

吸附式大气集水材料制备与应用研究进展

杨晨曦^{1,2,3,4*}, 张海欧^{1,2,3,4}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

收稿日期: 2023年5月15日; 录用日期: 2023年7月3日; 发布日期: 2023年7月11日

摘要

气候变化、工业发展与人口增长导致的水资源短缺对人类发展造成了严重威胁。在不同水获取技术中, 大气集水(AWH)因其不受空间或时间限制而备受关注。本文总结了AWH吸附剂的设计和研究的最新进展并阐明了控制水捕获和释放过程的结构-性能关系, 总结了不同类型吸附剂的特点和局限性, 为未来AWH材料合成提供了有力的参考。

关键词

大气集水, 吸附, 解吸

Research Progress in the Preparation and Application of Adsorption Type Atmospheric Water Harvesting Materials

Chenxi Yang^{1,2,3,4*}, Haiou Zhang^{1,2,3,4}

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Land and Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Received: May 15th, 2023; accepted: Jul. 3rd, 2023; published: Jul. 11th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 杨晨曦, 张海欧. 吸附式大气集水材料制备与应用研究进展[J]. 材料化学前沿, 2023, 11(3): 57-62.
DOI: 10.12677/amc.2023.113007

Abstract

The shortage of water resources caused by climate change, industrial development, and population growth poses a serious threat to human development. Among different water harvesting technologies, atmospheric water harvesting (AWH) has attracted much attention due to its lack of spatial or temporal limitations. This article summarizes the latest progress in the design and research of AWH adsorbents, elucidates the structure performance relationship for controlling water capture and release processes, summarizes the characteristics and limitations of different types of adsorbents, and provides a strong reference for future AWH material synthesis.

Keywords

Atmospheric Water Harvesting, Adsorption, Desorption

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

淡水是生命赖以生存的 necessary 物质, 然而研究表明地球上只有 2.5% 的水是淡水。此外, 随着人口增长与经济发展, 水资源消耗速度持续加快, 预计到 2050 年, 超过三分之一的城市居民将面临缺水问题 [1]。基于此, 开发先进水净化技术对缓解缺水问题具有重要意义, 目前, 膜蒸馏、反渗透等技术用于获取淡水资源 [2] [3]。然而, 地球上的水分分布严重不均, 其中沙漠覆盖了 33% 的地表, 此外, 气候变化与森林减少等使得沙漠每年都快速增长, 这种需要天然水源等净水技术限制了其在干旱和内陆地区的应用。

虽然液态水主要集中于河流或海洋附近, 但蒸发作用使得水分通过大气环流传播, 因此水蒸气是一种额外的淡水供应的资源 [4]。在相对湿度 (RH) 接近 100% 的沿海地区, 空气中会形成小水滴并以雾的形式存在, 因此可使用网格捕集雾滴并形成液态水, 此外露水可通过温度低于露点的表面进行收集 [5] [6]。尽管雾与露水收集过程方便快捷, 但其仍具有较大的局限性, 例如, 雾严重依赖于气候情况, 露水收集需要具有较高的 RH。因此, 开发湿度范围较广的液态水收集方法对于不同地区与气候条件具有重要意义。大气集水 (AWH) 技术看通过收集悬浮的液滴可获得液态水, 吸附剂辅助的 AWH 技术作为一种替代技术可在较大的 RH 范围内稳定收集液态水, 研究表明 AWH 技术可在干旱地区的温差和湿度较大时通过吸附-解吸收集液态水。

基于吸附剂的 AWH 通常包括两个过程: 水分捕获和释放 [7]。吸附剂对水的吸附作用可自主捕获水分, 这是由于水和吸附剂材料之间可发生物理或化学相互作用。水的释放是通过环境中的热量或湿度下降来实现的, 这使得捕获的水能够通过水-吸附剂相互作用或水簇的破坏通过浓度梯度以蒸汽的形式释放。基于吸附与解吸作用, 制备 AWH 材料需要对结构-性能关系和设计原理进行全面总结。

本文综述了 AWH 基于各种吸附剂的最新研究成果, 分析了控制吸水 and 排水行为的结构和性能之间的关系, 并讨论了扩展吸附材料最新方法。并为克服吸附剂设计和 AWH 应用 (包括水生产、热管理和农业) 方面提出了新的见解。

2. 商业吸附剂

商业吸附剂包括硅胶、沸石和活性炭等, 商业吸附剂具有相对较大的比表面积而有利于物质吸附[8]。水分吸附是指吸附剂通过物理或化学相互作用在表面捕获气相中的水分子的过程, 水分吸附包括物理吸附与化学吸附。在物理吸附过程中, 吸附剂通过范德华力将水分子吸附至吸附剂表面, 形成多层水分子, 吸附热约为 40 kJ/mol。化学吸附是指通过化学键(如氢键和静电相互作用)在吸附剂表面形成单层气体, 吸附热为 50~120 kJ/mol [9]。Brunauer、Emmett 和 Teller (BET)理论可解释物理吸附过程, 研究表明在相同的蒸气压下, 吸附气体的量与吸附剂的外表面积和内表面积成比例。

硅胶是一种部分脱水的聚合硅酸, 其表面具有硅烷醇基团(Si-O-H)和硅氧烷基团(Si-O-Si), 由于硅烷醇基团是主要吸附位点, 因此具有高密度 Si-O-H 的硅胶具有较大的吸水率[10]。此外, 由于硅胶孔体积较大, 其吸水上限随孔径的增大而增加, 在 RH > 75%时, 硅胶的最大吸水量约为 0.4 g/g, 其中氢键水可以在 150℃~200℃下释放。继续升高温度可导致硅烷醇二羟基化, 从而降低吸水能力。由于硅胶的低吸水性、缓慢的吸附动力学和较差的热稳定性, 硅胶主要用于干燥剂, 作为 AWH 吸附剂效果较差。

沸石是一种具有笼状结构的铝硅酸盐, 其化学式为 $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, 沸石由二氧化硅四面体和氧化铝四面体组成[11]。沸石的吸湿性源于高孔隙率和高亲水性, 这是由于沸石的骨架, 并且沸石骨架外附着有金属离子。沸石具有低导热率(0.07~0.16 W/m/K)和高再生温度(>200℃), 这是由于水和带电框架之间的静电相互作用, 因此其脱附性较差。活性炭具有大比表面积和偶极-偶极相互作用, 因此表现出捕获水蒸气的能力。尽管商业吸附剂表现出良好的 AWH 能力, 但其难以满足当前高性能 AWH 需求(高吸水率、低能量水释放性、稳定性)。

硅胶和沸石都是常见的吸附剂, 但它们在吸附特性、结构和用途上有一定的区别。硅胶的吸附能力比较强, 可以吸附水分、有机分子、气体和金属离子等, 但对于大分子物质的吸附能力较差。而沸石的吸附能力主要集中在大分子物质和有机物上, 对于小分子物质的吸附能力较弱。硅胶是一种非晶态物质, 其结构松散, 孔隙大小不一, 而沸石是一种晶态物质, 其结构比较稳定, 孔隙大小均匀。

3. 盐基复合材料

吸湿盐捕获水分是由于蒸汽压力梯度的驱动力促使吸湿盐吸附水分[12]。在吸附初始阶段, 水蒸气被吸附至盐颗粒表面, 之后在固液界面溶解, 在确定的 RH 和温度下, 由于液膜上方的蒸汽压(p_i)低于饱和盐溶液的蒸汽压力(p_0), 吸附主要由化学势差驱动吸附, $\Delta G: \Delta G = RT \ln(p_i/p_0)$ 其中 R 是气体常数, T 是温度。随着吸附作用持续进行, 当 $p_i = p_0$ 时, 水分吸附达到平衡。

吸湿盐具有较高的吸水率, 在 30%和 60% RH 时, LiCl 吸附量为 1.9 g/g 和 2.6 g/g, 尽管吸湿盐吸水率较高, 但潮解性质限制了吸湿盐在 AWH 中的应用[13]。LiCl 在 11%的 RH 下潮解, $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 在 27%和 31% RH 下开始潮解。在 AWH 循环过程中, 溶解的盐聚结导致表面积降低, 进而导致团聚行为并降低吸附/解吸速度。研究表明, LiCl 在 35%~80% RH 下吸湿 13 h 后未达到吸附平衡, 此外, 盐泄漏对负载材料具有腐蚀性, 增加了可持续利用难度。使用多孔材料作为基材负载吸湿盐, 进而制备具有控制水的扩散、增加盐的负载量和释放行为, 并增强了 AWH 性能和循环稳定性[14]。

将吸湿性盐负载至多孔材料制备 AWH 可提高盐负载量、降低盐泄漏腐蚀、提高比表面积, 其中孔体积是影响盐负载量的主要因素。盐的复合材料可在低 RH 范围内具有高吸水性, 因此制备具有大比表面积、高盐兼容性的材料可进一步增强复合材料的吸水性[15]。

4. 聚合物吸附材料

聚合物吸附剂由于其亲水性和溶胀性而可用于 AWH 过程, 在含水条件下, 交联的亲水性聚合物链

形成的聚合物可以在 3D 交联网络中储存收获的水, 与受原始孔隙体积和比表面积限制的复合材料不同, 聚合物的弹性性质可增加储水量[16] [17]。此外具有可变亲水官能团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$)材料可以调节溶胀和吸湿性能并进一步提高水的捕获能力, 构建网络体系结构可赋予水凝胶更多的功能(如互穿网络(IPN)、半互穿网络) [18]。

4.1. 吸湿聚合物水凝胶

水凝胶是一种高分子材料, 具有吸水性强、保水性好、稳定性高等特点, 它可以吸收水分并形成凝胶状态[19]。尽管吸湿水凝胶主体实现了高吸水性, 但泄漏和腐蚀问题仍然阻碍了其实际应用性能。因此, 制备具有理想吸水性的固有吸湿性聚合物水凝胶具有重要意义。Yao 等人[20]制备了多孔聚丙烯酸酯(PAAS)/石墨烯材料, 该材料可以在较大的 RH 范围内捕获水资源, 其中 PAAS 和石墨烯分别作为水分收集器和太阳能蒸发基质, 所制备的材料在 100% 的相对湿度下具有 5.2 g/g 的高平衡吸水率。Lu 等人[21]提出了一种掺有 LiCl 的聚丙烯酰胺水凝胶(PAM-LiCl), 能够有效地从干旱环境中获取水分。亲水性水凝胶网络和捕获的水之间的相互作用产生更多的游离和弱结合的水, 与传统的纯盐吸附剂相比, 显著降低了解吸热。得益于聚合物主链溶胀的亲合力, 所开发的 PAM-LiCl 在 20% RH 下实现了 1.1 g/g 的高吸水率, 具有 0.008 g/g/min 的快速吸附动力学, 并进一步证明了在该条件下每天的产水量高达 7 g/g。这些发现为合成具有高效吸水/解吸性能的材料提供了一条新的途径, 以在干旱气候下实现 AWH 的高效释水。

4.2. 刺激响应性水凝胶

除了在较宽 RH 范围内具有良好的吸水性外, 通过低能耗释放收获的水对于智能 AWH 材料设计具有重要意义。将光热添加剂引入水凝胶基质可利用太阳能加热水凝胶以释放水分, Li 等人[22]通过将其与吸湿盐和碳纳米管(CNTs)结合来制备混合光热水凝胶, 收获的水可以在自然阳光下释放, 在室外系统的自然阳光下, 可在 2.5 h 内获得 20 g 淡水。然而, 上述光热作用所需能量仍然较高, 因此仍需开发低能量释放液态水方法。研究表明将吸湿材料与亲水性可控的聚合物水凝胶结合可在分子水平上调节水, 当润湿性由亲水状态可控切换为疏水状态时, 液态水可通过相分离过程释放。例如, Yu 等人[23]开发了一种超级吸湿凝胶(SMAG), 该凝胶由聚吡咯氯化物(PPy-Cl)、可穿透热响应性聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)网络组成。由于吸湿性和智能水释放的协同作用, SMAG 可以在不同的环境中同时完成高效的水分收集、原位水液化、更高的储水能力和快速的液态水释放。SMAG 在 60%和 90%RH 条件下的每日集水量分别为 52.8 和 19.2 L/kg。Aleid 等人[24]合成了聚[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵两性离子水凝胶(PDMAPS), 并将 LiCl 的吸湿盐嵌入 PDMAPS 中以制备盐-水凝胶复合材料。LiCl 盐不仅赋予吸附剂高的水蒸气吸附能力, 而且促进 PDMAPS 的阳离子和阴离子基团之间的自缔合解离, 这种盐析效应通过实验和密度泛函理论(DFT)计算进行了评估和证实。盐析效应使两性离子水凝胶基质具有增强的溶胀能力, 从而导致吸附剂的高 AWH 性能。将 CNT 的光热组分集成到吸附剂中, 在户外演示了完全太阳能驱动的 AWH 过程。本研究为水凝胶基 AWH 吸附剂的设计提供了重要指导。

相比于吸湿聚合物水凝胶, 刺激响应性水凝胶具有通过外部刺激相应, 释放所吸附的水分, 从而加快水资源利用的过程[25] [26]。刺激响应性水凝胶相比于吸湿聚合物水凝胶, 是通过改性等手段赋予水凝胶响应外部刺激的能力, 通过外部刺激改变水凝胶自身的相、温度、润湿性、压缩比等, 从而使其释放水分[27] [28]。

5. 总结

本文系统地讨论了商业吸附剂、盐基复合材料和聚合物吸附材料。总结了 AWH 吸附剂的设计和研究的最新进展并阐明了控制水捕获和释放过程的结构-性能关系, 总结了不同类型吸附剂的特点和局限

性。尽管用于 AWH 的附剂的开发已经取得了很大进展, 但仍然需要开发具有高吸水性、快速简单的解吸、快速的吸附/解吸动力学和稳定的长期循环性能的处理吸附剂。首先, 应从大分子组成和结构的角度出发, 致力于设计具有更高吸水性的固有吸湿性聚合物吸附剂。此外, 通过引入高亲水性材料, 如不饱和和金属离子, 可增加官能团和水分子之间的相互作用, 从而获得更好的水捕获能力, 并且, 还应全面研究吸附/解吸动力学, 提高水的吸附与解吸能力。

基金项目

陕西省重点研发计划(2022NY-082), 中央高校基本科研业务费资助项目(300102292504), 陕西省土地工程建设集团内部科研项目(DJNY-YB-2023-23)。

参考文献

- [1] Swearer, S., Feuvre, M., Shelley, J., *et al.* (2022) Landscape Context and Dispersal Ability as Determinants of Population Genetic Structure in Freshwater Fishes. *Freshwater Biology*, **67**, 338-352. <https://doi.org/10.1111/fwb.13844>
- [2] 陈付爱, 牛纪娥. 太阳能热脱盐的途径和应用研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(3): 48-54.
- [3] 龙涛, 王珍, 杨玮, 邓莎, 肖巍, 顾天宇. 高矿化度矿井水脱盐技术应用现状及研究进展[J]. 水处理技术, 2023, 49(5): 11-16+25.
- [4] Wu, Y., Kong, R., Ma, C., *et al.* (2022) Simulation-Guided Design of Bamboo Leaf-Derived Carbon-Based High-Efficiency Evaporator for Solar-Driven Interface Water Evaporation. *Energy & Environmental Materials*, **5**, 1323-1331. <https://doi.org/10.1002/eem2.12251>
- [5] 方颖. 木质纳米纤维素复合吸湿凝胶制备与空气集水性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2022.
- [6] 武恩宇, 钱国栋, 李斌. 铝基金属-有机框架材料的水吸附性能与大气集水应用[J]. 浙江大学学报(工学版), 2022, 56(1): 186-192.
- [7] 张成龙. 激光制备超疏水-超亲水仿生结构表面及集水特性研究[D]: [硕士学位论文]. 温州: 温州大学, 2021.
- [8] 霍香岩, 许嘉兴, 严泰森, 王如竹, 李廷贤. 吸附式空气取水物理吸附材料研究进展[J]. 科学通报, 2023, 68(11): 1392-1405.
- [9] Shi, W., Guan, W., Lei, C., *et al.* (2022) Sorbents for Atmospheric Water Harvesting: From Design Principles to Applications. *Angewandte Chemie*, **134**, e202211267. <https://doi.org/10.1002/ange.202211267>
- [10] Strong, C., Carrier, Y. and Tezel, F. (2022) Experimental Optimization of Operating Conditions for an Open Bulk-Scale Silica Gel/Water Vapour Adsorption Energy Storage System. *Applied Energy*, **312**, Article ID: 118533. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118533>
- [11] Clark, R. and Farid, M. (2022) Experimental Investigation into Cascade Thermochemical Energy Storage System Using SrCl₂-Cement and Zeolite-13X Materials. *Applied Energy*, **316**, Article ID: 119145. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119145>
- [12] Pei, C., Ou, Q. and Pui, D. (2021) Effects of Temperature and Relative Humidity on Laboratory air Filter Loading Test by Hygroscopic Salts. *Separation and Purification Technology*, **255**, Article ID: 117679. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117679>
- [13] 芦坤娟, 张可喜, 曹阳, 刘钟馨, 黄玮. 生物质复合吸湿材料的制备及其空气捕水性能[J]. 水处理技术, 2023, 49(2): 57-61.
- [14] Ejeian, M., Entezari, A. and Wang, R. (2020) Solar Powered Atmospheric Water Harvesting with Enhanced LiCl/MgSO₄/ACF Composite. *Applied Thermal Engineering*, **176**, Article ID: 115396. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115396>
- [15] Huo, W., Zhang, X., Hu, Z., *et al.* (2018) Silica Foams with Ultra-Large Specific Surface Area Structured by Hollow Mesoporous Silica Spheres. *Journal of the American Ceramic Society*, **176**, 1989-1991. <https://doi.org/10.1111/jace.16115>
- [16] Mohanrao, R., Hema, K. and Sureshan, K. (2020) Scalable Topochemical Synthesis of a Pseudoprotein in Aerogel for Water-Capturing Applications. *ACS Applied Polymer Materials*, **2**, 4985-4992. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00849>
- [17] Kandeal, A., Joseph, A., Elsharkawy, M., *et al.* (2022) Research Progress on Recent Technologies of Water Harvesting

- from Atmospheric Air: A Detailed Review. *Sustainable Energy technologies and Assessments*, **52**, Article ID: 102000. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102000>
- [18] 范吉龙. 木质纤维素基湿气发电机设计[D]: [硕士学位论文]. 泰安: 山东农业大学, 2022.
- [19] 佟莹莹, 金威洋, 杨光华. 水凝胶负载干细胞外泌体在组织再生领域的应用研究进展[J]. *生物工程学报*, 2023, 39(4): 1351-1362.
- [20] Yao, H., Zhang, P., Huang, Y., *et al.* (2020) Highly Efficient Clean Water Production from Contaminated Air with a Wide Humidity Range. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1905875. <https://doi.org/10.1002/adma.201905875>
- [21] Lu, H., Shi, W., James, H., *et al.* (2022) Tailoring the Desorption Behavior of Hygroscopic Gels for Atmospheric Water Harvesting in Arid Climates. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2205344. <https://doi.org/10.1002/adma.202205344>
- [22] Li, R., Shi, Y., Alsaedi, M., *et al.* (2018) Hybrid Hydrogel with High Water Vapor Harvesting Capacity for Deployable Solar-Driven Atmospheric Water Generator. *Environmental Science & Technology*, **52**, 11367-11377. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02852>
- [23] Zhao, F., Zhou, X., Liu, Y., *et al.* (2019) Super Moisture-Absorbent Gels for All-Weather Atmospheric Water Harvesting. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1806446. <https://doi.org/10.1002/adma.201806446>
- [24] Aleid, S., Wu, M., Li, R., *et al.* (2022) Salting-In Effect of Zwitterionic Polymer Hydrogel Facilitates Atmospheric Water Harvesting. *ACS Materials Letters*, **4**, 511-520. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00723>
- [25] Lu, H., Shi, W., Guo, Y., *et al.* (2022) Materials Engineering for Atmospheric Water Harvesting: Progress and Perspectives. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 2110079. <https://doi.org/10.1002/adma.202110079>
- [26] Lei, C., Guo, Y., Guan, W., *et al.* (2022) Polyzwitterionic Hydrogels for Efficient Atmospheric Water Harvesting. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202200271. <https://doi.org/10.1002/anie.202200271>
- [27] Zhang, Z., Wang, Y., Li, Z., *et al.* (2022) Sustainable Hierarchical-Pored PAAS-PNIPAAm Hydrogel with Core-Shell Structure Tailored for Highly Efficient Atmospheric Water Harvesting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 55295-55306. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c19840>
- [28] Zhang, S., Fu, J., Xing, G., *et al.* (2023) Porous Materials for Atmospheric Water Harvesting. *ChemistryOpen*, **12**, e202300046. <https://doi.org/10.1002/open.202300046>