



蒸发驱动光伏发电中的热质传递

董桐宇, 贺楠, 王昊楠, 唐大伟, 李林*

大连理工大学能源与动力学院, 大连 116024

*联系人, E-mail: lilind@dlut.edu.cn

收稿日期: 2023-08-29; 接受日期: 2023-10-25; 网络出版日期: 2024-01-23

国家自然科学基金(编号: 52376048, 52076028)资助项目

摘要 蒸发驱动的水光伏发电是一种新兴的能量转化技术. 亲水多孔纳米材料被浸入水中时, 水分子与之相互作用, 在纳米通道内形成连续的水流, 并携带与通道表面电性相反的离子定向移动, 在通道两端形成电势差. 然而, 水光伏发电较低的性能仍是该领域所面临的严峻挑战之一. 本文分析了蒸发驱动的水光伏发电技术的机理, 并总结了提高蒸发驱动的水发电器件电学输出性能的策略, 最后展望了该领域的挑战与前景.

关键词 水蒸发, 水光伏发电效应, 热质传递, 能量转化

PACS: 44.15.+a, 52.80.Wq, 72.20.Jv, 78.55.Mb

1 引言

水是地球上最大的能量载体. 水能够转化成多种形式, 主导着多种自然现象中的能量转化. 目前, 从水的流动、波动、蒸发和冷凝中获取能量有效扩展了水能利用. 其中, 水蒸发是一种普遍存在的能量转化过程, 每克水从液态到气态的相变会转化2.26 kJ的能量^[1]. 蒸发驱动的水光伏发电作为一种新兴的能量转化技术对于收集和利用这部分能量潜力巨大.

蒸发驱动的水光伏发电技术(WEG)是利用水在功能化纳米通道内的流动, 在固-液界面相互作用下将环境中的热能转化成电能. 该过程不需要额外输入机械功, 并具有良好的自发性和持续性^[2]. 2017年, Xue等人^[3]提出水流通过多孔炭黑膜并在其表面自然蒸发, 可以

产生超过1 V的开路电压和100 nA的短路电流. 自此, 从水的蒸发过程中直接获取能量被广泛关注, 这一新兴技术既满足了全球新型能源战略需求, 又体现了绿色节能的环保理念.

蒸发驱动的水伏产电过程利用从环境中吸收的热量转化成水和离子的动能, 进而转化成电能. 该过程中, 亲水多孔纳米材料被浸入水中时, 水分子从液态到气态的相变会驱动外界水分子进入纳米通道内进行补充, 从而形成连续水流, 水流携带与纳米通道表面电性相反的离子定向移动形成电流. 本文首先描述了WEG的工作机制, 并基于此总结了近几年开发的WEG的典型材料和装置, 重点分析其中的热质传递机理及强化方法, 以进一步提高输出功率密度, 最后总结了该领域所面临的挑战.

引用格式: 董桐宇, 贺楠, 王昊楠, 等. 蒸发驱动光伏发电中的热质传递. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2024, 54: 224711

Dong T Y, He N, Wang H N, et al. Heat and mass transfer in evaporation-induced hydrovoltaic generation (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2024, 54: 224711, doi: 10.1360/SSPMA-2023-0308

2 产电机理

水的自然蒸发是利用环境中的热量, 实现从液态到气态的相变. 蒸发在水循环中有着重要作用, 并通过压差系统促进水的运动, 实现热能向动能的转化. 当水分子在液-气界面移动时, 气相的压力梯度驱动分子向远离界面的方向扩散, 导致界面处出现低密度区域, 材料内部的内聚力拖动相邻的水分子补偿这部分区域. 随着水不间断地自然蒸发, 最终形成沿着纳米通道连续运动的水流(如图1(a))^[4-6].

目前普遍认为当水与纳米材料相互作用时, 固-液界面的物质传输在蒸发驱动的水伏发电中有着重要作用^[7], 因此本文采用经典的电动效应中的流动势效应来简述机理.

当水被外部压力梯度驱动流过带电纳米通道时, 由于库仑力的作用, 与纳米通道表面电荷相反的极性离子被吸引, 在固-液界面形成双电层(EDL). 其中, 部分离子随水流定向移动, 并在纳米通道内产生离子浓度差, 从而产生电位差. 纳米通道内产生的电流和通道两端的电位差称为流动电流和流动电势(如图1(b))^[8], 可分别被表示为

$$I = \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a^2 \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \zeta}{\eta} \quad (1)$$

$$V = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta k_B} \Delta P, \quad (2)$$

其中, ε_0 , ε_r , η 分别为真空介电常数、水的相对介电常数及其黏度系数; ζ 为表面电位; k_B 为玻尔兹曼常数; a 为毛细管直径; L 为毛细管长; ΔP 为压降.

上述这种EDL中与纳米通道表面电性相反的离子受压差驱动在纳米通道内定向流动, 当通道内的离子流转化为外电路的电子流时, 便可以实现连续的电力输出(如图1(c)). 对于纳米材料蒸发驱动的水伏效应, 需满足以下条件: (1) 连续的毛细作用力提供持续的水流; (2) 纳米管道的直径与EDL重叠, 这要求纳米孔道的直径小于等于电解质的德拜长度 κ^{-1} , 其中德拜长度的计算公式为

$$\kappa = \left[\frac{\sum_{i=1}^N e^2 z_i^2 n_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

其中, e 为基本电荷; z_i , n_i 为离子 i (溶液中含有 N 种离子)的电荷数和离子数浓度. 计算可得去离子水的德拜

长度为 $0.96 \mu\text{m}$.

3 强化WEG的热质传递过程

3.1 WEG单元

目前, 大多数提高WEG电学性能的方法都集中在促进蒸发或增加纳米通道内离子数量上, 包括材料改性、减少蒸发时水流阻力、提高纳米通道表面Zeta电位等.

碳纳米粒子(CNPs)是直径小于 100 nm 的碳材, 其具有高比表面积、良好的导热性、导电性及稳定性等特点^[9,10]. Xue等人^[3]利用堆叠CNPs形成炭黑片层驱动水分蒸发, 实现持续时间超过 160 h 的 1 V 开路电压. 为了进一步验证其中的机理, Li等人^[11]利用亲水多孔的炭黑膜产生的毛细力将水滴转化成水流从而驱动蒸发发电, 发现只有定向流过多孔纳米材料时才会产生电压. 此外, 还研究了电解质离子浓度和表面性质对产生电压的影响规律, 发现纳米材料表面的Zeta电位是决定输出电压和大小的因素. 当电解质与带电内壁接触时, 与固体表面电荷电性相反的离子会因吸附在固体表面而导致浓度降低. 为了保持电荷平衡, 水中的阳离子或阴离子随水流定向移动, 从而实现产电.

相比于2D的碳材, 3D多孔亲水结构更有利于水流通过. Zhang等人^[12]开发了具有3D多孔亲水结构的还原氧化石墨烯(rGO)海绵并将其应用于水伏发电. 该材料可以产生 0.44 V 的电压, 约为未改性rGO海绵所产生性能的14倍, 研究发现促进WEG过程中水分子的蒸发, 会使纳米孔道内的离子浓度增加, 从而提高WEG的电学性能.

除上述碳材外, 金属有机框架(MOF)因其高孔隙率、宽表面积及其独特的孔隙结构等特性被应用于水伏发电领域^[13]. Ma等人^[14]以2D氢氧化铝(AlOOH)作为基底, 在其表面生长具有高表面电位的UIO-66纳米粒子, 最终合成的 AlOOH/UIO-66 薄膜在自然环境中利用水蒸发驱动产电, 表现出优异的电学性能. 这归因于 AlOOH/UIO-66 薄膜表面高的Zeta电位, 使其在材料内壁形成高浓度带有相反电荷的EDL. 此外, 在基底上堆积的UIO-66纳米粒子形成了相对规则的毛细通道, 减小了水流阻力, 提高了水输送速度, 使得水蒸发速度加快, 提高电学性能. 然而, MOF的降解通常会发生在有缺陷或者没有官能团的表面, 导致其在水中的不稳定^[15]. 因此, Li等人^[16]将聚苯胺(PANI)与合成的MOF

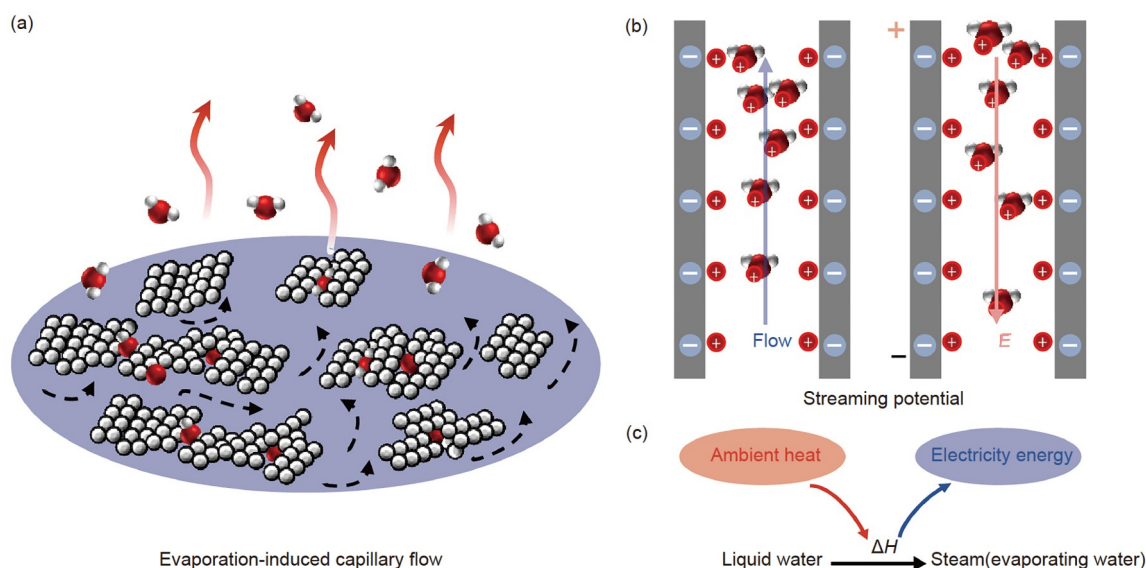


图 1 (网络版彩图)蒸发驱动水光伏发电机理示意图. (a) 纳米通道的连续水流; (b) 纳米通道内流动电势的形成; (c) 能量转化过程
Figure 1 (Color online) Schematic diagram of WEG. (a) Continuous water flow alongside nanochannel; (b) generation of streaming potential in a nanochannel; (c) the process of energy conversion.

(Cu-BTC纳米棒阵列)结合成复合膜. PANI作为良好的导电聚合物, 在提高MOF在水环境中稳定性的同时, 也提高了该复合膜表面的带电量, 最终在自然环境下产生的开路电压和短路电流分别为0.047 V和0.06 A, 并且在1个太阳光照条件下, 依靠PANI良好的光热转换性能, 该复合膜可将开路电压提高到0.36 V.

然而, 产生的电流较低仍是该领域面临的重要挑战之一. Hu等人^[17]开发了低成本的硫还原地杆菌(G.s)生物膜并进行水蒸发驱动的持续发电. 该生物膜展现出较高的电力输出性能, 其电流密度为228 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 输出功率密度为685.12 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. 相较于传统材料, G.s生物膜表现出特有的良好的亲水性. 另外, G.s生物膜的含氧官能团可以通过利用毛细作用与水相互作用, 解离 H^+ 和 NH_4^+ , 从而生物膜纳米孔道内有效离子得以增加, 极大改善了产电性能. 此外, 还将G.s生物膜置于不同的环境中, 发现提高风速可以促进水分蒸发, 从而提高产电性能. 然而, 在一定相对湿度范围内, 该器件的输出功率随着相对湿度的增加而减小. 该生物膜WEG器件可用于自供电监测脉搏、呼吸和其他身体信号的应变传感器^[18].

He等人^[19]基于能斯特-普朗克方程提出“离子引擎”加速孔道内部的离子迁移从而促进水发电的策略, 即在水凝胶中构建可电离基团的浓度梯度, 该“离

子引擎”中基团电离产生的离子梯度加速了离子迁移, 提高其产电性能. 基于该结构的WEG在纯水和盐水中的电流密度值分别为338.80和466.75 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 是目前已报道的最高电流密度值.

3.2 WEG复合装置

WEG复合装置是将WEG单元和其他部件合理地组装在一起以实现多种功能, 并进一步提高产电性能. 例如, 与柔性材料结合提高WEG装置的耐久性和实用性, 或与具有高光热转换能力的组分相结合使得WEG装置连续快速蒸发从而提高其电学性能.

聚合物因其具有良好的生物相容性、较高的机械强度、较低的加工成本等特点, 也被应用于WEG装置中. Li等人^[20]将功能化导电炭黑与聚乙烯醇(PVA)水凝胶结合, 并利用3D海绵构建了一种基于水发电的柔性可穿戴器件. 在水蒸发的驱动下, 水流通过PVA水凝胶内部纳米通道产生可持续的电力输出, 其开路电压和短路电流分别为0.658 V和63 μA , 其输出功率密度为0.675 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. 由于PVA水凝胶的高含水量以及稳定的3D网络结构, 该装置可以承受多次弯曲变形且电学性能不受影响, 优异的耐久性增加了WEG在可穿戴设备中应用的可能性.

基于PVA水凝胶的优异性能, Liu等人^[21]提出用于

海水淡化和蒸发驱动发电的非对称的3D蒸发装置, 即在木片的两侧分别负载上具有不同孔道结构和亲水性的炭黑膜和PVA水凝胶膜. PVA水凝胶网络的纳米通道宽度(~ 100 nm)远小于水的德拜长度(~ 0.96 μm), 说明在纳米通道的两侧形成了重叠的EDL, 有利于电荷在通道两端的积累. 此外, 盐溶液浓度的增加会引发更多的阳离子在孔道内定向移动^[22], 因而电学性能有所提高. 另外, 该装置具有良好的抗积盐能力, 避免持续蒸发过程中内部孔隙被盐结晶阻塞而影响蒸发.

自然环境中水蒸发速度缓慢, 为了解决这一问题, Li等人^[23]将离子热电明胶膜负载于多孔双尺寸 Al_2O_3 膜表面. 在热电效应和水光伏发电效应协同作用下, 具有连续水蒸发的WEG部分可诱导热电部分在恒定的温差 $\Delta T=2$ K下产电, 并且明胶膜背面的炭黑可将温差提高到4 K, 使得热电部分实现稳定电力输出的同时加速水伏产电部分的蒸发, 该装置在1个太阳强度下的开路电压高达6.4 V, 是目前已报道的最佳性能. 最近, 该团队进一步将丙烯腈(PAN)和 Al_2O_3 纳米颗粒进行有机结合, 开发了用于柔性可穿戴电子的WEG离子传感器, 并将其成功应用于运动和健康检测^[24].

4 结论与展望

蒸发驱动的水光伏发电是一种新兴的可持续能源转

化方式. 本文介绍了水蒸发驱动产电的基本原理, 即当亲水多孔纳米材料被浸入水中时, 水分子从液态到气态的相变会驱动外界水分子进入纳米通道内进行补充, 从而形成的连续的水流携带双电层扩散层中的反离子定向移动, 在纳米通道内形成电流. 并基于此, 着重讨论了WEG典型材料和装置提高电输出的策略, 包括增加材料的孔隙率、亲水性或表面zeta电位等方法, 来提高纳米孔道内的离子通量. 此外, 对WEG单元进行简单的串并联或提高光热转化可有效提高输出性能, 有望将其应用于各种领域.

虽然该领域已得到广泛关注和验证, 但在实际应用之前, 仍存在一些亟待解决的问题:

(1) 蒸发驱动的水伏发电机理仍不明晰, 需利用更先进的表征技术深入研究, 特别是固-液界面电荷的产生及传输过程;

(2) 现有的利用提高环境温度来促进蒸发而增强热质传递的研究具有一定的局限性, 可能存在某一温度上限, 导致局部温度过高而抑制产电性能;

(3) 从实际应用考虑, 单个器件的输出性能仍较低, 提高发电单元的输出性能以及大规模的集成应是该领域的探索重点;

(4) 需进一步提高WEG长时间的稳定性, 特别是在极端环境下的适用性和耐久性以及其他用电设备结合时的适配性等.

参考文献

- Zhang Z, Li X, Yin J, et al. Emerging hydrovoltaic technology. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 1109–1119
- Qin Y, Wang Y, Sun X, et al. Constant electricity generation in nanostructured silicon by evaporation-driven water flow. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 10619–10625
- Xue G, Xu Y, Ding T, et al. Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 317–321
- Hultmark M, Aristoff J M, Stone H A. The influence of the gas phase on liquid imbibition in capillary tubes. *J Fluid Mech*, 2011, 678: 600–606
- Radhakrishnan S, Anand T N C, Bakshi S. Evaporation-induced flow around a droplet in different gases. *Phys Fluids*, 2019, 31: 092109
- Wang X, Huang Z, Miao D, et al. Biomimetic fibrous murray membranes with ultrafast water transport and evaporation for smart moisture-wicking fabrics. *ACS Nano*, 2019, 13: 1060–1070
- Zheng C, Chu W, Fang S, et al. Materials for evaporation-driven hydrovoltaic technology. *Interdisciplinary Mater*, 2022, 1: 449–470
- Donath E, Voigt A. Streaming current and streaming potential on structured surfaces. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 109: 122–139
- LeCroy G E, Yang S T, Yang F, et al. Functionalized carbon nanoparticles: Syntheses and applications in optical bioimaging and energy conversion. *Coord Chem Rev*, 2016, 320–321: 66–81
- Tao J, Zhou J, Yao Z, et al. Multi-shell hollow porous carbon nanoparticles with excellent microwave absorption properties. *Carbon*, 2021, 172: 542–555
- Li J, Liu K, Xue G, et al. Electricity generation from water droplets via capillary infiltrating. *Nano Energy*, 2018, 48: 211–216
- Zhang G, Duan Z, Qi X, et al. Harvesting environment energy from water-evaporation over free-standing graphene oxide sponges. *Carbon*, 2019,

148: 1–8

- 13 Chen L, Xu Q. Metal-organic framework composites for catalysis. [Matter](#), 2019, 1: 57–89
- 14 Ma Q, He Q, Yin P, et al. Rational design of MOF-based hybrid nanomaterials for directly harvesting electric energy from water evaporation. [Adv Mater](#), 2020, 32: e2003720
- 15 Liu X, Wang X, Kapteijn F. Water and metal-organic frameworks: From interaction toward utilization. [Chem Rev](#), 2020, 120: 8303–8377
- 16 Li Z, Ma X, Chen D, et al. Polyaniline-coated MOFs nanorod arrays for efficient evaporation-driven electricity generation and solar steam desalination. [Adv Sci](#), 2021, 8: 2004552
- 17 Hu Q, Ma Y, Ren G, et al. Water evaporation-induced electricity with *Geobacter sulfurreducens* biofilms. [Sci Adv](#), 2022, 8: eabm8047
- 18 Liu X, Ueki T, Gao H, et al. Microbial biofilms for electricity generation from water evaporation and power to wearables. [Nat Commun](#), 2022, 13: 4369
- 19 He N, Wang H, Li F, et al. Ion engines in hydrogels boosting hydrovoltaic electricity generation. [Energy Environ Sci](#), 2023, 16: 2494–2504
- 20 Li L, Hao M, Yang X, et al. Sustainable and flexible hydrovoltaic power generator for wearable sensing electronics. [Nano Energy](#), 2020, 72: 104663
- 21 Liu J, Gui J, Zhou W, et al. Self-regulating and asymmetric evaporator for efficient solar water-electricity generation. [Nano Energy](#), 2021, 86: 106112
- 22 Sun Z, Han C, Gao S, et al. Achieving efficient power generation by designing bioinspired and multi-layered interfacial evaporator. [Nat Commun](#), 2022, 13: 5077
- 23 Li L, Feng S, Bai Y, et al. Enhancing hydrovoltaic power generation through heat conduction effects. [Nat Commun](#), 2022, 13: 1043
- 24 Li L, Zheng Z, Ge C, et al. A flexible tough hydrovoltaic coating for wearable sensing electronics. [Adv Mater](#), 2023, 35: 2304099

Heat and mass transfer in evaporation-induced hydrovoltaic generation

DONG TongYu, HE Nan, WANG HaoNan, TANG DaWei & LI Lin^{*}

School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

**Corresponding author (email: lilinnd@dlut.edu.cn)*

Evaporation-induced hydrovoltaic generation is an emerging energy conversion technology. When hydrophilic porous nanomaterials are immersed in water, water molecules interact with them to form a continuous flow of water within the nanochannels and carry ions with an electrical charge opposite to that of the nanochannel surface, and creating an electric potential difference at both ends of the channels. However, the low efficiency of hydrovoltaic generation remains a critical challenge. Herein, we analyze the mechanism of evaporation-driven hydrovoltaic generation. Accordingly, strategies to improve the energy conversion effectiveness and output electrical performance of evaporation-driven hydrovoltaic generation devices are summarized. Finally, we provide an outlook on the challenges and prospects regarding the development of this emerging technology.

water evaporation, hydrovoltaic effect, heat and mass transfer, energy conversion

PACS: 44.15.+a, 52.80.Wq, 72.20.Jv, 78.55.Mb

doi: [10.1360/SSPMA-2023-0308](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0308)