Okut N, Hamzat A K, Rajakaruna R A D N V, et al. Agricultural wastewater treatment and reuse technologies: a comprehensive review [J]. *Journal of Water Process*

- Engineering, 2025, 69: 106699.
- [29] Priya A K, Alghamdi H M, Kavinkumar V, et al. Bioaerogels from biomass waste: An alternative sustainable approach for wastewater treatment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 282: 136994.
- [30] Sun H, Li J, Zhang Y, et al. Treatment of high concentration phenol wastewater by low-frequency ultrasonic cavitation and long-term pilot scale study [J]. Chemosphere, 2025, 370: 143937.
- [31] Yang N, Jun B-M, Choi J S, et al. Ultrasonic treatment of dye chemicals in wastewater: A review [J]. Chemosphere, 2024, 354: 141676.
- [32] Song K, Liu Y, Umar A, et al. Ultrasonic cavitation: tackling organic pollutants in wastewater [J]. Chemosphere, 2024, 350: 141024.
- [33] Zhu C, Xiao X, Wang X, et al. Sodium alginate/TiO<sub>2</sub> bilayer material multiphase photocatalytic degradation of seawater pollutants and synergistic seawater evaporation [J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(23): 27287-98.
- [34] Zhu C, Wang D, Bu S, et al. Nanofluid-peroxydisulfate integrated volumetric solar interfacial evaporation system for water evaporation and organic pollutant removal [J]. Water Research X, 2025, 26: 100293.
- [35] Abdelrazek E J E, Gahlan A A, Gouda G A, et al. Cost-effective adsorption of cationic dyes using ZnO nanorods supported by orange peel-derived carbon [J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 4123.
- [36] Patel D K, Won S-Y, Han S S. Banana peels-derived shape-regulated nanocellulose for effective adsorption of Nile blue A dye [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 293: 139384.
- [37] El-Dein W A S, Mahdi Z A, Lotfy H R. A comprehensive study on pomegranate (Punicagranatum) peels as a low-cost biosorbent: adsorption mechanisms, application, regeneration, and cost analysis [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2025, 197(3): 229.
- [38] khan Z, Kamal M, Jaafar J, et al. Recent advances in photoreactor designs for the degradation of persistent organic contaminants with influential effects of configuration and parameters: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 69: 106825.
- [39] Khosrowshahi M S, Hariri S A, Rahimi M, et al. Green synthesis of a ZnO/ZnS-decorated magnetic porous carbon hybrid for enhanced rhodamine B adsorption and photodegradation: A combined DFT and experimental study [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2025, 43: e01231.
- [40] Zhang Y, Gong S, Lu R, et al. Fresh water collection strategy: invasive plant-based cellulose aerogels for highly efficient interfacial solar evaporation [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148121.

- [41] Li Y, Shi Y, Wang H, et al. Recent advances in carbon-based materials for solar-driven interfacial photothermal conversion water evaporation: assemblies, structures, applications, and prospective [J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(11): e331.
- [42] Sun Y, Tan X, Yuan X, et al. Solar-driven interfacial evaporation: research advances in structural design [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153316.
- [43] 杨科. 木基太阳能界面蒸发材料的制备及其性能研究 [D]. 甘肃: 兰州大学, 2021.
- [44] Yan H, Li G, Zhang F, et al. Synthesis of structure-adjustable R-Au/Pt-CdS nanohybrids with strong plasmon coupling and improved photothermal conversion performance [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(10): 838.
- [45] Liu X, Zhu Q, Qian Y, et al. Enhanced photothermal interface evaporation via coupling of Ag-GO aerogel with thermal insulation substrate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360: 131080.
- [46] Tian R, Luo Y, Teng Y, et al. Superhydrophilic and porous carbon nanofiber membrane for high performance solar-driven interfacial evaporator [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130488.
- [47] 肖金坤. 氧化石墨烯基气凝胶太阳能水蒸发性能的研究 [D]. 湖北: 武汉工程大学, 2022.
- [48] Sun Z, Huang F, Cai Y, et al. A flexible sanded cotton fabric coated with Au@polypyrrole for seawater desalination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492: 152309.
- [49] Wu X, Lu Y, Ren X, et al. Interfacial solar evaporation: from fundamental research to applications [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(23): 2313090.
- [50] Tan R, Shridharan T S, Lee J H, et al. Defect-engineered black indium oxide: A high-performance photothermal material for solar-driven water purification [J]. *Desalination*, 2025, 599: 118440.
- [51] Mostafa H A, Osman O O, Abdelrhman Y, et al. Effect of ultrasonication time on the performance of carbon black water nanofluid in solar absorption [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2024: 1-13.
- [52] Chen G, Tong Y, Liu H, et al. Structure and composition-controlled synthesis of carbon nanotubes from metal-organic frameworks [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8(5): 2188-95.
- [53] Zhang X, Qi Z, Bai R, et al. Nitrogen-doped graphene aerogel toward efficient solar steam generation: synergistic effects of thermal conductivity and wettability [J]. *Langmuir*, 2025, 41(4): 2863-72.
- [54] Wan H, Fu X, Chen Y, et al. Biochar-based hydrogel evaporator with vertically arranged channels for efficient solar steam generation, desalination and water purification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130795.

- [55] Zhou M, Zhang L, Tao S, et al. Recent research advances in efficient solar-driven interfacial evaporation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151157.
- [56] Yu X, Fang J, Kong X, et al. Superabsorbent hydrogel evaporator with sandwich SA/CNTs/SA cellular wall for solar-driven water purification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159893.
- [57] Qiu C, Zhou J, Hu X, et al. Solar-driven interfacial evaporation coupling with photo-fenton of floating prussian blue/polypyrrole/paper film for volatile organic compounds-containing wastewater treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362: 131735.
- [58] 张志杰. 玉米芯生物质碳复合材料的界面蒸发性能及水处理应用研究 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2024
- [59] Huang J, Jing L, Zhang Q, et al. Interfacial solar vapor evaporator based on biologically natural composites [J]. *Nano Energy*, 2025, 133: 110458.
- [60] Zhang Z, Feng Z, Qi H, et al. Carbonized sorghum straw derived 3D cup-shaped evaporator with enhanced evaporation rate and energy efficiency [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, 32: e00414.
- [61] Saleque A M, Nowshin N, Ivan N A S, et al. Natural porous materials for interfacial solar steam generation toward clean water production [J]. *Solar Rrl*, 2022, 6(4): 2100986.
- [62] Tessema A A, Wu C-M, Motora K G, et al. A review on state of art of photothermal nanomaterials for interfacial solar water evaporation and their applications [J]. *Desalination*, 2024, 591: 117998.
- [63] Liang Y, Wang D, Yu H, et al. Recent innovations in 3D solar evaporators and their functionalities [J]. *Science Bulletin*, 2024, 69(22): 3590-617.
- [64] Li X K, Yang R, Zou L, et al. Reassessing the role of thermal convection in simultaneous water production and pollutant degradation in interfacial photothermal-photocatalytic systems [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(4).
- [65] Lu X, Mu C, Liu Y, et al. Recent advances in solar-driven interfacial evaporation coupling systems: Energy conversion, water purification, and seawater resource extraction [J]. *Nano Energy*, 2024, 120: 109180.
- [66] Li J, Cao Y, Ding K, et al. Research progress of industrial wastewater treatment technology based on solar interfacial adsorption coupled evaporation process [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 931: 172887.
- [67] Zhang B, Fan C, Guo W, et al. Cryptomelane modified biomass wastes for solar interfacial evaporation and stabilization of cadmium [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2023, 234(5): 325.
- [68] Lu Y, Zhang H, Fan D, et al. Coupling solar-driven photothermal effect into photocatalysis for sustainable water treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,

423: 127128.

- [69] Tian S, Zhou Z, Li X, et al. Applications of solar-driven interfacial evaporation-coupled photocatalysis in water treatment: A mini review [J]. *Desalination*, 2024, 592: 118159.
- [70] Yuan B, Sui Y, Dong J, et al. A high-efficiency solar water evaporation-photocatalysis system achieved by manipulating surface wettability and constructing heterojunction [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 611: 155678.
- [71] Niu R, Ding Y, Hao L, et al. Plant-mimetic vertical-channel hydrogels for synergistic water purification and interfacial water evaporation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40): 45533-44.
- [72] Ebrahimian Mashhadi M, Hassan M M, Yang R, et al. All-in-one hybrid solar-driven interfacial evaporators for cogeneration of clean water and electricity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 35(2): 2412870.
- [73] 孙洋. 多功能碳基光热转换材料及其界面水蒸发性能 [D]. 辽宁: 大连理工大学, 2022.
- [74] Mao Z, Wang Q, Yu Z, et al. High performance solar-driven power–water cogeneration for practical application: from micro/nano materials to beyond [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(34): 22648-63.
- [75] Gui J, Li C, Cao Y, et al. Hybrid solar evaporation system for water and electricity co-generation: Comprehensive utilization of solar and water energy [J]. *Nano Energy*, 2023, 107: 108155.
- [76] Hu G X, Liu H J, Liu K K, et al. All-in-one carbon foam evaporators for efficient co-generation of freshwater and electricity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 20: 2423781.
- [77] Wei W, Li Y, Zeng L, et al. Water transport modulation, salt recovery and evaporation-induced power generation based on MWCNTs evaporators [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 719: 123728.
- [78] Zhao J, Liu Z, Low S C, et al. Electrospinning technique meets solar energy: electrospun nanofiber-based evaporation systems for solar steam generation [J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(4): 1318-48.
- [79] 邓兴发. 地质聚合物/碳基光蒸发膜材料制备及其处理含盐废水的应用研究 [D]. 广西: 广西大学, 2024.
- [80] Liu Z, Miao Y, Shi Y, et al. Natural down fiber-reinforced and polypyrrole-modified silk fibroin composite aerogel for efficient solar steam generation toward seawater desalination and wastewater treatment [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 257: 128678.
- [81] Singh A, Pal D B, Mohammad A, et al. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: new insight [J]. *Bioresource Technology*, 2022,

- 343: 126154.
- [82] Liu Z, Huang X, Miao Y, et al. Eggplant biomass based porous carbon for fast and efficient dye adsorption from wastewater [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 187: 115510.
- [83] Sadiq A C, Olasupo A, Ngah W S W, et al. A decade development in the application of chitosan-based materials for dye adsorption: A short review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 1151-63.
- [84] Sun Z, Qu K, Li J, et al. Self-template biomass-derived nitrogen and oxygen co-doped porous carbon for symmetrical supercapacitor and dye adsorption [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(4): 1413-24.
- [85] Toyoda M, Inagaki M. Carbon materials for solar steam-generation [J]. *Carbon*, 2023, 214: 118373.
- [86] Ye Z M, Zhao B, Wang Q, et al. Crack-induced superelastic, strength-tunable carbon nanotube sponges [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44): 2303475.
- [87] Zhu T X, Ni Y M, Biesold G M, et al. Recent advances in conductive hydrogels: classifications, properties, and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(2): 473-509.
- [88] Ji D, Park J M, Oh M S, et al. Superstrong, superstiff, and conductive alginate hydrogels [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3019.
- [89] He N, Yang Y F, Wang H A, et al. Ion-transfer engineering via janus hydrogels enables ultrahigh performance and salt-resistant solar desalination [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(24): 2300189.
- [90] Zhang W, Zheng T, Zhu H, et al. Insight into the role of the channel in photothermal materials for solar interfacial water evaporation [J]. *Renewable Energy*, 2022, 193: 706-14.
- [91] Benhalima T, Mokhtari M, Ferfera-Harrar H. Synergistic adsorption/photodegradation effect for effective removal of crystal violet dye and acetamiprid pesticide using  $\text{Fe}^{3+}$  cross-linked ternary carboxymethyl cellulose/polyaniline/ $\text{TiO}_2$  photocomposites [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 57: 104670.
- [92] Zhao J, Liu Z, Low S C, et al. Biomimetic hydrophilic CuO-nanocluster/nanofibrous thin-film skeleton/hydrophilic CuO-nanocluster architecture membrane for efficient and stable solar water evaporation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 969: 172377.
- [93] Kaur Y, Jasrotia T, Kumar R, et al. Adsorptive removal of eriochrome black T (EBT) dye by using surface active low cost zinc oxide nanoparticles: A comparative overview [J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130366.
- [94] Song Y X, Rong M Z, Zhang M Q. Improvement of multiple-responsive shape memory effects of wool through increasing the content of disulfide bonds [J]. *Polymer*, 2020, 188:

122130.

- [95] Cheng P, Peng Y, Li S, et al. 3D printed continuous fiber reinforced composite lightweight structures: A review and outlook [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 250: 110450.
- [96] Talreja R, Waas A M. Concepts and definitions related to mechanical behavior of fiber reinforced composite materials [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 217: 109081.
- [97] Greenough S, Kurian J K, Gariépy Y, et al. Protein-based biochars as potential renewable fillers in styrene-butadiene rubber composites [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 167: 105697.
- [98] Windt X, Scott E L, Seeger T, et al. Fourier transform infrared spectroscopy for assessing structural and enzymatic reactivity changes induced during feather hydrolysis [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(44): 39924-30.
- [99] Aljar M A A, Rashdan S, Almutawah A, et al. Synthesis and characterization of biodegradable poly(vinyl alcohol)-chitosan/cellulose hydrogel beads for efficient removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II), and Co(II) from water [J]. *Gels*, 2023, 9(4): 328.
- [100] Feng Z, OuYang X, Zhou S, et al. Carbonized sunflower stalks with or without storage tissue for highly efficient water purification and desalination [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110284.
- [101] Gao Y, Cai P, Zhong L, et al. Chitosan-polyvinyl alcohol-diatomite hydrogel removes methylene blue from water [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 254: 127886.
- [102] Ahmed E M, Isawi H, Morsy M, et al. Effective nanomembranes from chitosan/PVA blend decorated graphene oxide with gum rosin and silver nanoparticles for removal of heavy metals and microbes from water resources [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 39: 102980.
- [103] Katowah D F, Ismail S H, Sadek A H, et al. Ultrasensitive QCM sensor development for monitoring of methyl orange dye in aqueous phase based on novel cross-linked chitosan/PVA/GO/Ce-ZnO nanocomposite film [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 297: 116804.
- [104] Matyasovsky J, Sedliacik J, Simon P, et al. Antioxidation activity of cysteine and cystine prepared from sheep wool [J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2020, 115(5): 166-75.
- [105] Tassanapukdee Y, Prayongpan P, Songsrirote K. Removal of heavy metal ions from an aqueous solution by CS/PVA/PVP composite hydrogel synthesized using microwaved-assisted irradiation [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 101898.

- [106] Liu R, Xu X, Zhuang X, et al. Solution blowing of chitosan/PVA hydrogel nanofiber mats [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 1116-21.
- [107] Tu W, Liu Y, Xie Z, et al. A novel activation-hydrochar via hydrothermal carbonization and KOH activation of sewage sludge and coconut shell for biomass wastes: Preparation, characterization and adsorption properties [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 593: 390-407.
- [108] Wang D, Wang Z, Zheng X, et al. Activated carbon fiber derived from the seed hair fibers of *metaplexis japonica*: novel efficient adsorbent for methylene blue [J]. Industrial Crops and Products, 2020, 148: 112319.
- [109] Wang W, Zhang H, Shen J, et al. Facile preparation of magnetic chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogel beads with excellent adsorption ability via freezing-thawing method [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 553: 672-80.
- [110] Garnica-Palafox I M, Estrella-Monroy H O, Benítez-Martínez J A, et al. Influence of genipin and multi-walled carbon nanotubes on the dye capture response of CS/PVA hybrid hydrogels [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2022, 30(11): 4690-709.
- [111] Wang Z, Wu X, He F, et al. Confinement capillarity of thin coating for boosting solar - driven water evaporation [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(22): 2011114.
- [112] 田程. 花粉衍生分级多孔光热材料的制备及其水蒸发性能研究 [D]. 海南: 海南大学, 2021.
- [113] Hou Q, Zhou H, Zhang W, et al. Boosting adsorption of heavy metal ions in wastewater through solar-driven interfacial evaporation of chemically-treated carbonized wood [J]. Science of The Total Environment, 2021, 759: 144317.
- [114] Navarra W, Ritacco I, Sacco O, et al. Density functional theory study and photocatalytic activity of ZnO/N-doped TiO<sub>2</sub> heterojunctions [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(16): 7000-11.
- [115] 孙雨兴. 改性二氧化钛基催化剂对水中有机污染物的光催化降解与机理探究 [D]. 重庆: 西南大学, 2024.
- [116] Borghesi F, Migani F, Andreotti A, et al. Metals and trace elements in feathers: A geochemical approach to avoid misinterpretation of analytical responses [J]. Science of The Total Environment, 2016, 544: 476-94.
- [117] Lu W, Zhu H, Birmingham B, et al. Phase transition of individual anatase TiO<sub>2</sub> microcrystals with large percentage of (001) facets: a Raman mapping and SEM study [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(4): 3199-210.
- [118] Alqarni L S, Algethami J S, El Kaim Billah R, et al. Synthesis and characterization of a crosslinked deacetylated chitin modified chicken bone waste-derived hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub> biocomposite for defluoridation of drinking water [J]. International Journal of

- Biological Macromolecules, 2024, 282: 136839.
- [119] Wu R, Liu W, Bai R, et al. Enhanced photocatalytic activity of porous TiO<sub>2</sub> containing C/P/K derived from grapefruit peel [J]. RSC Advances, 2024, 14(22): 15604-18.
- [120] Venkataprasanna K S, Prakash J, Mathapati S S, et al. Development of chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide loaded with vanadium doped titanium dioxide patch for visible light driven antibacterial activity and accelerated wound healing application [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 1430-48.
- [121] Erjeno D J D, Asequia D M A, Osorio C K F, et al. Facile synthesis of band gap-tunable kappa-carrageenan-mediated C,S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for enhanced dye degradation [J]. ACS Omega, 2024, 9(19): 21245-59.
- [122] Zhang W, Ou M, Yang C. Experimental and theoretical studies on the photoelectrocatalytic property of titanium dioxide nanoarrays improved by S,N co-doped graphene quantum dots [J]. Vacuum, 2024, 225: 113259.
- [123] Liu K, Wang N, Li J, et al. Photoelectrochemical water oxidation to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based on N-TiO<sub>2</sub> derived from NH<sub>2</sub>-MIL-125 and in-situ application on degradation dye [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 128: 586-96.
- [124] Aswathappa S, Dai L, Sahaya Jude Dhas S, et al. Size-dependent anatase to rutile phase transition under acoustic shocked conditions – A case study of TiO<sub>2</sub> bulk and nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2025, 681: 161501.
- [125] Iatsunskyi I, Gottardi G, Micheli V, et al. Atomic layer deposition of palladium coated TiO<sub>2</sub>/Si nanopillars: ToF-SIMS, AES and XPS characterization study [J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148603.
- [126] Lim C, An H-R, Lee H, et al. Carbon-titanium dioxide heterogeneous (photo)catalysts (C-TiO<sub>2</sub>) for highly efficient visible light photocatalytic application [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 241: 109997.
- [127] Wang K, Xue B, Wang J L, et al. Construction of indium oxide/N-doped titanium dioxide hybrid photocatalysts for efficient and selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(36): 19791-801.
- [128] Yu H, Zhang M, Wang Y, et al. Low-temperature strategy for vapor phase hydrothermal synthesis of C\N\S-doped TiO<sub>2</sub> nanorod arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 98: 130-9.
- [129] Yang C, Shang S, Li X-y. Fabrication of sulfur-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array as a conductive interlayer of PbO<sub>2</sub> anode for efficient electrochemical oxidation of organic pollutants [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 258: 118035.
- [130] Ao Y, Xu J, Fu D, et al. Synthesis of C,N,S-tridoped mesoporous titania with enhanced visible light-induced photocatalytic activity [J]. Microporous and Mesoporous Materials,

- 2009, 122(1-3): 1-6.
- [131] Zhang S, Wang R, Zhu J, et al. Two-step synthesis of coconut shell biochar-based ternary composite to efficiently remove organic pollutants by photocatalytic degradation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112963.
- [132] Lin Y C, Liang F-y, Fu C k, et al. Removal of isopropanol by synergistic non-thermal plasma and photocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 126874.
- [133] Ihsanullah I. MXenes as next-generation materials for the photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107381.
- [134] Chen Y, Wang X, Liu B, et al. Directional regulation of reactive oxygen species in titanium dioxide boosting the photocatalytic degradation performance of azo dyes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 673: 275-83.
- [135] Ruan X, Li S, Huang C, et al. Catalyzing artificial photosynthesis with TiO<sub>2</sub> heterostructures and hybrids: emerging trends in a classical yet contemporary photocatalyst [J]. Advanced Materials, 2024, 36(17): 2305285.
- [136] Wang Q, Ren S, Hu S, et al. Thermal decomposition synthesis of CuO on TiO<sub>2</sub> NTs as promising photocatalysts for effective photoelectrocatalytic hydrogen evolution and pollutant removal [J]. Environmental Research, 2025, 268.
- [137] Jiménez Bolaina G, Rojas Blanco L, Paraguay-Delgado F, et al. TiO<sub>2</sub>-CNT's-Cu thin films: photocatalytic applications in the visible region [J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2023, 19(1): 141-50.
- [138] Azar Z, Pour-Ali S, Tavangar R. Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> generation via in-situ grown CuO-decorated TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti-Cu alloys: A synergistic thermo-electrochemical approach [J]. Materials Today Communications, 2025, 42: 111190.

## 攻读学位期间发表的论文

- [1] Xu Z, **Yang Q**, Zheng X, Liu X, Zhao J, Tan S H, Liu Z. All-weather-available down carbon fiber hydrogel with enhanced mechanical properties for simultaneous efficient clean water generation and dye adsorption from dye wastewater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 669: 864-76.
- [2] Xu Z, **Yang Q**, Wang L, Guan M, Liu Z, Zhao J. Biomimetic microspheres with rough structure by the geometric potential theory, Thermal Science, 2024, 28(3): 2269-2275.
- [3] Li L, **Yang Q**, Shi Y, Zhou L, Li W, Zhao J, Liu Z. Polypyrrole-modified natural eggplant aerogel with high shaper ecovery for simultaneous efficient clean water generation and heavy metalion adsorption from wastewater. Separation and Purification Technology, 2024, 331, 125669.
- [4] Lele Li, **Qinqin Yang**, Xianhong Zheng, Lei Zhou, Siew Chun Low, Jianghui Zhao\*, Zhi Liu\*. Ultra-high salt-resistant eggplant carbon evaporator: Evaporation performance and salt-resistance mechanism. [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 368, 132974.
- [5] **Yang Q**, Zhao J, Xu Z, Zhuang M, Lai Y, Liu Z. Biomass multi-doped TiO<sub>2</sub> hybrid hydrogel for bifunctional clean water production and photocatalytic decontamination. (已投搞)

## 获奖情况

第九届安徽省“互联网+”大学生创新创业大赛铜奖，2023.09  
第五届全国大学生绿色染整科技创新竞赛获二等奖，2024.06  
校级优秀毕业生，2025

## 致 谢

行文至此，意味着我的硕士求学之旅即将画上句点。回首这段交织着探索、挑战与成长的时光，心中唯有感恩。

首先，谨以最诚挚的敬意感谢徐老师，刘老师，赵老师对我的帮助。感谢徐老师对我学习生活等方面的关心和帮助，每当我遇到难题时，徐老师总是耐心地为我解答，引导我找到解决问题的方法。在我生活中遇到困惑和挑战时，徐老师也总是第一个伸出援手，给予我鼓励和支持。徐老师的悉心指导不仅让我在学业上取得了显著的进步，更让我学会了如何独立思考和面对困难，这份宝贵的财富将伴随我一生。感谢刘老师从选题方向、实验设计到论文撰写的全程悉心指导，您严谨的治学态度与前沿的学术视野为我树立了科研路上的标杆。每当研究陷入瓶颈时，您富有启发性的点拨令我豁然开朗。感谢赵老师对我实验上的指导。师恩如海，铭记于心。

感谢课题组的全体同窗。难忘与你们共同研讨的深夜，感谢师兄，以及师弟师妹们在实验数据处理中的鼎力相助，感谢室友和朋友们，很幸运与你们相遇，虽然最后我们会天各一方，希望你们以后都会前程似锦。

特别感谢我的父母与家人。你们始终以无条件的支持包容我的每一次选择，在我焦虑迷茫时给予精神港湾。你们的爱与信任，是我勇往直前的永恒动力。

最后，感谢学院的所有老师，向参与论文评审及答辩的各位专家致以谢意，感谢你们在百忙中拨冗指正。文中不足之处，恳请批评指正。