



基于静电纺丝实验法的氧化石墨烯复合无纺布光热转换性能的特性研究

黄金, 冯婷, 高助威, 张雁青, 王洁琼, 曹阳, 刘钟馨

引用本文:

黄金, 冯婷, 高助威, 等. 基于静电纺丝实验法的氧化石墨烯复合无纺布光热转换性能的特性研究[J]. *发光学报*, 2020, 41(2): 134–139.

HUANG Jin, FENG Ting, GAO Zhu-wei, et al. Characteristics of Photothermal Conversion Performance of Graphene Oxide Composite Non-woven Fabric Based on Electrospinning Experiment[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 134–139.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204102.0134>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯/硒化锌纳米光电材料的制备及其蓝光发射特性

Preparation and Characteristics of Reduced Graphene Oxide-zinc Selenide Nano Optoelectronic Materials
发光学报. 2014(7): 767–771 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143507.0767>

静电纺Ag/WO₃复合纳米纤维及其光催化性能

Electrospinning Fabrication of Ag/WO₃ Nanofibers and Photocatalytic Performance
发光学报. 2019, 40(1): 39–44 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194001.0039>

电化学法制备的还原氧化石墨烯薄膜及其光电性能研究

Photoelectric Conversion Properties of Graphene Oxide Film Prepared by Electrochemical Deposition
发光学报. 2014, 35(2): 142–148 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143502.0142>

氧化石墨烯作为共蒸镀掺杂材料在OLED中的应用

Graphene Oxide as Doping Material for Assembling OLEDs via Thermal Co-evaporation with NPB and Alq₃
发光学报. 2013, 34(5): 595–599 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133405.0595>

一步水热法合成的石墨烯量子点及其在锰离子探测中的应用

One-step Hydrothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots and The Application for Mn²⁺ Detection
发光学报. 2015, 36(4): 413–418 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153604.0413>

文章编号: 1000-7032(2020)02-0134-06

基于静电纺丝实验法的氧化石墨烯 复合无纺布光热转换性能的特性研究

黄 金^{1,2}, 冯 婷³, 高助威^{1,2}, 张雁青³, 王洁琼³, 曹 阳¹, 刘钟馨^{1,2*}

(1. 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南 海口 570228;

2. 海南省精细化工重点实验室, 海南 海口 570228; 3. 海南大学 化学工程与技术学院, 海南 海口 570228)

摘要: 氧化石墨烯是工业常用的化学试剂。为了测试其光热转换性能,采用了改进的 Hummers 方法制取氧化石墨烯(GO)分散液,进而通过静电纺丝制备 PVA-GO 复合膜,运用紫外吸收漫反射光谱(UVRS)分析了 PVA-GO 复合膜的吸光性能,通过电子天平连接计算机软件测量 PVA-GO 蒸发水量。结果表明,在一定范围内,随着 GO 质量浓度的增加,PVA-GO 蒸发水量不断增加。当 GO 质量浓度达到 7% 时,PVA-GO 复合膜能够较好地由静电纺丝成纤维网状结构,同时又具有良好的光热转换效果。通过扫描电镜(SEM)分析 PVA-GO 复合膜的表面特征,发现无添加 GO 的 PVA 膜是纤维丝状结构,表面光滑,且纤维直径大小一致,分布均匀。当在 PVA 中填充 7% GO 时,纤维网接而成,部分 GO 均匀包裹纤维丝。在真空环境下,423 K 高温处理后,PVA-GO 复合膜致密度增加,GO 附着纤维丝程度提升。当使用 980 nm 红外激光辐射时,PVA-GO 复合膜的蒸发速率为 0.81 kg/(m²·h),约是聚乙烯醇膜的两倍。同时,蒸发效率达到 51%。这不仅提高了光热转换性能,增加了光能利用率,还可以为海水淡化的工业应用提供参考。

关键词: 静电纺丝实验法; 聚乙烯醇; 光热转换性能; 氧化石墨烯; 海水淡化

中图分类号: TB34; TQ342.8 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20204102.0134

Characteristics of Photothermal Conversion Performance of Graphene Oxide Composite Non-woven Fabric Based on Electrospinning Experiment

HUANG Jin^{1,2}, FENG Ting³, GAO Zhu-wei^{1,2}, ZHANG Yan-qing³,
WANG Jie-qiong³, CAO Yang¹, LIU Zhong-xin^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Tropical Island Resources Advanced Materials, Ministry of Education, Haikou 570228, China;

2. Key Laboratory of Fine Chemicals of Hainan Province,

Hainan Fine Chemical Engineering Technology Research Center, Haikou 570228, China;

3. School of Chemical Engineering and Technology, Hainan University, Haikou 570228, China)

* Corresponding Author, E-mail: liuzhongxin@hainanu.edu.cn

Abstract: Graphene oxide is a chemical reagent, which is commonly used in the industry. In order to test its photothermal conversion performance, an experiment was made. The advanced Hummers method was used to prepare graphene GO dispersion, and the PVA-GO composite membrane was prepared by electrospinning. The absorbance performance was analyzed by UV reflectance spectroscopy(UVRS). The results show that the amount of evaporated water of PVA-GO was increased with the increase of GO mass concentration. This phenomenon could be measured by the electronic

收稿日期: 2019-11-08; 修订日期: 2019-12-11

基金项目: 海南省基础与应用基础研究计划(自然科学领域)高层次人才项目(2019RC141); 海南省研究生创新科研项目(Hys2018-53)资助

Supported by High-level Talent Project Basic and Applied Basic Research Program for Hainan Province(2019RC141); Innovative Research Projects for Postgraduate Students of Hainan Province(Hys2018-53)

balance. When the GO mass concentration reached 7%, the performance of PVA-GO composite membrane would be better. The PVA-GO composite membrane was electrospinning into a fibrous network structure, which has a good photothermal conversion performance. The surface characteristics of the PVA-GO composite membrane were analyzed by SEM. The PVA membrane without added GO was a filamentous structure with a smooth surface and uniform fiber diameter distribution. When the PVA was filled with 7% GO, the fiber structure was reticular and part of the GO uniformly wrapped the fiber filament. In the vacuum environment, the density of the PVA-GO composite membrane increased after the 423 K high temperature treatment and the degree of GO attaching fiber filaments increased. The evaporation rate of the PVA-GO composite membrane was $0.81 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ when irradiated with 980 nm infrared laser. The evaporation efficiency could reached 51%, which was about two times that of the polyvinyl alcohol membrane. This can not only improve the utilization of light evaporation, but also provide reference for the desalination industry.

Key words: electrospinning experiment; polyvinyl alcohol; photothermal conversion performance; graphene oxide; seawater fresh water

1 引言

光热转化功能材料由于能将光能转化成热能而倍受青睐,并在生物技术及海水淡化工程领域成为研究热点^[1-4]。氧化石墨烯(GO)作为近些年发现的碳系二维纳米材料,具有许多优异的性能,如比表面积大、力学强度高、对近红外(NIR)区域的光具有很高的吸收度以及较高的热传导率等。另外,氧化石墨烯片层边缘含有大量羧基、羟基以及环氧基等亲水基团,可与多种聚合物链段反应嵌合形成较强的作用力。然而,由于石墨烯具有很高的透明度,导致其吸光系数较低,故通常将其与吸光系数较高的聚合物材料相结合从而得到具有更高的光热转化效率的复合材料^[5-8]。聚乙烯醇是一种水性无味无毒的具有良好生物相容性和热稳定性的高聚物,同时具有较好的成膜性和亲水性,可以通过机械混合的方法提高复合材料的光热吸收转换率。目前复合石墨烯材料的制备都是简单的机械混合,这种混合容易产生缺陷,且分散不均匀^[9-10]。静电纺丝技术是将聚合物溶液先纺成纤维丝再任其自由形成纤维膜的过程,与传统的纺丝技术相比,能得到孔隙更密集、孔径更小、比表面积更大的产品^[11-14]。

本文通过实验室自主研发的氧化石墨烯(GO)与聚乙烯醇(PVA)通过电纺丝实验法制备PVA-GO复合膜,在980 nm的激发光源下研究复合膜光热转换性能。系统讨论了添加不同浓度GO量复合膜光热转换效果、膜表面温度随时间

的变化以及光热转换速率。

2 实验

2.1 实验原料

实验原料包括:盐酸、浓硫酸、过氧化氢(分析纯,西陇化工股份有限公司),石墨(1 200目,湖南省郴州市微晶石墨制品厂),高锰酸钾、聚乙烯醇(分析纯,湖北信康医药化工有限公司),氧化石墨烯(实验室自主研发)。

2.2 聚乙烯醇的制备

在250 mL的三口烧瓶中先加入13.5 g聚乙烯醇颗粒,再称取137 mL去离子水加入烧瓶内,90 °C恒温搅拌3 h(10 800 s),制备质量分数为9%的PVA溶液。

2.3 聚乙烯醇氧化石墨烯(PVA-GO)复合膜的制备

配制7% PVA-GO溶液填充在10 mL注射器中,22号不锈钢针头,设置接收屏与发射端针头间的距离为12 cm,正高压为22.3 kV,负高压为-2.56 kV,温度为27 °C,湿度为33%,在该条件

表1 静电纺丝溶液的组成

Tab. 1 Composition of electrospinning solution

Parameters	9% PVA/g	GO/g	去离子水/mL
PVA-0% GO	10	0.000 0	6
PVA-1% GO	10	0.009 2	6
PVA-3% GO	10	0.027 4	6
PVA-5% GO	10	0.045 2	6
PVA-7% GO	10	0.063 1	6

下进行静电纺丝。

2.4 膜的特征

使用 Hitachi S-3000N 型扫描电子显微镜(工作电压 30 kV)观察分析样品的微观形貌,通过 IR 热成像(HT-02, Xinsite China)记录膜表面的温度,激发光源为 980 nm 的红外激光器(DS3-11312-212-K980FA2FN-20.00 W)。实验室电子天平连接电脑软件监控水体的蒸发损失量。

3 结果与讨论

3.1 PVA-GO 复合膜实物图与形貌分析

图 1(a)为静电纺丝 PVA 添加 GO 两种状态的复合膜,可以看出,干燥的时候复合膜有点发白,是复合材料中的 PVA,当润湿的时候,由于光的折射作用,整个复合膜变黑。GO 与 PVA 都是亲水材料,由于水的蒸发,有利于整体的光热转换。图 1(b)为 PVA-GO 膜材料在去离子水中浸泡 3 h 并超声 1 800 s 后的状态,可看到去离子水中出现少量黑色悬浮物即掉落的 GO 颗粒,但是整体变化不大,说明 GO 与 PVA 的结合性很好,且浸泡后用手用力揉搓,仅会偶尔掉落微小的 PVA-GO 片层结构。

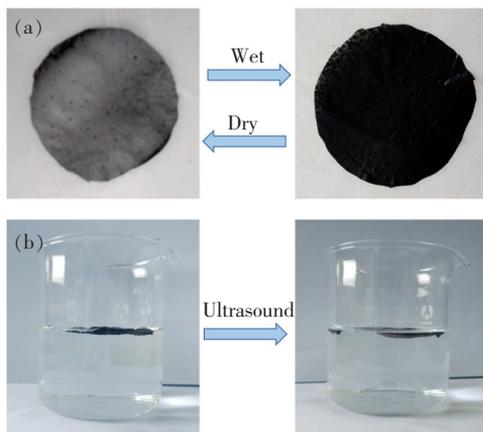


图 1 (a)PVA-GO 膜两种状态实物图;(b)PVA-GO 膜超声后的状态图。

Fig. 1 (a) Two states physical map of PVA-GO film . (b) PVA-GO film state diagram after ultrasonic.

图 2(a)为添加 GO 的 PVA 膜材料的 SEM 结果,可清晰地看到一根一根的纤维丝结构,在 5 μm 的情况下,可看到纤维丝表面很平滑,且纤维直径很均匀。图 2(c)为 PVA-GO 材料的 SEM 结果,可看到纤维丝网并不是一根一根的纤维连接而成,中间有粘结成块的现象出现,将粘结成块的

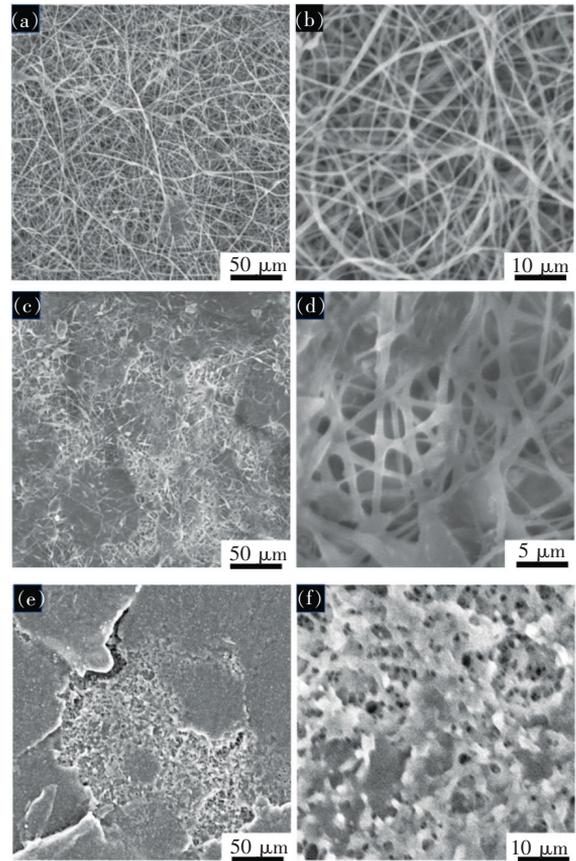


图 2 (a)原始的 PVA 膜;(b)放大后的样品;(c)掺杂氧化石墨烯的 PVA 膜;(d)放大后的样品;(e) 150 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理过的 PVA-GO 复合膜;(f)放大后的样品。

Fig. 2 (a) Pristine PVA membrane. (b) Amplified sample. (c) Doped graphene oxide PVA membrane. (d) Amplified sample. (e) 150 $^{\circ}\text{C}$ high temperature treated PVA-GO composite membrane. (f) Amplified sample.

部分放大可看到,在纤维丝上附着有添加进去的 GO,两者并没有十分完美的融合。图 2(e)为 PVA-GO 膜材料经高温处理过的 SEM 图,在整个视野内看不到纤维网的存在,因为 150 $^{\circ}\text{C}$ 高温加热导致丝状物质熔化凝结形成了平整的结构,在放大的视野内可看到高温后形成的是蜂窝状的结构,空隙更密集。

3.2 吸收光谱

根据吸收光谱(图 3)可知,加入石墨烯后对 PVA 材料的吸收带有很明显的改变,且很大程度上增强了其对光的吸收能力。PVA-GO 膜材料的吸光度在波长为 500 ~ 2 500 nm 区间为 0.75 左右,而未添加 PVA 材料在可见光区的吸光性能较弱,其吸光度仅为 0.23 左右。由此可见,引入 GO 后,将会提高材料的光热转化效率。

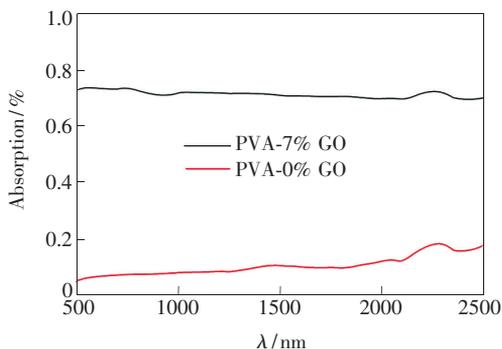


图 3 样品的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of the sample

3.3 PVA-GO 复合膜光热性能

对不同组分的 PVA-GO 复合膜材料用功率为 1 W 的 980 nm 激光分别照射 1 800 s, 试样蒸发水的损失量如图 4 所示。可以看出, 随着时间的延长, 水体的损失量增加; 对于加入不同组分的 GO, 随着添加的 GO 质量浓度不断提高, 水体的损失量也不断增加, 说明 GO 的加入使得 PVA-GO 复合膜的吸光性提高了。当加入 7% 质量浓度 GO 时, 水体蒸发量达到一个极值。

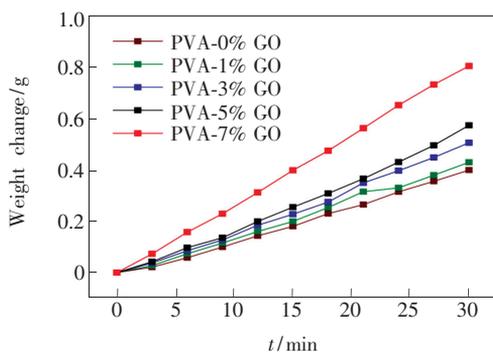


图 4 试样蒸发水的损失量

Fig. 4 Loss of the amount of water vaporized from the sample

为了进一步说明 PVA-GO 复合膜的光热转换, 利用红外成像仪记录了膜表面温度变化。在照射相同时间的条件下, PVA 膜与 PVA-GO 膜的红外成像仪图如图 5 所示。可以看出, PVA 膜初始温度为 27.8 °C, 添加 GO 的 PVA-GO 复合膜的初始温度为 28.4 °C, 在 980 nm 激光辐射 1 800 s 后, PVA 膜温度上升到 42.1 °C, PVA-GO 复合膜上升到 66.5 °C, 可以看出添加 GO 的复合膜上升了 38.1 °C, 未添加 GO 膜只上升了 14.3 °C。PVA-GO 复合膜在同等条件下温度上升得更高, 对光的吸收性更好。

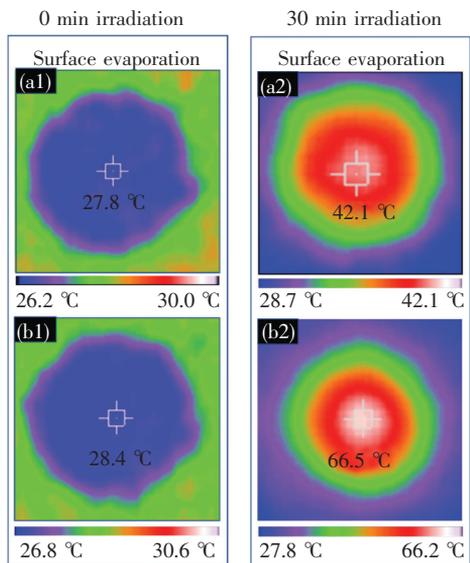


图 5 红外成像仪图。(a)PVA 膜; (b)PVA-GO 膜。

Fig. 5 Infrared imager figure. (a) PVA film, (b) PVA-GO film.

3.4 蒸发速率与蒸发效率

图 6 为样品的光热转化速率图, 可以看出, PVA 膜的蒸发速率只有 0.4 kg/(m²·h), 当添加 7% 石墨烯形成 PVA-GO 复合膜时, 其蒸发速率可达到 0.81 kg/(m²·h), 约是 PVA 膜蒸发速率的两倍, 并且随着 GO 添加量的增加, 整个复合膜的蒸发速率不断提高并趋于稳定。这说明 GO 对复合膜的光吸收有增加的作用。为了验证材料的光热转换的稳定性, 对同一个样品进行了 10 次光热转化实验, 结果如图 7 所示。可以看出, 10 次的转化效率可大概拟合成一条直线, 说明连续使用对材料的光热转化性能并不会太大的影响。该复合膜比较稳定, 可以多次重复使用, 且光热转换性能不会发生改变。

根据太阳能蒸汽产生效率进行评估, 其定义公式为:

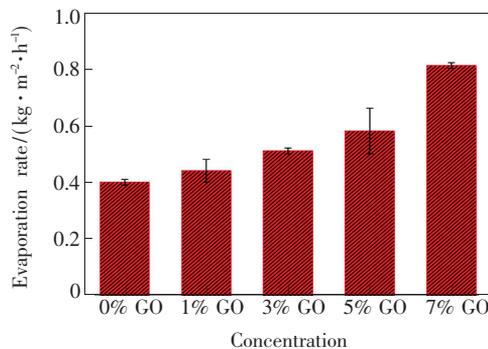


图 6 样品的光热转化速率图

Fig. 6 Photothermal conversion rate of samples

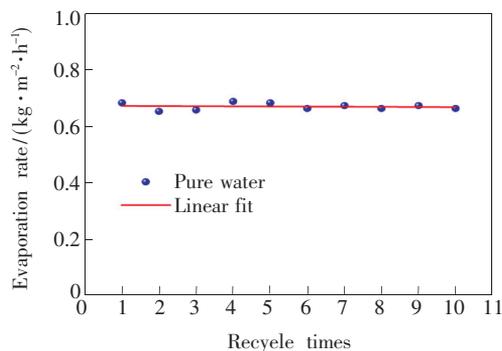


图 7 PVA-GO 的循环使用效果图

Fig. 7 Recycling effect chart of PVA-GO

$$\eta = \frac{\dot{m} \cdot h_{LV}}{q}, \quad (1)$$

其中 \dot{m} 代表热转化速率,单位是 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, h_{LV} 表示水的相变焓,单位是 J/g ; q 指的是光密度,单位是 kW/m^2 。

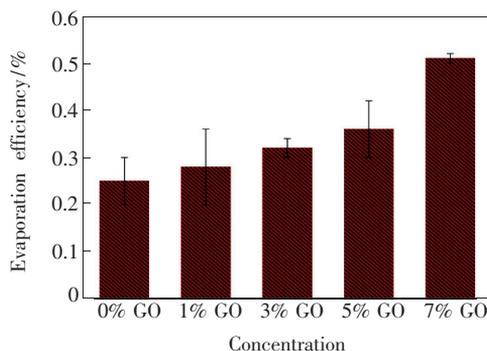


图 8 样品的光热转化效率图

Fig. 8 Photothermal conversion efficiency of sample

图 8 为样品的光热转化效率图。可以看出,蒸发效率随着加入 GO 的质量浓度的增加不断地增大,当石墨烯质量分数为 7% 时,复合膜的蒸发效率为 51%^[15-18]。

4 结 论

运用改进 Hummers 法自主研发了氧化石墨烯粉末,片层晶格结构完整,质量较好。利用静电纺丝实验法制备了 GO-PVA 复合膜。主要结论如下:

(1) 对 PVA 膜、PVA-GO 复合膜及高温处理过的 PVA-GO 复合膜进行 SEM 表征,发现混合 GO 对纤维直径不会产生太大影响,但会导致纤维丝粘结成片状,增加柔韧性。高温会导致纤维丝熔化,形成蜂窝结构,且颜色变黑,提高复合膜光热转化效率。

(2) 对制备所得样品进行光热转化实验,测得未添加 GO 的 PVA 膜的蒸发速率为 $0.40 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, PVA-GO 膜的蒸发速率为 $0.81 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,是纯 PVA 膜的 2 倍,说明 GO 的添加大大地改善了 PVA 的光学性能,光热转换效率可达 51%。

(3) PVA-GO 膜材料的循环性能良好,重复使用 10 次,其光热转换效率基本保持稳定。总体而言,这不仅提高了 PVA-GO 复合膜光热转换性能,增加了光能利用率,还可以为海水淡化的工业应用提供参考。

参 考 文 献:

- [1] GU L, KOYMEN A R, MOHANTY S K. Crystalline magnetic carbon nanoparticle assisted photothermal delivery into cells using CW near-infrared laser beam [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4:5106-1-10.
- [2] YU S T, ZHANG Y, DUAN H Z, *et al.*. The impact of surface chemistry on the performance of localized solar-driven evaporation system [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5:13600-1-10.
- [3] LIU Y M, YU S T, FENG R, *et al.*. A bioinspired, reusable, paper-based system for high-performance large-scale evaporation [J]. *Adv. Mat.*, 2015, 27(17):2768-2774.
- [4] LI C W, JIANG D G, HUO B B, *et al.*. Scalable and robust bilayer polymer foams for highly efficient and stable solar desalination [J]. *Nano Energy*, 2019, 60:841-849.
- [5] 邓尧, 黄肖容, 邬晓龄. 氧化石墨烯复合材料的研究进展 [J]. *材料导报*, 2012, 26(15):84-87.
DENG Y, HUANG X R, WU X L. Review on graphene oxide composites [J]. *Mater. Rev.*, 2012, 26(15):84-87. (in Chinese)
- [6] MURUGAN A V, MURALIGANTH T, MANTHIRAM A. Rapid, facile microwave-solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(21):5004-5006.
- [7] FU Y, MEI T, WANG G, *et al.*. Investigation on enhancing effects of Au nanoparticles on solar steam generation in

- graphene oxide nanofluids [J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2017,114:961-968.
- [8] GAO J,LIU F,LIU Y L,*et al.*. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid [J]. *Chem. Mater.*, 2010,22(7):2213-2218.
- [9] 陈艳华,朱丽霞. PVA/氧化石墨烯纳米复合纤维制备及性能研究 [J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2016, 15(4):10-14.
CHEN Y H,ZHU L X. Preparation and performance of PVA/graphene oxide nanocomposite fibers [J]. *J. Zhejiang Tex. Fash. Coll.*, 2016,15(4):10-14. (in Chinese)
- [10] 胡希丽,田伟明,朱士凤,等. 聚乙烯醇氧化石墨烯导电棉织物的制备 [J]. 棉纺织技术, 2016,44(4):28-32.
HU X L,TIAN W M,ZHU S F,*et al.*. Manufacture of polyvinyl alcohol oxidized graphene conductive cotton fabric [J]. *Cotton Tex. Technol.*, 2016,44(4):28-32. (in Chinese)
- [11] TRUONG Y B,CHOI J,MARDEL J,*et al.*. Functional cross-linked electrospun polyvinyl alcohol membranes and their potential applications [J]. *Macromol. Mater. Eng.*, 2017,302(8):1700024-1-9.
- [12] CHOI Y H,LEE S S,LEE D M,*et al.*. Composite microgels created by complexation between polyvinyl alcohol and graphene oxide in compressed double-emulsion drops [J]. *Small*, 2019,doi:10.1002/smll.201903812.
- [13] PERESIN M S,HABIBI Y,ZOPPE J O,*et al.*. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization [J]. *Biomacromolecules*, 2010,11(3):674-681.
- [14] JIN Y,CHANG J,SHI Y,*et al.*. A highly flexible and washable nonwoven photothermal cloth for efficient and practical solar steam generation [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018,6(17):7942-7949.
- [15] LIU Y M,CHEN J W,GUO D W,*et al.*. Floatable, self-cleaning, and carbon-black-based superhydrophobic gauze for the solar evaporation enhancement at the air-water interface [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(24):13645-13652.
- [16] GHASEMI H,NI G,MARCONNET A M,*et al.*. Solar steam generation by heat localization [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5:4449-1-7.
- [17] CHEN Q M,PEI Z Q,XU Y S,*et al.*. A durable monolithic polymer foam for efficient solar steam generation [J]. *Chem. Sci.*, 2018,9(3):623-628.
- [18] CHANG C,TAO P,FU B W,*et al.*. Three-dimensional porous solar-driven interfacial evaporator for high-efficiency steam generation under low solar flux [J]. *ACS Omega*, 2019,4(2):3546-3555.



黄金(1991-),男,湖北广水人,硕士研究生,2015年于北华航天工业学院获得学士学位,主要从事石墨烯光热转换材料的研究。
E-mail: hj520618618@outlook.com



刘钟馨(1976-),女,吉林省吉林市人,博士,教授,硕士研究生导师,2006年于中国科学院长春精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光功能纳米材料的合成及性质、光功能材料在节能环保及生物医药领域的应用的研究。
E-mail: liuzhongxin@hainu.edu.cn