

面向非光热海水蒸发的选择性界面和材料：以白色陶瓷芯为例

Navindra D. Singh,[†] James Leung,^{‡,¶} Ji Feng,^{‡,¶} Alma K. González-Alcalde,^{‡,¶} Arial Tolentino,[‡] David Tuft,^{†,¶} Juchen Guo,[†] and Luat T. Vuong^{*,†,¶}

[†]*University of California, Riverside, Material Science and Engineering Program*

[‡]*University of California, Riverside, Statistics Department*

[¶]*University of California, Riverside, Mechanical Engineering Department*

E-mail: LuatV@ucr.edu

摘要

大多数太阳能脱盐努力是光热的：它们使用尽可能多吸收阳光的“黑色”材料来蒸发水。这种“卤水沸腾”方法受到水高热容的限制，即其储存和释放热量的能力。在这里，我们研究了由硬质、白色氮化铝吸液芯增强的光致蒸发，并提出了一条通过深紫外相互作用选择性靶向盐水键而非整体加热的方法。通过对实验和分析中分离氮化铝吸收光线和加热效果的研究，我们提供了光驱、光谱选择性的非光热海水蒸发路径的实验证据。利用这些在白色陶瓷吸液芯中的光与物质相互作用可能会实现低成本、低能耗脱盐，减少传统太阳能技术产生的热岛效应，并为干旱也是关注点的新冷却技术做出贡献。

Keywords

脱盐，紫外，氮化铝，陶瓷，咸水，AlN

引言

水是一种至关重要的资源，其处理需求日益增加。海洋、内流湖、地热卤水和工业废水含有溶解的化学物质，如矿物质、盐分、关键贵金属元素和重金属¹⁻³。许多水净化和分离技术旨在实现零液体排放 (ZLD)⁴⁻⁶，即完全分离溶质和水，以便两者均可以循环利用而不会对环境造成负面影响。为了达到零液体排放，人们对于能够以低资本和运营成本处理大量工业卤水的稳健且经济的方法表现出浓厚的兴趣⁶。

为了抵消运营能源成本，太阳能技术被广泛考虑。然而，大多数用于水处理的太阳能方法仍然资源密集型（尽管它们重新减少碳排放并避免需要电网连接）。⁷ 直接太阳能蒸发通常涉及“黑色”材料和能够吸收宽带光线、将其转化为热量的材料结构及界面，并且在最高效率系统的案例中，还会回收热辐射。⁸⁻¹⁴ 不幸的是，光热水分离是一种能源密集型蒸发过程，因为水的比热容和汽化潜热。^{6,15,16} 此外，局部热量捕捉和热岛效应因光热污水处理产生的废热而加剧。^{17,18}

在这里，我们展示了一种通过光谱选择性光照增强蒸发来分离盐水的零液体排放（ZLD）方法 [图 1(a), (b)]。陶瓷芯用作毛细管驱动界面，并且能够与卤水进行高表面积相互作用。氮化铝（AlN），像许多白色陶瓷一样，价格低廉、易于获取、无毒且亲水¹⁹⁻²¹。在此演示中，由于其在深紫外光中的峰值吸收 [图 1(b)]，AlN 非常适合这种光谱方法。深紫外光被盐水吸收而不会被淡水吸收，这意味着深紫外光将选择性地针对并增强盐水的蒸发，而不向大量水中添加多余的热量或能量。同时，无论其含盐量如何，水对可见光和近紫外光都是透明的。

蒸发速率随着短波长光照的增加而急剧上升，这表明铝氮化物与盐水之间的相互作用是目标性的。紫光照射下的蒸发增强效果比橙光和红外光高出 $4-10\times$ 倍，尽管在每个波长下吸收的光的比例相似。使用紫光或大约半于盐水键能的光子能量，我们实现了 90-150% 的光照诱导加强的卤水蒸发效率。然而，从吸液芯泄漏或损失的热量占蒸发量的三分之一：高净效率表明光照诱导的盐水蒸发速率超过了光热极限。我们提出了一条非光热蒸发路径，该路径涉及铝氮化物吸收可见光并发射深紫外光的过程。这种上转换过程可能在铝氮化物²²⁻²⁴ 中具有巨大的潜力，并且可以通过表面水²⁵⁻²⁷ 的存在而得到促进。受控的光子上转换的存在将使低能量、高效率的太阳能淡化成为可能，我们在第节中进一步讨论了这一点。

这些结果确定了在光动力零液体排放系统中实现硬质白色陶瓷灯芯的机会，不仅用于水分离和矿物质采集²⁸，而且还用于蒸发冷却。我们相信，了解界面能量传输的光谱依赖性可能是减少热岛效应或最大化对流或流体动力学的关键²⁹⁻³¹。光动力零液体排放系统模仿了许多基于毛细管、仿生脱盐方法^{30,32-34}。此外，陶瓷灯芯可以重复使用，或者在易干旱的炎热阳光地区用作结构材料，而不会进一步导致水资源短缺。在图 1(c) 中，我们展示了这样一个现代垂直户外冷却避难所³⁵—一个结合光和风两种效应高效冷却的机会。

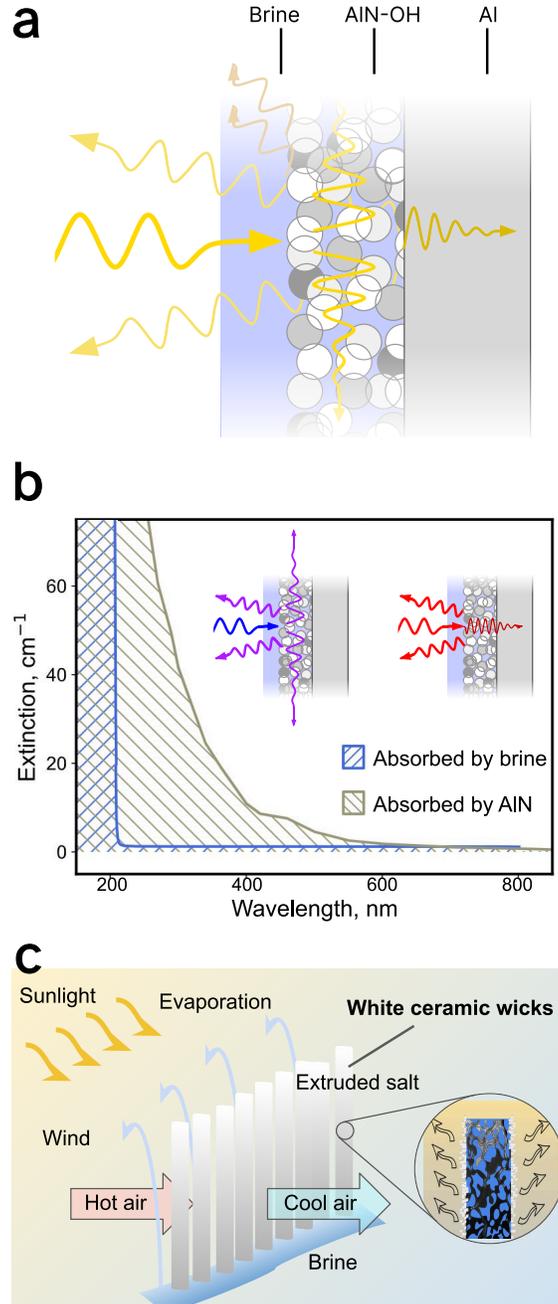


图 1: (a) 示意图展示了浸渍了盐水的多孔 AlN-OH 样品在铝基板上的情况。入射光被反射、散射、导波和吸收。(b) 盐水和 AlN 的消光谱图。(AlN 的光谱数据经 [36] 参考文献许可后复制) 插图: 示意图展示了蓝光在 AlN-OH 中的吸收和上转换 (左), 以及红光在铝中的透射和吸收 (右)。(c) 户外盐水沼泽冷却器中的陶瓷芯体示例。

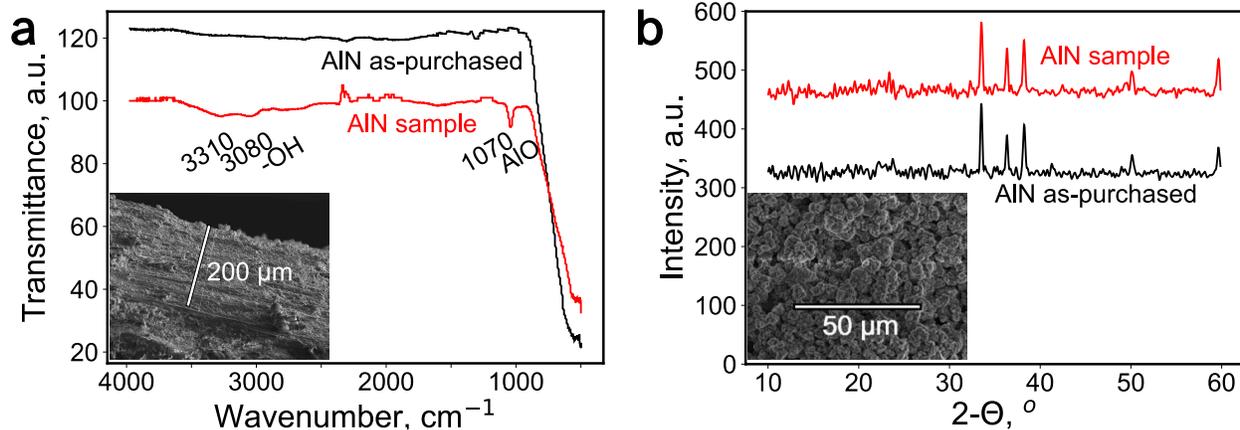


图 2: AlN Wick 特性分析。(a) 样品制备前后的 FTIR 和 (b) XRD 光谱, 附图中的 SEM 照片显示了 AlN 板的孔隙率和厚度。所制造的 AlN 样品 (红色) 与购买时的 AlN (黑色) 在化学成分和结构组成上相似, 唯一的例外是在 FTIR 中观察到的显著-OH。

实验与方法

铝氮织物制造

在铝板上通过悬浮在去离子水中的 0.9 wt% AlN (10,000 ppm) 的悬浊液制造了多孔滴铸亲水芯。当填充因子为 40-60%, 且板厚为 $\sim 200\mu\text{m}$ 时, 芯体坚固, 并在多次试验中表现出可重复的蒸发数据。将 AlN 粉末 (直径 $10\text{-}\mu\text{m}$, Sigma Aldrich CAS 24304-00-5) 与去离子水混合制成的悬浊液滴铸于置于开放式热板 ($300\text{-}400^\circ\text{C}$) 上的铝板上。第一层在 300°C 下沉积以确保附着力, 随后的每一层则在 400°C 下沉积。滴铸过程中, 浆料被手动连续摇晃。每层依次干燥并恢复到热板温度后才进行下一层的沉积。平板的厚度通过蒸发/沉积循环次数控制, 而孔隙率则随着热板温度和浆料中 AlN 的质量百分比变化。

铝氮薄膜特性分析

厚度和孔隙率

板的厚度通过扫描电子显微镜 (Nova NanoSEM 450) 得到确认, 填充因子则通过重量法验证, 即使使用完全饱和的芯吸材料测量吸水质量, 并利用整体 AlN 密度和测得的质量^{37,38} 进行计算。当填充因子为 40-60%且板厚为 $\sim 200\mu\text{m}$ 时, 得到了一致的结果。

化学组成

制备前后, 样品组成通过 FTIR 和 XRD 进行了表征。在芯体制备后, AlN 的化学组成显示有微量的 AlOH 和 Al_2O_3 [图 2]。整体性质似乎没有太大变化, 但在小的孤立区域观察到了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 微片的形成。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形成归因于样品制备过程中 DI 水溶剂中 AlOH 自由基的水解和脱附^{39,40}。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 区域很小且孤立, 因为水铝氮浆料在制造过程中与 DI 水接触最少。这些 AlOH 和 Al_2O_3 区域预计会在不进

行高温烧结的情况下连接棉芯中的 AlN。

光学表征

光学积分球 (Newport 7540) 与光电二极管和锁相放大器 (Thorlabs PDA36A2 和 Stanford SR830) 一起表征了氮化铝 (AlN) 板的反射率。该 AlN 板分别反射了 405 nm、633 nm 和 940 nm 激光光的 28%、27% 和 34%。观察到了显著的波导和衍射现象。夹在玻璃载玻片之间的粉末样品的衍射锥角与光的波长成正比。

实验程序

光的影响是通过一个自参照系统 [图 3(a)] 研究的, 该系统涉及位于手套箱内的两个微天平 (OHaus EX125)。AlN 芯样本 [图 3(a), 照片] 被放置在水中

在微天平和 LED 照明下的样品。质量数据由自动化软件捕获。假设由于手套箱两侧的湿度相似, 因此认为每个设置下因蒸发而失去的质量是在类似环境条件下发生的 [参见补充信息]。

为了表征系统并分离样品效应与光效应对背景蒸发率进行了测量 (即没有样品和光线时的质量变化), 这量化了仅从 AlN 芯吸材料增加的蒸发量 [图 3(b)]。随后, 测量被继续进行

在一个氮化铝衬底被用 LED 灯照射, 光斑面积为 ~ 1 厘米², 而另一个样本作为暗场参考未被照射。

对于每组数据, 相同的灯芯被重复用作参考 (未点亮) 或测量 (已点亮)。低强度和高强度实验分别使用了 40 毫瓦/厘米⁻² 和 130 毫瓦/厘米⁻²。功率通过光电探测器和功率计 (Thorlabs S120C 和 PM100D) 测量, LED 输出在样本的不同光波长下相似 [见补充信息的 S2 节]。

两个天平之间的气流被一块玻璃隔板阻挡。图 3(c) 显示了没有玻璃隔板时的实验数据。重要的是, 隔板并未完全将手套箱分隔开, 因此每个样品都能达到相似的气候条件。进行了持续 800 分钟 (13 小时) 的实验, 在此期间使用数字湿度计 (Fisher Scientific Traceable 6453) 测量了手套箱内中心位置的气压、湿度和温度。这种双天平参考系统减少了暗参照与光照样品之间的交叉干扰, 并随着时间产生相似的环境条件, 以隔离光

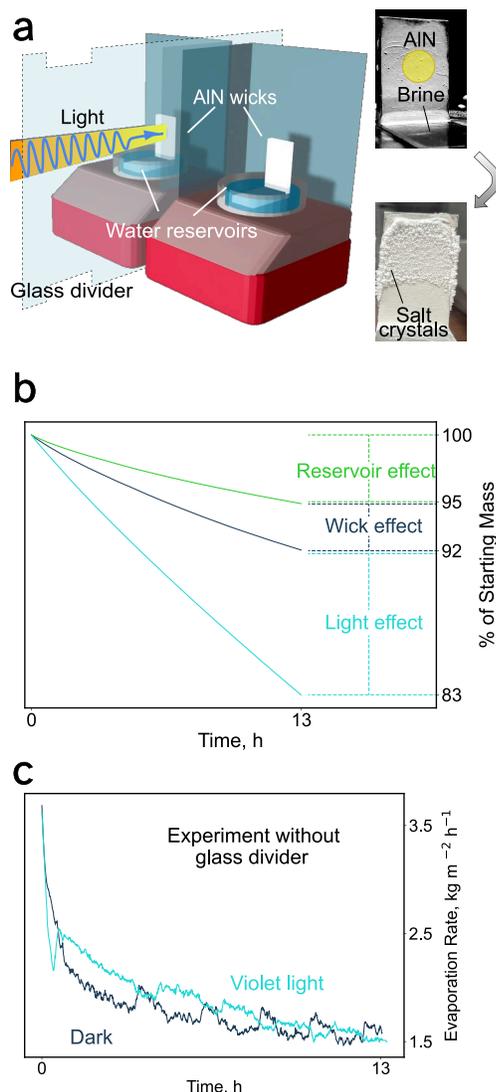


图 3: 实验设置和代表性原始数据。(a) 双平衡自参考实验装置的示意图。带有间隙的玻璃隔板减少了天平之间的气流。嵌入样本照片: 在吸水过程中显示光斑大小

诱导效应。在腔室的光照驱动样品一侧，湿度波动较大，但两侧湿度差异不超过 10%相对湿度。离样品较远的地方，湿度在 3-4 小时后稳定在约 65%-70%，之后保持相对平稳 [参见补充信息中的 S2 节]。

实验在高光强、高盐度条件下测量了蒸发，使用了 385 纳米、625 纳米和 940 纳米的 LED 光源 [图 4(a),(c)]。对于 385 纳米的紫光，进行了三组不同光照强度（关闭、低、高）和三种盐度浓度（0, 9, 和 25 wt%） [图 5] 的实验矩阵。这些浓度显著高于只有 3-4 wt% 盐分的海水，但与工业排放物^{2,41} 水平相当。

效率计算

计算得出在 385 纳米紫光照射下，氮化铝的能效转换率超过单位效率达 $120 \pm 30\%$ ，而在 625 纳米橙光和 940 纳米红外 LED 光下的能效转化率分别为仅 $17 \pm 5\%$ 和 $10 \pm 9\%$ [补充信息的 S3 节]。关于计算详情，请参阅第节。有关反射率测量的信息，请参阅补充信息中的 S1 节。手套箱内的环境条件被测量为正常温度和压力（NTP，20 ° 摄氏度，1 大气压），偏差为 ± 0.02 大气压和 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。通过一系列重复使用样品并在参考和测量的不同组合下进行的实验，比较了样品在有光和无光条件下蒸发的水分差异 [图 3(b)]。

波长依赖的能量转换效率是通过平均暗场归一化质量损失， Δm ，来计算的，在此过程中，从水库中蒸发 Δm 所需的热能为

$$Q_{\text{evap}} = \Delta m(c\Delta T + L) \quad (1)$$

其中 c 和 L 分别是与盐度相关的比热容和水库盐度下的汽化潜热，而 ΔT 是卤水升高的沸点与正常温度压力（84 °C）之间的差值。 c 和 L 的值是从已发布的实验趋势^{15,16} 外推得到的。对于 25% 的盐水，所用的比热容和汽化热分别为 $c = 3.0 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $L = 1.72 \times 10^3 \text{ J g}^{-1}$ ，分别 [见补充信息的 S3 节]。

为了分离出灯芯中由于光照吸收而发生的蒸发，比较了受光照和未受光照的蒸发速率差异。光增强蒸发的效率与被吸收光线的百分比相关，这些光线要么被氮化铝（AlN）吸收，要么穿透氮化铝并随后被铝基板吸收 [图 4(b)]。这两个部分都在储液器中产生了热量，这对计算出的蒸发效率 η 有所贡献。

$$\eta = \frac{Q_{\text{effective}}}{Q_{\text{absorbed}}}, \quad (2)$$

其中 $Q_{\text{effective}}$ 是整个系统使用的光能，

$$Q_{\text{effective}} = Q_{\text{light}} - Q_{\text{dark}} \quad (3)$$

和 Q_{absorbed} 是样本在整个实验过程中吸收的总光能。

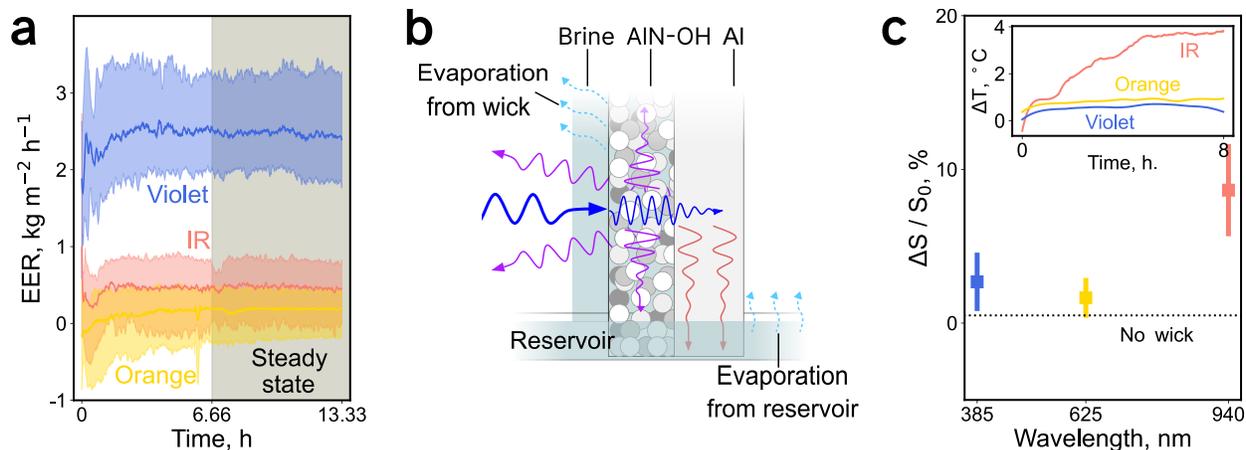


图 4: 光增强蒸发速率 (EER) 与含盐量为 25 重量%的储液池的光谱依赖性。(a) 使用 385 纳米 (紫色)、625 纳米 (橙色) 和 940 纳米 (红外) 光实验时, EER 随时间的变化。(b) 展示多孔 AlN 样品中能量路径的示意图。入射光能 (Q_{in}) 被反射、波导并传递到储液池, 并与热损失 (Q_{res}) 相关联。(c) 储液池中浓度 $\Delta S/S_0$ 盐度百分比的变化。插图: 温度增加 ΔT 随时间的变化。光照强度为 130 毫瓦/厘米^{-2} 。

$$Q_{\text{absorbed}} = q_{in}(1 - R_{\text{sample}})At, \quad (4)$$

其中 q_{in} 是 LED 的测量通量, R_{sample} 是样品的测量反射率, A 是被照亮的样品面积, 而 t 是实验的时间 [第 S1 和 S2 节在补充信息中]。 $Q_{\text{effective}}$ 表示通过增加气水界面的比表面积而增强蒸发的情况, 其中 Q_{light} 和 Q_{dark} 分别对应测量和参考实验 [公式 1]。 尽管整个实验中传递到样品的能量为 ~ 6.2 千焦, 用于计算 η 的蒸发速率是从实验中 400 和 800 分钟之间能量和质量损失时的稳定蒸发条件外推而来的。 在这种情况下, Q_{in} 为 ~ 3.1 千焦, Q_{absorbed} 是 2.1 - 2.3 千焦, 这取决于光的波长。

结果

初始时, 干燥的 AlN 芯吸材料会吸收大量的水, 这增加了质量变化测量值。 在实验开始后的前三分钟内, 芯吸材料达到饱和状态, 在这一点之后的质量变化主要归因于蒸发。 当芯吸材料被水饱和后, 随着手套箱内的湿度增加, 蒸发速率增强。 在最初的四个小时内, 蒸发动力学趋于稳定, 此时手套箱内的相对湿度为 $\sim 70\%$ 。 我们将实验中这种达到平衡的蒸发状态称为稳态 [参见图 4(a) 中的灰色阴影区域]。 黑暗控制测量量化了无光照下的干燥芯吸材料的影响。 没有光照的情况下, 干燥的芯吸材料比没有芯吸材料的水槽多蒸发 50% 的水分。 在使用 25 质量分数的盐水以及 130 毫瓦每平方厘米^{-2} 强度的紫光情况下, 蒸发速率进一步翻倍 [参见图 3(b)]。

我们从零盐质量百分比的测量蒸发速率中识别出热泄漏或 Q_{res} [图 5(a)], 这降低了计算效率。 蒸发增强率 (EER) 是相对于暗场实验的质量通量的离散时间导数。 我们观察到在光强度为 130 mW cm^{-2} 的情

况下 EER 非零, 为 $1.0 - 1.1 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。这表明我们的实验具有 30-50% 光热效应, 即在板、基底和储液槽之间产生热量并存在热泄漏。换句话说, 在没有能量从芯吸材料传递到储液槽时, 由于水对可见光是透明的, 我们期望 EER 为零。 Q_{res} 的量是高盐度卤水和紫光下 $Q_{\text{effective}} = Q_{\text{light}} - Q_{\text{dark}}$ 的一半 [图 3(b)]。

地下水温度测量和相应的地下水水质变化确认了轻度且显著的非零 EER 与 Q_{res} 。蒸发盐水所需的能量比淡水少, 尽管加盐提高了沸点, 因为 c 和 L 减少了。光热极限定义为假设 100% 光吸收和热能转换情况下, 利用一倍太阳强度所能达到的最大蒸发量对于地下水水质。对于 25 wt% 的盐水, 光热极限是 $1.82 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 使用公式 1 计算得出。

我们将水库盐度的变化与 AI 对光的吸收以及水库中相应的热变化联系起来。对于紫光和橙光, 平衡温度升高 0.5°C , 对于红外光, 升高 3.5°C , 光强为 130 mW cm^{-2} [图 4(c)]。同时, 与照明光相关的盐度变化对于紫光和橙光为 $\sim 3\%$, 对于红外光为 $\sim 9\%$ 。使用紫光和橙光时, 蒸发以及温度/湿度动态在四小时内稳定。温度/湿度在红外光下需要更长时间才能稳定, 我们将其与红外光的较高 Q_{res} 联系起来 [图 4(c)]。

尽管存在热损失, 在稳态条件下且湿度为 70% 的情况下, 计算出的效率 η 对于紫光在 90% 到 150% 之间, 而对于橙光和红外光则仅为 20%。与橙光和红外光相比, 质量的变化几乎是紫光下的两倍; 当我们从每个波长测量中减去暗场的质量变化时, 使用紫光的 EER 显著更高 [图 4(a)]。计算详情见补充信息中的第 S3 节, 而计算、测量和推导值的总结则在补充信息的第 S4 节中。如果我们将稳态芯吸蒸发包括进去, 效率 η 也增加, 并且对于紫光为 150-270%, 而对于橙光和红外光则为 70-100%。值得注意的是, 我们的 η 计算是在稳态条件下测量的蒸发率下进行的; 在开放空气中, 与光照及芯吸相关的蒸发速率将进一步增加。

我们的计算反映了 η 的下限, 并未考虑到实验过程中水库盐度的变化。我们使用固定值来表示比热容、吸收率和汽化潜热。这种假设对于紫光和橙光实验是合理的, 在这些实验中, 盐度在整个实验过程中的变化不大 [图 4(c)], 且温度在几小时内趋于稳定。我们忽略了 AlN 界面处卤水薄膜的吸收, 因为紫光、橙光和红外光在这些波长下不会被卤水轻易吸收 [图 1(a)]; 此外, 卤水中光线吸收的变化以及在 AlN 上形成的盐晶核也认为是微不足道的^{42,43}。

讨论

盐度依赖性和流体动力学

最终的 EER 受周围空气中水蒸气饱和度⁴⁴的限制; 一旦环境条件稳定, 蒸发速率也会随之稳定。对于每个实验, 我们观察到在最初的五分钟至一小时内短期 EER 较高, 而随着环境稳定, EER 下降, 这通常发生在 70% 湿度左右 [图 5(a-c)]。EER 的动力学是一致的, 但根据使用的样本组合不同而有所变化: 预计棉芯表面光滑度的不同将导致特定于棉芯的趋势。测试室中盐孔堵塞和不对称问题可能导致不规

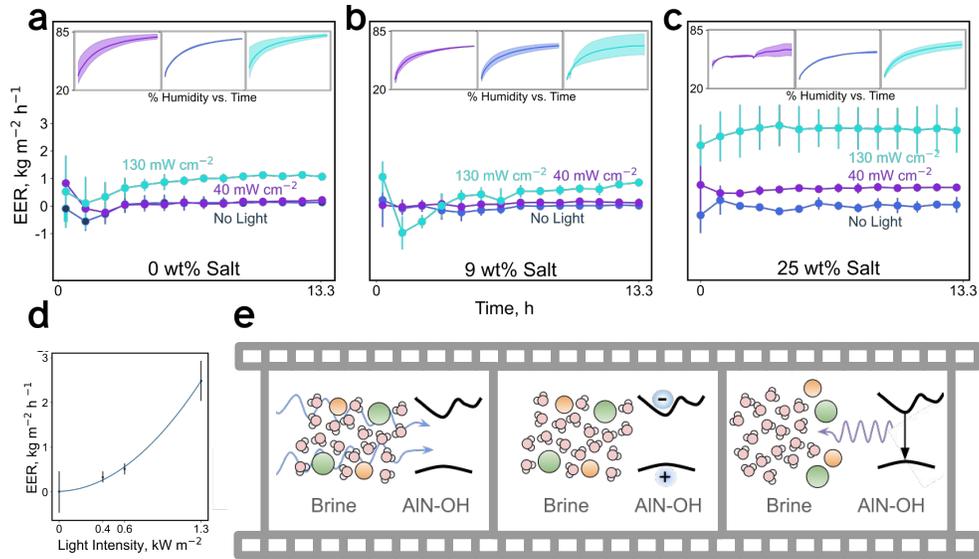


图 5: 蒸发趋势及紫光下的机制。(a)-(c) 随着盐度从零增加到 25 wt%，以及光强从 0 增加到 130 mW cm^{-2} ，EER 的变化情况。(d) 在高盐度紫光实验中，EER 作为光强度的函数图显示了二次依赖关系。(e) 描述了体相 AIN 和 -OH 界面处提议的上转换过程，该过程旨在蒸发卤水并促进盐结晶。

则现象，特别是对于高浓度（25 wt%）盐水的情况。然而，在考虑 70% 湿度下的平衡条件时，紫光增强效果是每次测量变化的三倍。

对流与扩散动力学之间的竞争可以从 EER 的盐度依赖性拐点推断出来，即与零 wt% 和 25-wt%-盐度的 EER 相比，低 9 wt%-盐度的 EER 较低 [图 5(a-c)]；当浓度梯度较低时，在低浓度下对流占主导地位，而在高浓度且盐度梯度较高时扩散占主导地位⁴⁵。在 Pitzer 模型⁴⁶ 中得出相反的趋势：预计淡水的蒸发速率低于卤水，然而，在我们的系统中，存在额外的非均匀性来解释这一趋势。例如，由于卤水比淡水更强烈地吸收光，因此紫光下的对流可能较低。这些趋势使得单独研究光学效应变得困难，但也表明有重要的机会来控制、设计和放大流体动力学并进一步增强蒸发。

总体而言，我们观察到随着盐度的增加，EER 也更高。这一趋势有几个解释。首先，盐水的蒸发能量低于纯水，因此光热效应在盐度增加时会更显著地增强蒸发。其次，盐晶体和表面粗糙度的存在可能作为核化位点促进矿物化的增强，这在高浓度下会更为明显。我们的结果表明，主导 EER 趋势的并不是热响应。紫光和橙光反射相似的能量，具有类似的热损失，但紫光的 EER 高出 $\sim 10\times$ 倍，导致 $\sim 6\times$ 更高的光转换效率。

光谱依赖性和效率界限

效率的光谱依赖性 η 十分显著：使用 385 纳米紫光时的 EER 几乎是使用 625 纳米橙光时的 $10\times$ 倍，尽管估计的氮化铝吸收率相似。两种波长表现出类似的反射率并具有相似的热损失：对于紫光，吸收系数更高，但橙光的有效光学路径更长，即在氮化铝中被导波引导⁴⁷。加热可能有助于蒸发，但比较实验

表明，紫色和红外光下的效果并不主要由热量决定。实际上，使用红外光时储液器的温度升高得更多 [图 4(c)]，这导致了紫光效率高出 $\sim 10\times$ 倍的结果。

如前所述，我们的光诱导效率计算是保守的，因为我们假设盐水依赖的比热容和潜热蒸发值保持恒定，尽管储层的含盐量增加。高含盐量的卤水更易于蒸发，但在我们的计算中没有考虑到这一含盐量的增加。另一方面，腔体流体动力学伴随毛细管蒸发，这表明孤立 EER 的基本挑战。事实上，在没有玻璃分隔的情况下，我们观察到光和暗微天平测量之间的串扰 [图 3(c)]；玻璃分隔的存在并不能完全消除环境梯度和其他腔体障碍如网筛可能会改善未来的实验设计^{48,49}。对流动力学的存在可能与在其他报告的光热系统中伴随较高光学强度报道的更高 EER 有关，即五到十倍太阳光 ($\sim 4-8\times$ 高于我们的值)⁵⁰⁻⁶⁷，特别是因为已经观察到一倍太阳光和十倍太阳光照射之间的蒸发效率差异高达 20%^{50,51,61,63,64,66}。我们封闭系统的分析可能无法完全消除对流的影响，然而与不同波长的光相关的光谱趋势明显可见，这表明存在一个非光热蒸发路径。

分析非光热机制

深紫外光子被盐水键选择性吸收，这揭示了一条光谱选择性的非光热淡化路径：如果低能量的可见光在海水中产生高能量的深紫外光子，盐水键将被选择性地靶向，同时对整体水分加热的影响最小。EER 与紫光强度的二次依赖关系支持了这样的假设，即 EER 受到光子上转换或倍频过程的影响，也就是说，两个光子结合形成具有双倍能量的电荷转移 [图 5(d)]。在深紫外 200 纳米光子由紫光 400 纳米光子生成的情况下，倍频产生的非线性趋势相似 [补充信息中的 S1 节]。我们在图 5(e) 中展示了这一非线性的光子上转换过程。

我们假设深紫外光子上转换是由两种可能耦合的过程支持的，这两种过程与材料体相中的氮化铝和其表面相关。在体相中，已知非中心对称纤锌矿晶体结构的氮化铝^{23,68} 中的二次谐波产生非常显著。在界面处，FTIR 光谱显示羟基团-OH 增强 [图 2(a)]。表面水的作用引人入胜；“与大多数激发能以 O-H 振动能量的形式存储在大约 $14-15 \text{ \AA}$ 厚度的水中电子和振动能轻易交换”是 Neuweiler 和 Gafney 用玻璃²⁵ 报告的内容。已表明表面-OH 终止对增加类金属⁶⁹ 的亲水性起着关键作用。样品氮化铝 FTIR 光谱中明显的 Al-OH 基团可能驱动能量在 Al 和氮化铝及周围盐水之间的转移。我们观察到，在初步实验中，FTIR 数据中的 Al-OH 存在与芯吸结构中的毛细管上升速率或亲水性相关。体吸收、谐波产生以及与表面水和体禁带相关的界面能量转移过程将作为非光热上转换和盐水电流增强器的光谱选择驱动。

类似于他们 2023 年在 PNAS 上的论文《可能的光分子效应导致水蒸发超过热极限》，屠耀东和陈刚提出了一个非光热光增强蒸发机制^{26,27}。

他们的观察核心在于，对于纯水而言，分子间的结合力比可见光的能量低一个数量级，因此光线携带足够的能量驱动快速蒸发。然而，由于水中分子运动的自由度有限以及整体偶极电荷排列，光能在流

体中分散且不能被有效利用。但是在空气-水界面处，存在一层高能水分子悬浮层，这些分子可以自由对齐而没有通常假设的整体净零电荷对齐限制。通过将他们的观察局限于这一单分子层，在这里水分子的蒸发比在整体水中更自由，作者展示了光线具有异常高的能力以极高的能量效率剥离水分子。他们用多种证据支持了这个论点，并且他们的观察核心源于纯水的结合能和可见光的能量。与屠耀东和陈刚一样，Neuweiler 和 Gafney 假设表面-OH 促进低能量光线下的能量交换和电荷转移，甚至观测到斐波那契谐波（在论文中称为“泛音”²⁵）。在我们的研究中，我们通过整体效应和界面效应提供这种非光热效应的实验观察结果。未来对表面-OH 基团促进 EER 作用的光谱分析将进一步推进关于与表面水相关的非光热蒸发相互作用的相关主张。

综上所述，我们展示了通过一个硬质白色陶瓷引线实现的光诱导和增强的海水蒸发过程，在这个过程中盐结晶于引线上，为零液排放太阳能淡化提供了路径。通过仔细的实验，我们将研究重点放在了 AlN 引线的光谱选择性上，在此过程中能量转换效率随着蓝光波长和更高含盐度卤水的增加而提高。我们的结果显示在紫光下能量转换效率超过了光热极限，并且存在一个光谱选择路径以实现海水蒸发并最小化加热。我们假设体相和表面羟基团的相互作用提供了上转换驱动深紫外互动并打破盐水键的可能性。值得注意的是，我们的实验表明单色光具有高效率，但这并不能代表太阳光谱。同时，蓝色 LEDs⁷⁹ 实用上的壁插式效率接近于 100%，这意味着高效的 LED 泵浦淡化系统是可行的。我们的结果指出了太阳能淡化材料和界面在光谱设计上需要考虑的新因素。

致谢

作者们衷心感谢来自 NSF DMR 1921034 的资助，以及与 Alex Greaney 和 Bhargav Rallabandi 的帮助性对话。

以下文件可免费获取。

- 补充信息 pdf

References

- (1) Ogunbiyi, O.; Saththasivam, J.; Al-Masri, D.; Manawi, Y.; Lawler, J.; Zhang, X.; Liu, Z. Sustainable brine management from the perspectives of water, energy and mineral recovery: A comprehensive review. *Desalination* **2021**, *513*, 115055.
- (2) Bello, A. S.; Zouari, N.; Da' ana, D. A.; Hahladakis, J. N.; Al-Ghouti, M. A. An overview of brine management: Emerging desalination technologies, life cycle assessment, and metal recovery methodologies. *Journal of Environmental Management* **2021**, *288*, 112358.

- (3) McKibben, M. A.; Stringfellow, W. T. *Geothermal Power Generation*; Elsevier, 2025; p 609 – 629.
- (4) Finnerty, C.; Zhang, L.; Sedlak, D. L.; Nelson, K. L.; Mi, B. Synthetic Graphene Oxide Leaf for Solar Desalination with Zero Liquid Discharge. *Environmental Science & Technology* **2017**, *51*, 11701 – 11709.
- (5) Abimbola, T. O.; Yusof, K. W.; Takaijudin, H.; Abdurrasheed, A. S.; Al-Qadami, E. H. H.; Ishola, S. A.; Owoseni, T. A.; Akilu, S. *Lecture Notes in Civil Engineering*; Springer Singapore, 2021; pp 154–162.
- (6) Tong, T.; Elimelech, M. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environmental Science & Technology* **2016**, *50*, 6846 – 6855.
- (7) Menon, A. K.; Jia, M.; Kaur, S.; Dames, C.; Prasher, R. S. Distributed desalination using solar energy: A technoeconomic framework to decarbonize nontraditional water treatment. *iScience* **2023**, *26*, 105966.
- (8) Mascaretti, L.; Chen, Y.; Henrotte, O.; Yesilyurt, O.; Shalaev, V. M.; Naldoni, A.; Boltasseva, A. Designing Metasurfaces for Efficient Solar Energy Conversion. *ACS Photonics* **2023**, *10*, 4079 – 4103.
- (9) Zhu, L.; Gao, M.; Peh, C. K. N.; Ho, G. W. Recent progress in solar-driven interfacial water evaporation: Advanced designs and applications. *Nano Energy* **2019**, *57*, 507–518.
- (10) Zhang, Y.; Xiong, T.; Nandakumar, D. K.; Tan, S. C. Structure Architecting for Salt-Rejecting Solar Interfacial Desalination to Achieve High-Performance Evaporation With In Situ Energy Generation. *Advanced Science* **2020**, *7*.
- (11) Xu, Z.; Zhang, L.; Zhao, L.; Li, B.; Bhatia, B.; Wang, C.; Wilke, K. L.; Song, Y.; Labban, O.; Lienhard, J. H.; Wang, R.; Wang, E. N. Ultrahigh-efficiency desalination via a thermally-localized multistage solar still. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13*, 830 – 839.
- (12) Yang, Z.; Li, D.; Zhu, Y.; Zhu, X.; Yu, W.; Yang, K.; Chen, B. Developing Salt-Rejecting Evaporators for Solar Desalination: A Critical Review. *Environmental Science & Technology* **2024**, *58*, 8610 – 8630.
- (13) Zhang, L.; Xu, Z.; Zhao, L.; Bhatia, B.; Zhong, Y.; Gong, S.; Wang, E. N. Passive, high-efficiency thermally-localized solar desalination. *Energy & Environmental Science* **2021**, *14*, 1771 – 1793.
- (14) Schmid, W.; Machorro-Ortiz, A.; Jerome, B.; Naldoni, A.; Halas, N. J.; Dongare, P. D.; Alabastri, A. Decentralized Solar-Driven Photothermal Desalination: An Interdisciplinary Challenge to Transition Lab-Scale Research to Off-Grid Applications. *ACS Photonics* **2022**, *9*, 3764 – 3776.

- (15) Generous, M. M.; Qasem, N. A. A.; Qureshi, B. A.; Zubair, S. M. A Comprehensive Review of Saline Water Correlations and Data-Part I: Thermodynamic Properties. *Arabian Journal for Science and Engineering* **2020**, *45*, 8817–8876.
- (16) Sharqawy, M. H.; Lienhard, J. H.; Zubair, S. M. Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data. *Desalination and Water Treatment* **2010**, *16*, 354–380.
- (17) Wagner, F.; Nusrat, F.; Thiem, L.; Akanda, A. S. Assessment of Urban Water-Energy Interactions and Heat Island Signatures in Rhode Island. *Energy Nexus* **2022**, *7*, 100093.
- (18) Barron-Gafford, G. A.; Minor, R. L.; Allen, N. A.; Cronin, A. D.; Brooks, A. E.; Pavao-Zuckerman, M. A. The Photovoltaic Heat Island Effect: Larger solar power plants increase local temperatures. *Scientific Reports* **2016**, *6*.
- (19) Du, J.; Dai, W.; Kou, H.; Wu, P.; Xing, W.; Zhang, Y.; Zhang, C. AlN coatings with high thermal conductivity and excellent electrical properties for thermal management devices. *Ceramics International* **2023**, *49*, 16740–16752.
- (20) Kobayashi, R.; Tatami, J.; Wakihara, T.; Meguro, T.; Komeya, K. Electrical Properties of AlN-SiC Ceramics. *Key Engineering Materials* **2006**, *317-318*, 641–644.
- (21) Chasserio, N.; Guillemet-Fritsch, S.; Lebey, T.; Dagdag, S. Ceramic Substrates for High-temperature Electronic Integration. *Journal of Electronic Materials* **2008**, *38*, 164–174.
- (22) Hoffmann, M. P.; Gerhold, M.; Kirste, R.; Rice, A.; Akouala, C.-R.; Xie, J. Q.; Mita, S.; Collazo, R.; Sitar, Z. Fabrication and characterization of lateral polar GaN structures for second harmonic generation. *SPIE Proceedings* **2013**.
- (23) Aguilar, A. C.; Diaz-Moreno, C. A.; Price, A. D.; Goutam, R. K.; Botez, C. E.; Lin, Y.; Wicker, R. B.; Li, C. Non-destructive optical second harmonic generation imaging of 3D printed aluminum nitride ceramics. *Ceramics International* **2019**, *45*, 18871 – 18875.
- (24) Troha, T.; Rigler, M.; Alden, D.; Bryan, I.; Guo, W.; Kirste, R.; Mita, S.; Gerhold, M. D.; Collazo, R.; Sitar, Z.; Zgonik, M. UV second harmonic generation in AlN waveguides with modal phase matching. *Optical Materials Express* **2016**, *6*, 2014.
- (25) Neuweiler, R. L.; Look, E. G.; Vuong, L. T.; Gafney, H. D. Photoluminescence of a Porous Vycor Glass; Surface-Enhanced Photocatalyzed Conversion of CO₂ to CH₄. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 6464 – 6476.

- (26) Tu, Y.; Zhou, J.; Lin, S.; Alshrah, M.; Zhao, X.; Chen, G. Plausible photomolecular effect leading to water evaporation exceeding the thermal limit. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2023**, *120*.
- (27) Lv, G.; Tu, Y.; Zhang, J. H.; Chen, G. Photomolecular effect: Visible light interaction with air – water interface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2024**, *121*.
- (28) Chen, X.; Yang, M.; Zheng, S.; Temprano-Coletto, F.; Dong, Q.; Cheng, G.; Yao, N.; Stone, H. A.; Hu, L.; Ren, Z. J. Spatially separated crystallization for selective lithium extraction from saline water. *Nature Water* **2023**, *1*, 808 – 817.
- (29) Cho, H. J.; Preston, D. J.; Zhu, Y.; Wang, E. N. Nanoengineered materials for liquid – vapour phase-change heat transfer. *Nature Reviews Materials* **2016**, *2*.
- (30) Abdelsalam, M. A.; Sajjad, M.; Raza, A.; AlMarzooqi, F.; Zhang, T. Sustainable biomimetic solar distillation with edge crystallization for passive salt collection and zero brine discharge. *Nature Communications* **2024**, *15*.
- (31) Zhang, L.; Li, X.; Zhong, Y.; Leroy, A.; Xu, Z.; Zhao, L.; Wang, E. N. Highly efficient and salt rejecting solar evaporation via a wick-free confined water layer. *Nature Communications* **2022**, *13*.
- (32) Wang, Y.; Lee, J.; Werber, J. R.; Elimelech, M. Capillary-driven desalination in a synthetic mangrove. *Science Advances* **2020**, *6*.
- (33) Zhu, Z.; Yu, Y.; Liang, Y.; Luo, X.; Chen, J.; Yang, Z.; Chen, Y. Solar-driven artificial tree desalination with enhanced stability and performance via structural and materials optimization. *Energy Conversion and Management* **2025**, *334*, 119847.
- (34) Mi, B.; Finnerty, C.; Conway, K. Prospects of artificial tree for solar desalination. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2019**, *25*, 18 – 25.
- (35) Davis, M.; Ramírez, F.; Vallejo, A. Vertical Gardens as Swamp Coolers. *Procedia Engineering* **2015**, *118*, 145 – 159.
- (36) Nagai, T.; Fujimura, R.; Shimura, T.; Kuroda, K. Photorefractive effect in undoped aluminum nitride. *Optics Letters* **2010**, *35*, 2136.
- (37) Flint, L. E.; Flint, A. L. *Methods of Soil Analysis*; Soil Science Society of America, 2018; p 241 – 254.
- (38) Rao, Y.; Yang, T.; Chen, H.; Wu, Y.; Li, H.; Wang, H. Comparison of gravimetric methods to measure regional porosity distribution in porous concrete pavement. *Road Materials and Pavement Design* **2022**, *24*, 866 – 879.

- (39) Pokorný, P.; Novotný, M.; More-Chevalier, J.; Dekhtyar, Y.; Romanova, M.; Davidková, M.; Chertopalov, S.; Fitl, P.; Hruška, M.; Kawamura, M.; Kiba, T.; Lančok, J. Surface processes on thin layers of black aluminum in ultra-high vacuum. *Vacuum* **2022**, *205*, 111377.
- (40) Kocjan, A. The Hydrolysis of AlN Powder – A Powerful Tool in Advanced Materials Engineering. *The Chemical Record* **2018**, *18*, 1232 – 1246.
- (41) Panagopoulos, A. Study and evaluation of the characteristics of saline wastewater (brine) produced by desalination and industrial plants. *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, *29*, 23736 – 23749.
- (42) Tong, A.; Tang, X.; Zhang, F.; Wang, B. Study on the shift of ultraviolet spectra in aqueous solution with variations of the solution concentration. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2020**, *234*, 118259.
- (43) Miyata, T.; Tomiki, T. Optical Studies of NaCl Single Crystals in 10 eV Region II. The Spectra of Conductivity at Low Temperatures, Absorption Constant and Energy Loss. *Journal of the Physical Society of Japan* **1968**, *24*, 1286 – 1302.
- (44) Gupta, S.; Huinink, H. P.; Pel, L.; Kopinga, K. How Ferrocyanide Influences NaCl Crystallization under Different Humidity Conditions. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 1591 – 1599.
- (45) Norouzi Rad, M.; Shokri, N. Nonlinear effects of salt concentrations on evaporation from porous media. *Geophysical Research Letters* **2012**, *39*.
- (46) Pitzer, K. S.; Peiper, J. C.; Busey, R. H. Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1984**, *13*, 1 – 102.
- (47) Singh, N.; Vuong, L. T. Estimating the Absorption and Waveguiding in Porous Slabs from Multimodal Measurements. *Frontiers in Optics + Laser Science 2024 (FiO, LS)*. 2024; p JD4A.32.
- (48) Mehta, R. D. Turbulent boundary layer perturbed by a screen. *AIAA Journal* **1985**, *23*, 1335 – 1342.
- (49) Zhu, Y.; Gupta, V.; Li, L. K. B. Onset of global instability in low-density jets. *Journal of Fluid Mechanics* **2017**, *828*.
- (50) Zhu, M. et al. Tree-Inspired Design for High-Efficiency Water Extraction. *Advanced Materials* **2017**, *29*.

- (51) Zhu, M.; Li, Y.; Chen, F.; Zhu, X.; Dai, J.; Li, Y.; Yang, Z.; Yan, X.; Song, J.; Wang, Y.; Hitz, E.; Luo, W.; Lu, M.; Yang, B.; Hu, L. Plasmonic Wood for High-Efficiency Solar Steam Generation. *Advanced Energy Materials* **2017**, *8*.
- (52) Zhu, L.; Gao, M.; Peh, C. K. N.; Wang, X.; Ho, G. W. Self-Contained Monolithic Carbon Sponges for Solar-Driven Interfacial Water Evaporation Distillation and Electricity Generation. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*.
- (53) Zhang, W.; Chen, X.; Zhang, G.; Li, J.; Ji, Q.; Hu, C.; Ren, Z. J.; Liu, H.; Qu, J. A salt-rejecting anisotropic structure for efficient solar desalination via heat–mass flux decoupling. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 12089–12096.
- (54) Xu, N.; Li, J.; Wang, Y.; Fang, C.; Li, X.; Wang, Y.; Zhou, L.; Zhu, B.; Wu, Z.; Zhu, S.; Zhu, J. A water lily–inspired hierarchical design for stable and efficient solar evaporation of high-salinity brine. *Science Advances* **2019**, *5*.
- (55) Wang, Y.; Liang, W.; Liang, F.; Wang, C.; Song, X.; Huang, M.; Jiang, H. Wetttable photothermal hollow fibers arrays for efficient solar-driven desalination under omnidirectional illumination without salt precipitation. *Materials Today Energy* **2020**, *16*, 100391.
- (56) Song, L.; Mu, P.; Geng, L.; Wang, Q.; Li, J. A Novel Salt-Rejecting Linen Fabric-Based Solar Evaporator for Stable and Efficient Water Desalination under Highly Saline Water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 11845–11852.
- (57) Qiao, P.; Wu, J.; Li, H.; Xu, Y.; Ren, L.; Lin, K.; Zhou, W. Plasmon Ag-Promoted Solar–Thermal Conversion on Floating Carbon Cloth for Seawater Desalination and Sewage Disposal. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 7066–7073.
- (58) Ni, G.; Li, G.; Boriskina, S. V.; Li, H.; Yang, W.; Zhang, T.; Chen, G. Steam generation under one sun enabled by a floating structure with thermal concentration. *Nature Energy* **2016**, *1*.
- (59) Ni, G.; Zandavi, S. H.; Javid, S. M.; Boriskina, S. V.; Cooper, T. A.; Chen, G. A salt-rejecting floating solar still for low-cost desalination. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 1510–1519.
- (60) Ma, Q.; Yin, P.; Zhao, M.; Luo, Z.; Huang, Y.; He, Q.; Yu, Y.; Liu, Z.; Hu, Z.; Chen, B.; Zhang, H. MOF-Based Hierarchical Structures for Solar-Thermal Clean Water Production. *Advanced Materials* **2019**, *31*.

- (61) Kuang, Y.; Chen, C.; He, S.; Hitz, E. M.; Wang, Y.; Gan, W.; Mi, R.; Hu, L. A High-Performance Self-Regenerating Solar Evaporator for Continuous Water Desalination. *Advanced Materials* **2019**, *31*.
- (62) Liang, B.; Zhan, W.; Qi, G.; Lin, S.; Nan, Q.; Liu, Y.; Cao, B.; Pan, K. High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 5140–5147.
- (63) Liang, H.; Liao, Q.; Chen, N.; Liang, Y.; Lv, G.; Zhang, P.; Lu, B.; Qu, L. Thermal Efficiency of Solar Steam Generation Approaching 100 % through Capillary Water Transport. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 19041–19046.
- (64) He, S. et al. Nature-inspired salt resistant bimodal porous solar evaporator for efficient and stable water desalination. *Energy & Environmental Science* **2019**, *12*, 1558 – 1567.
- (65) Ito, Y.; Tanabe, Y.; Han, J.; Fujita, T.; Tanigaki, K.; Chen, M. Multifunctional Porous Graphene for High-Efficiency Steam Generation by Heat Localization. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 4302–4307.
- (66) Chen, C.; Li, Y.; Song, J.; Yang, Z.; Kuang, Y.; Hitz, E.; Jia, C.; Gong, A.; Jiang, F.; Zhu, J. Y.; Yang, B.; Xie, J.; Hu, L. Highly Flexible and Efficient Solar Steam Generation Device. *Advanced Materials* **2017**, *29*.
- (67) Ma, J.; Xu, Y.; Xu, Y.; An, L.; Wang, W. Ultrathin Water Layer Conservation by “Nano-forest” in a Three-Dimensional Interface Regulates Energy Flow to Boost Solar Evaporation. *Environmental Science & Technology* **2023**, *57*, 10652 – 10661.
- (68) Hughes, J. L. P.; Wang, Y.; Sipe, J. E. Calculation of linear and second-order optical response in wurtzite GaN and AlN. *Physical Review B* **1997**, *55*, 13630 – 13640.
- (69) Chen, L.; He, X.; Liu, H.; Qian, L.; Kim, S. H. Water Adsorption on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces of Silicon. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 11385 – 11391.
- (70) Kuritzky, L. Y.; Weisbuch, C.; Speck, J. S. Prospects for 100efficient III-nitride LEDs. *Optics Express* **2018**, *26*, 16600.