

引文格式:李湘,吴恩辉,彭文静,等. Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料的原位制备及其光热性能[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6): 50–58.

LI Xiang, WU Enhui, PENG Wenjing, et al. In-situ preparation and photothermal properties of black TiO_2 /steel slag/graphite porous materials[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 50–58.

Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料的原位制备及其光热性能

李湘^{1,2}, 吴恩辉^{1,2,3,4}, 彭文静^{1,2}, 李军^{1,2,3,4}, 马兰^{1,2}, 侯静^{1,2},
徐众^{1,2}, 李宏^{1,2}, 刘鹏^{1,2}, 张远^{1,2}

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
3. 国家钒钛检测重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 4. 四川省太阳能利用技术集成工程实验室, 四川 攀枝花 617000)

[摘要] 本文以钛白粉为原料, 钢渣为骨架, 石墨为还原剂, 淀粉为造孔剂, 聚乙烯醇溶液为粘结剂, 采用高温焙烧原位制备 Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料, 并对其光热转换性能进行了系统研究。通过 XRD、SEM、XPS 和 UV-Vis 等手段对多孔材料的物相、微观结构、表面元素组成与价态和光吸收能力进行表征, 同时测试了材料的孔隙率和光热性能。研究结果显示, 多孔材料的主要物相由锐钛型 TiO_2 、 CaTiO_3 、C 和 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 组成, 各物相之间边界清晰。通过高温焙烧, 部分 Ti^{4+} 被还原成 Ti^{3+} 且形成氧空位, 从而成功制备了 Black TiO_2 。孔隙率测试表明, 淀粉配比为 21.74% 的多孔材料的孔隙率为 30.5%, 并拥有最小的禁带宽度。光热性能测试结果表明, 随着淀粉配比的增加, 多孔材料的水蒸发速率和蒸发效率均呈现出先显著提高后略有降低的规律; 在 TiO_2 、石墨粉、聚乙烯醇溶液和钢渣质量比固定为 1:1:1:4, 淀粉配比为 18.52% 时, 多孔材料水蒸发速率和光热转换效率分别可达 $1.47 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 69.18%。

[关键词] Black TiO_2 ; Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料; 原位制备; 高温焙烧; 光热性能

[中图分类号] TF125; TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0050-09

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.006

0 引言

太阳能利用技术中光热转换技术是研究和应用的热点, 被广泛应用于太阳能集热器、光热发电、污水处理、海水淡化等领域^[1-4]。高效太阳能界面蒸发技术是利用光热转换材料充分吸收太阳能, 并将其转化为蒸汽能, 实现污水净化和海水淡化, 助力水资源的可持续循环利用^[5-6], 光热转换材料是该技术的核心。目前, 研究较多的光热转换材料包括贵金属材料^[7]、半导体材料^[8]、石墨烯类碳基材料^[9]、聚吡咯类共轭聚合物^[10]。上述材料虽对太阳能界面蒸发效率有一定的促进作用, 但在实际应用仍存在诸多挑战。例如, 贵金属材料成本昂贵; 碳基材料和半导体材料在蒸发过程中易发生分解脱落; 而共

[收稿日期] 2024-08-26 [修订日期] 2024-10-05

[录用日期] 2024-10-10 [出版日期] 2024-12-01

[第一作者] 李湘(2001—), 男, 四川巴中人, 硕士, 研究方向为矿产资源开发与利用。

[通信作者] 吴恩辉(1984—), 男, 博士, 副教授, 研究领域为钒钛磁铁矿综合利用。

[基金项目] 2022 年攀西战略资源创新开发项目 (LB-SK-HT23-0432); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目 (2022CL31); 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金项目 (LYJ2102); 精细化工助剂及表面活性剂四川省重点实验室项目 (2023JXY01); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目 (2024FTSZ04); 太阳能利用技术集成及应用推广四川省高校实验室项目 (SN240104)。

钇聚合物制备工艺复杂。因此,高效、稳定、低成本的光热转换材料的研发是太阳能界面蒸发技术规模化应用的关键^[11]。

TiO₂ 因具化学性质稳定、无毒、成本低廉且原料来源丰富,被广泛应用于光学领域,成为优质的光学半导体材料^[12],然而由于其禁带宽度较宽,在太阳光可见光范围内的吸收效率较低,限制了在光能利用中的效能^[13]。通过贵金属表面沉积^[14]、离子掺杂^[15]、半导体耦合^[16]、表面光敏化^[17]等方式改性 TiO₂,虽能一定程度扩大光响应范围,但实际的光谱吸收效果仍然有限,且光热性能难以满足实际应用需求。2011 年,陈晓波等^[18]采用氢还原方法成功制备出了核壳结构的 Black TiO₂,其表面无序且存在氧空位、Ti³⁺,禁带宽度从 3.2 eV 降低到约 1.5 eV,大幅提升了光学性能,显著拓展了光响应范围。这一突破使 Black TiO₂ 成为具有广阔应用前景的光热转换材料。

表 1 钢渣化学成分(质量比)

Table 1 Chemical composition of steel slag (mass percent) %

成分	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
含量	7.08	5.29	13.6	1.35	42.1	26.7	0.91	0.92

1.2 Black TiO₂/钢渣/石墨多孔材料的制备

首先,称取 5 g 钛白粉,5 g 聚乙烯醇溶液,2.5 g 淀粉(以 2.5 g 为量程称取淀粉 5 次),5 g 石墨粉以及 20 g 钢渣,将其均匀混合,得到混合料;其次,使用粉末压片机在 5 MPa 压力下将混合料压成直径 30 mm 薄片,并将其放入电热鼓风干燥箱,在 120 ℃ 下烘干 2 h;再次,将烘干后的薄片放入底部铺设 5 g 石墨粉的坩埚中,并用 10 g 石墨粉完全覆盖薄片;最后,将装有薄片的坩埚置入高温电炉,在 800 ℃ 下焙烧 2 h,焙烧结束后冷却至室温得到 Black TiO₂/钢渣/石墨多孔材料。样品制备过程如图 1 所示。

1.3 分析测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance)测定样品晶体结构。采用扫描电子显微镜(SEM, Regulus8100)表征样品的微观形貌;结合 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)表征样品表面元素组成,价态与结合方式;采用紫外分光光度计(UV-Vis, D-8PC)测定样品紫外-可见吸收光谱;

钢渣是炼钢过程中产生的固体废弃物,具有强度硬度高、耐磨性好等特性,是一种较好的多孔陶瓷骨架材料^[19]。本文以钛白粉为原料,钢渣为骨架材料,石墨粉为还原剂,淀粉为造孔剂,聚乙烯醇溶液为粘结剂,通过高温焙烧,原位制备出了光热性能较为优异的 Black TiO₂/钢渣/石墨多孔材料,这一过程不仅实现了钢渣的资源化利用,还为太阳能界面蒸发体系提供了一种新型的光热转换材料。

1 试验

1.1 试验原料

本试验所用原料钢渣来源于四川攀枝花某企业,主要化学成分见表 1;锐钛型 TiO₂ (纯度 ≥ 98.5%),购自四川卓越钒钛有限责任公司;聚乙烯醇(分析纯),购自云南维维股份有限公司;石墨粉(纯度 ≥ 99%),购自上海华原化工有限公司;淀粉(含量 ≥ 99%)。

样品孔隙率由电子密度计(WLD-120CN)测定。

1.4 光热水蒸发测试

光热蒸发装置主要由氙灯光源、电子天平、蒸发系统(烧杯、隔热装置)组成;光源是由氙灯输出 1.5 kW/m² 的全光谱(250 ~ 2 500 nm)模拟太阳光,通过计算水蒸发速率(v)来衡量不同淀粉配比的样品光热性能强度;水蒸发速率(v)可由式(1)计算^[20]。

$$v = \frac{m}{(S \times t)}$$

(1)

式中: v 为水的蒸发速率,kg·m⁻²·h⁻¹; m 为水蒸发损失的质量,kg; S 为光热材料接受光照的面积,m²; t 为接受光照的时间,h。

光-蒸汽转化效率是衡量太阳能水蒸发性能的一个关键指标,可由式(2)计算^[21]。

$$\eta = \frac{v \times (C \Delta T + \Delta h)}{3\,600q}$$

(2)

式中: η 为光-蒸汽转化效率,%; q 为模拟自然光的功率密度,kW·m⁻²; C 为水的比热容,4.18 kJ/kg·℃; ΔT 为温升,℃; Δh 是液态水在一个标准大气压下的相变潜热,2 257 kJ·kg⁻¹。

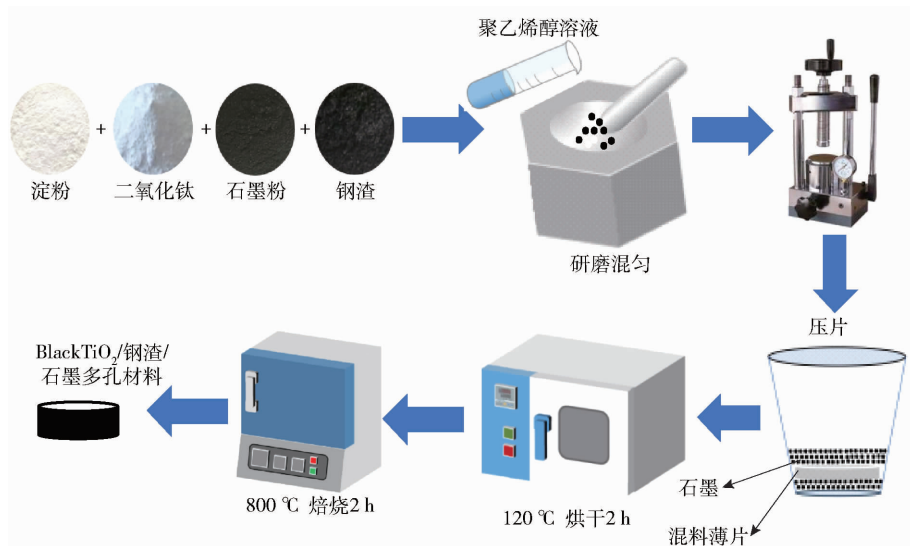


图1 Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料制备过程示意图

Fig. 1 Black TiO_2 /steel slag/graphite porous material preparation process diagram

光热水蒸发测试过程:首先,在烧杯中加入 100 mL 蒸馏水,将制备得到的 Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料连同聚乙烯泡沫一起放入烧杯中,聚乙烯泡沫起到隔绝热传导以及提供浮力的作用;然后,将烧杯置于电子天平之上,并使样品与长弧氙灯光源垂直距离为 30 cm,接通氙灯光源的开关,每间隔 5 min 记录一次质量,总测试时长为 60 min。图 2 为光热水蒸发试验装置示意图。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 XRD 分析

在 TiO_2 、石墨粉、聚乙烯醇溶液和钢渣质量比为 1:1:1:4、焙烧温度 800 °C 和焙烧时间 2 h 的条件下,不同淀粉添加量 (5.75% (T-1)、10.64% (T-2)、14.85% (T-3)、18.52% (T-4)、21.74% (T-5),下同) 对焙烧产物的物相组成的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,T-1 主要物相由 TiO_2 、钙钛矿、碳和硅酸盐相构成。焙烧产物中二氧化钛物相在 2θ 位置的 25.4°、37.1°、37.9°、38.7°、48.2°、54°、55.2°、62.2°、62.7°、68.9°、70.3°、75.1° 分别对应 (101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶格面,表明原料钛白粉属于锐钛型 TiO_2 。由此可见,在多孔材料的原位制备过程中, TiO_2 的晶型结构未发生变化。

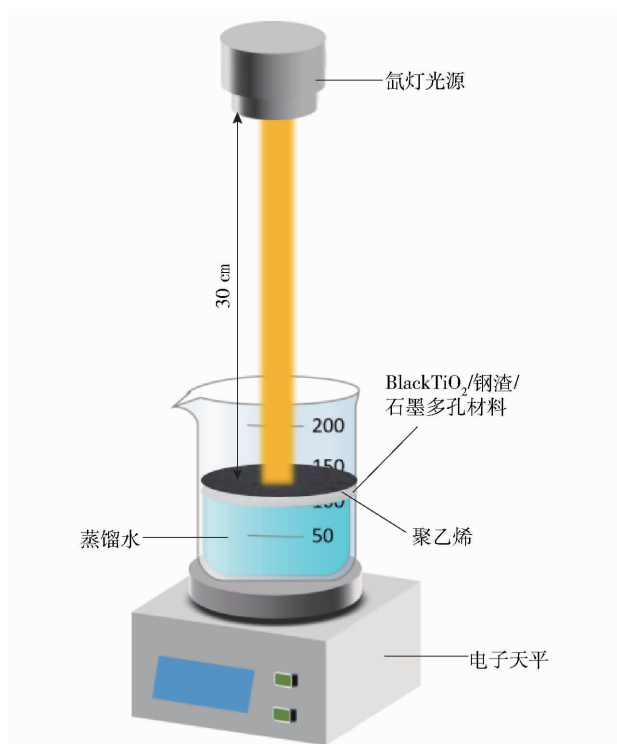


图2 光热水蒸发实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of photo-thermal water evaporation experimental device

2.1.2 XPS 分析

采用 XPS 分析不同淀粉配比制备的 Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料,结果如图 4 所示。从图 4 (a) 可见,根据全谱图主线和俄歇线可知,多孔材料

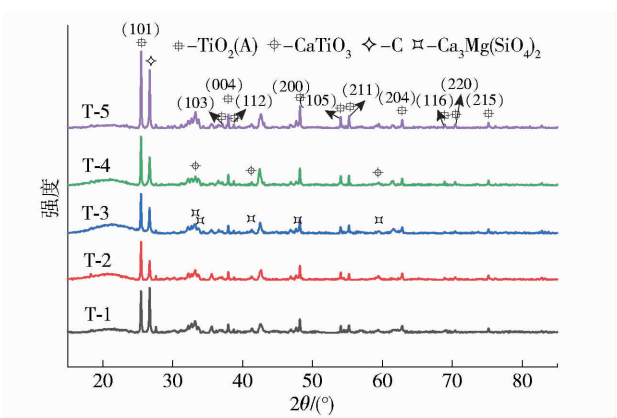


图 3 不同淀粉配比的多孔材料 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of porous materials with different starch ratios

表面存在 Ti、C、O、Fe、Ca、Mg 元素。从图 4(b)中可以看出,Fe 元素在多孔材料中以 Fe^{3+} 形式存在;在 T-1、T-3 和 T-5 中,Fe $2p_{3/2}$ 结合能的中心位置分别为 711.02 eV、710.69 eV 和 711.16 eV;Fe $2p_{1/2}$ 结合能的中心位置分别为 724.62 eV、723.80 eV 和

724.39 eV,说明钢渣中的 Fe^{3+} 未被还原成低价铁^[22],这是因为 Fe 元素夹杂在钢渣中以硅酸铁的形式存在,不易被还原^[23]。从图 4(c)可见,T-1 结合能低的峰 529.92 eV 对应 TiO_2 的晶格氧,530.73 eV 处峰表示表面可能存在 M—OH 基团、氧空位或某些硅酸盐氧化物,结合能较高的峰 532.02 eV 表示表面存在 C=O 键^[24];T-3 和 T-5 的结合能较高峰比 T-1 向结合能较低发生偏移,这可能与样品表面的氧空位数量和表面缺陷程度相关。从图 4(d)可见,在 T-1、T-3 和 T-5 中, $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$ 结合能中心位置分别为 465.00 eV、464.40 eV 和 464.69 eV; $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ 结合能中心位置分别为 459.11 eV、458.38 eV 和 459.90 eV; $\text{Ti}^{3+} 2p_{1/2}$ 结合能中心位置分别为 464.12 eV、463.43 eV 和 463.86 eV; $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ 结合能中心位置分别为 458.57 eV、457.73 eV 和 458.38 eV,说明多孔材料表面 Ti^{4+} 部分还原成 Ti^{3+} ^[25]。随着淀粉配比的增加,淀粉分解产生的 CO_2 可被石墨粉还原为 CO,可以促进 TiO_2 的还原;但淀粉配比过高时,高温下部分淀粉会熔融包覆在

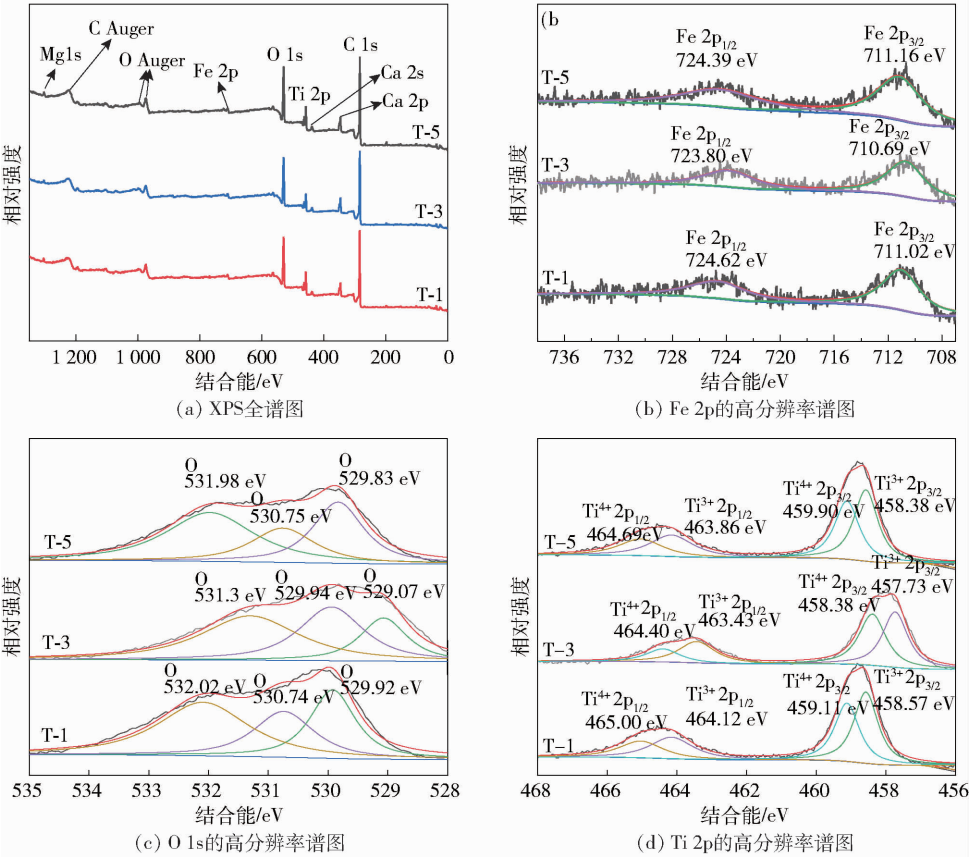


图 4 不同淀粉配比多孔材料的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS patterns of porous materials with different starch ratios

TiO₂ 颗粒表面,阻碍 TiO₂ 的还原。因此 Ti 离子还原程度呈先增高后降低的趋势。多孔材料表面出现 Ti³⁺、氧空位,说明 TiO₂ 成功被还原成 Black TiO₂。

2. 1. 3 SEM 分析

对淀粉配比为 18. 52% 的 T-4 焙烧产物进行 SEM-EDS 分析,结果如图 5 所示。由图 5(a)可见,在放大倍率 10 000 倍下,片状结构为石墨,颗粒状结构为二氧化钛,块状结构为钢渣,三者在材料中呈不均匀分布。图 5(b)在 20 000 倍放大显示,颗粒状结构二氧化钛粒度不均匀,集中在 100 ~ 300 nm 之间,且在焙烧过程中发生团聚呈凸起状结构,淀粉分解后在颗粒间形成孔隙。图 5(d)、(f)分别为图 5(c)、(e)的 EDS 分析,可看出特征区域由 TiO₂、石墨和钢渣中的钙钛矿相和少量硅酸盐相组成。颗粒状 TiO₂ 附着在块状钢渣与片状石墨表面,这与 XRD 分析结果一致,进一步证实了所制备的 Black TiO₂/钢渣/石墨多孔材料的物相组成。

2. 1. 4 UV-Vis 分析

利用 UV-Vis 漫反射光谱探究不同淀粉加入量制备的 Black TiO₂/钢渣/石墨多孔材料的光吸收性能,结果见图 6。由图 6(a)所示,不同淀粉配比的多孔材料均在可见光区出现明显吸收带,吸收强度总体趋势变化呈两段抛物线,在 260 nm 及 330 nm 达到峰值,多孔材料在波长 200 ~ 800 nm 的吸光度与淀粉配比呈正比关系,T-3 具有最强的吸光度。依据 *Tauc* 公式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ (α 为吸收系数, A 为与材料有关的比例常数, E_g 为禁带宽度, $h\nu$ 是光子能量)可以计算 Black TiO₂/钢渣/石墨多孔材料的禁带宽度^[26]。由图 6(b)所示,曲线的切线在横坐标轴上的截距为 Black TiO₂/钢渣/石墨多孔材

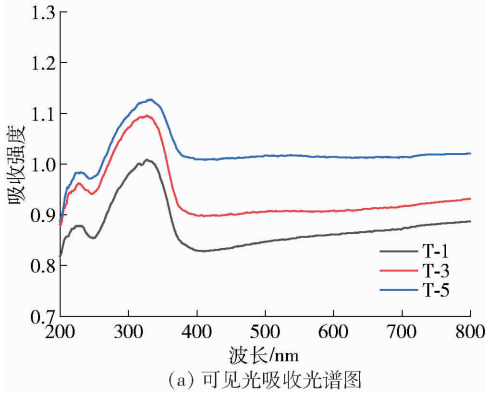


图 6 不同淀粉配比多孔材料的 UV-Vis 吸收谱和禁带宽度

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra and band gap of porous materials with different starch ratios

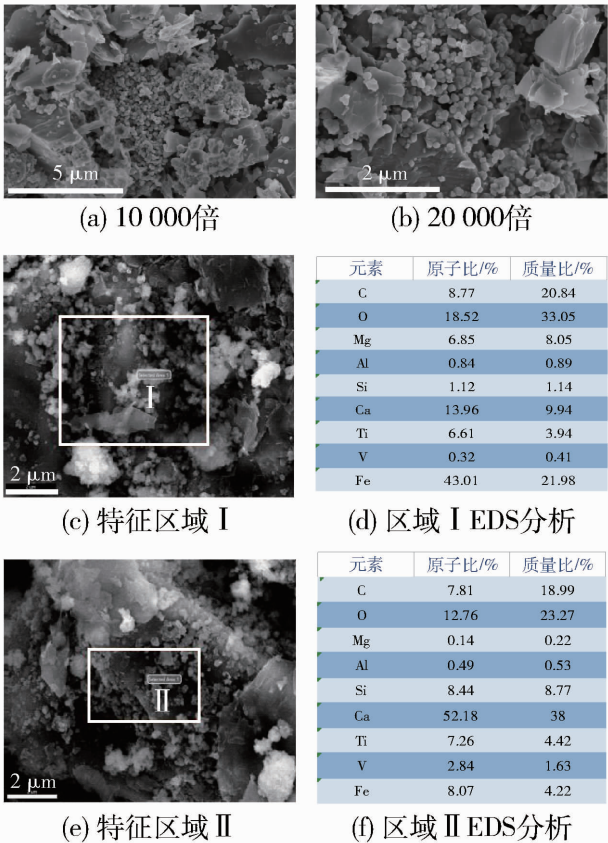


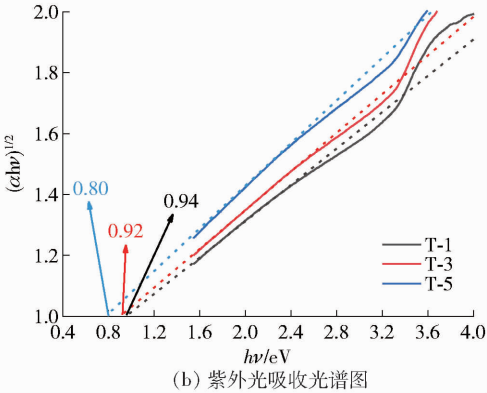
图 5 样品 T-4 的扫描电子显微镜图和能谱图

Fig. 5 Scanning electron microscope and energy spectrum of sample T-4

料的禁带宽度,T-1 和 T-3 的禁带宽度值相近分别为 0.94 eV 和 0.92 eV,T-5 的禁带宽度为 0.8 eV,相对小于 T-1 和 T-3,光响应范围更大,光吸收性能更好^[27]。

2. 2 孔隙率测试结果分析

对不同淀粉配比制备的多孔材料进行孔隙率测



试,结果如图 7 所示。可以看出,随着淀粉配比的增加,焙烧产物的孔隙率呈现出随之升高的规律。淀粉配比从 5.75% (T-1) 升至 21.74% (T-5),焙烧产物的孔隙率由 14.33% 上升至 40.26%,这是由于在高温还原反应过程中,薄片状混料样品中的淀粉分解成水和二氧化碳,在样品表面形成空隙并扩散至空气^[28]。

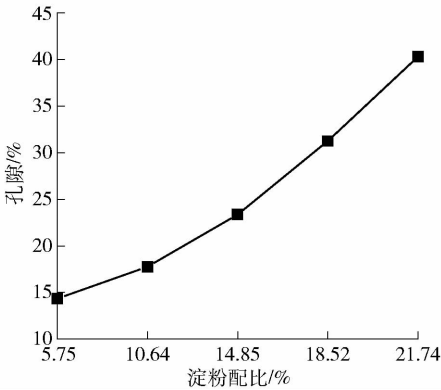
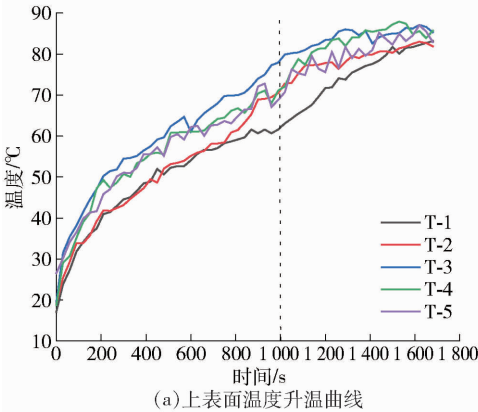


图 7 不同淀粉配比多孔材料的孔隙率
Fig. 7 Porosity of porous materials with different starch ratios

2.3 光热性能分析

2.3.1 升降温性能分析

利用氙灯光源模拟太阳光进行光热水蒸发测试后研究其吸收光后样品温度的升降温性能,结果如图 8。从图 8(a)可见,上表面温度升高与水蒸发时间成正比。在蒸发时间为 1 000 s 时,样品温度依次为 61.5 ℃、70.4 ℃、77.8 ℃、71 ℃ 和 68.7 ℃;T-1



所能达到的最高温度为 84.2 ℃,T-2 所能达到的最高温度为 78.6 ℃,T-3 最高温度为 86.9 ℃,T-4 所能达到的最高温度为 86.4 ℃,T-5 淀粉配比的焙烧产物所能达到的最高温度为 89.3 ℃。由图 8(b)可见,T-3 的降温速率均小于其余 4 组样品,在 1 000 s 以后释放热量冷却至室温。所以 T-3 具有较好的升降温性能和储能特性。

2.3.2 光热水蒸发测试分析

完成光热水蒸发测试后,各样品水蒸发速率计算结果见图 9。从图 9 可见,在太阳光强度不变的条件下,随着蒸发时间的增加,水蒸发速率明显增加,但增加速率变小,在 30 min 后趋近稳定,这可能是因为多孔材料的光热转换效率有限,过多的太阳能照射到材料后并未转换为热能导致能量过剩,材料自身温度升高,损失的能量也随之增加。

蒸发效率是评价材料光热性能的重要指标。如图 10 可见,计算出不同淀粉配比样品 (T-1、T-2、T-3、T-4、T-5) 的水蒸发速率分别为 1.13、1.21、1.34、1.47、1.40 kg·m⁻²·h⁻¹,其对应的水蒸发效率分别为 52.9%、55.9%、63.2%、69.2%、65.3%。T-4 拥有最高的蒸发效率,这是因为不同的结构会影响材料的光吸收能力,由于多孔材料存在微小孔隙,具有更大的比表面积,模拟太阳光与材料的接触面积增加,并且通过孔隙结构内的光反射再吸收,进一步提高模拟太阳光的利用率,增强材料的光热性能。多孔复合材料的光热蒸发性能和材料本身的光吸收能力、孔隙率及蒸发结构等因素有关。通常,材料本身的光吸收能力越强、孔隙率越高,多孔复合材料的蒸发性能越好。本研究中,T5 样品的蒸发速率

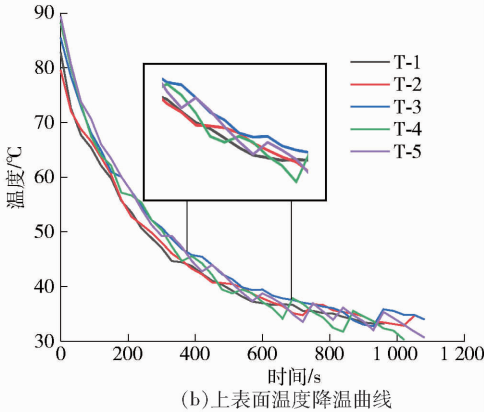


图 8 不同淀粉配比多孔材料的升降温速率

Fig. 8 The effect of different starch ratios on the heating and cooling rate of roasted products

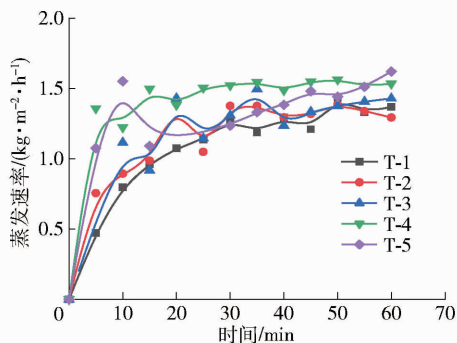


图9 不同淀粉配比多孔材料蒸发速率变化

Fig.9 Evaporation rate changes of porous materials with different starch ratios

下降可能与多孔复合材料中的 Ti^{3+} 离子降低有关。

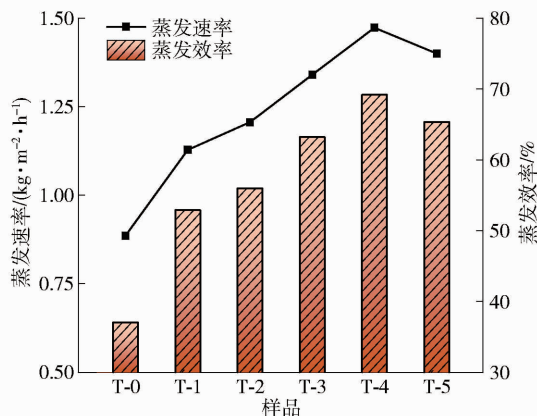


图10 不同淀粉配比多孔材料的蒸发速率与蒸发效率

Fig.10 Evaporation rate and evaporation efficiency of porous materials with different starch ratios

3 结论

本文在 TiO_2 、石墨粉(还原剂)、聚乙烯醇溶液(粘结剂)、淀粉(造孔剂)和钢渣(骨架材料)质量比为 1:1:1:4,焙烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$,焙烧时间 2 h 的条件下,原位制备 Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料,并考察淀粉添加量对该多孔材料结构与光热性能的影响,得到以下主要结论。

1) Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料主要物相为锐钛型 TiO_2 、 CaTiO_3 、C 和 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$,组成颗粒状结构,各物相之间边界清晰;二氧化钛分布不均匀,粒径主要在 $100\sim 300\text{ nm}$ 范围内,附着在片状石墨表面,并且在焙烧过程中发生团聚呈凸起状结构;

通过高温焙烧,部分 Ti^{4+} 被还原成 Ti^{3+} 且形成氧空位,从而成功制备 Black TiO_2 。

2) 淀粉分解后形成孔隙,孔隙率的大小与淀粉添加量成正比,淀粉配比为 21.74% 的多孔材料孔隙率为 30.5%,升降温性能最好,禁带宽度为 0.8 eV。

3) 在氙灯输出 1.5 kW/m^2 (模拟太阳光)不变的条件下,随着蒸发时间的增加, Black TiO_2 /钢渣/石墨多孔材料水蒸发速率显著增加,并在 30 min 后趋于稳定;在淀粉配比为 18.52% 时制备的多孔材料具有最好的光热转换性能,其水蒸发速率达到 $1.47\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,光热转换效率高达 69.2%。

[参考文献]

- [1] SUN Y, LI Y, WANG R, et al. Measuring dynamics of solar energy resource quality: Methodology and policy implications for reducing regional energy inequality [J]. Renewable Energy, 2022, 197: 138–150.
- [2] LIU Y, GUO H, ZHANG Z, et al. Hydration mechanism and photocatalytic antibacterial performance of cement-based composites modified by hydrophilic nano- TiO_2 particles [J]. Construction and Building Materials, 2024, 419: 135–158.
- [3] DAI B, YANG H, LIU S, et al. Hybrid solar energy and waste heat driving absorption subcooling supermarket CO_2 refrigeration system: Energetic, carbon emission and economic evaluation in China [J]. Solar Energy, 2022, 247: 123–145.
- [4] ALI H M. Phase change materials based thermal energy storage for solar energy systems[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 15(56): 104731.
- [5] NAGHDI B, HESHMATI F Z, MAHJOUR F, et al. Salt precipitation challenge in floating interfacial solar water desalination systems [J]. Desalination, 2023, 565, 116868.
- [6] LI J, LONG Y, CAO X, et al. Recent advances and perspectives in solar photothermal conversion and storage systems: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2024, 325: 103–118.
- [7] CHEN C, ZHOU L, YU J, et al. Dual functional asymmetric plasmonic structures for solar water purification and pollution detection [J]. Nano Energy, 2018, 51: 451–456.
- [8] WU J, LIU D, SUN Y, et al. Ultralight anisotropic $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene/Carbon nanotube hybrid aerogel for highly efficient solar steam generation [J]. Carbon, 2024, 223, 118976.
- [9] GOHARSHADI K, SAJJADI S A, GOHARSHADI E K, et al. Highly efficient plasmonic wood/Ag/Pd photoabsorber in interfacial solar steam generation [J]. Materials Research Bulletin, 2022, 154, 111916.
- [10] CUI L, WANG P, CHE H, et al. Solar-driven interfacial water evaporation for wastewater purification: Recent advances and challenges [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477, 147158.

- [11] LI J, HE J, GE J, et al. High-performance Janus evaporator based on self-healing hydrogels for salt-rejecting interfacial solar desalination [J]. *Desalination*, 2023, 564, 116812.
- [12] LI Y, SUN Y, HU T, et al. 3DOM SrTiO₃-TiO₂ composite material modified by CQDs with up-conversion characteristics: Enhanced photocatalytic degradation and photolysis of water for hydrogen production [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 674, 131896.
- [13] XU F, XIAO W, CHENG B, et al. Direct Z-scheme anatase/rutile bi-phase nanocomposite TiO₂ nanofiber photocatalyst with enhanced photocatalytic H₂-production activity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15394–15402.
- [14] ANPO M, TAKEUCHI M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1–2): 505–516.
- [15] YU W, LIU X, PAN L, et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂ [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 319: 107–112.
- [16] MAVER K, ARCON I, FANETTI M, et al. Improved photocatalytic activity of SnO₂-TiO₂ nanocomposite thin films prepared by low-temperature sol-gel method [J]. *Catalysis Today*, 2022, 397–399: 540–549.
- [17] LI M, ZOU C, LIANG F, et al. Preparation and gas-sensing performance under photoactivation of TiO₂ nanotubes/carbon nanotubes/ZnS quantum dots gas-sensitive materials [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36, 106487.
- [18] CHEN X, LIU L, YU P Y, et al. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals [J]. *Science*, 2011, 331(6018): 746–750.
- [19] 陶锐睿, 沈奇罕, 郑歆, 等. 钢渣替换混凝土骨料的力学性能影响综述[J]. *安徽建筑*, 2024, 31(1): 65–66.
- TAO Rui Rui, SHEN Qihan, ZHENG Xin, et al. Review of the effect of steel slag on the mechanical properties of concrete aggregates [J]. *Anhui Building*, 2024, 31(1): 65–66.
- [20] 苗恩东. 碳纳米管复合薄膜的构建及其太阳能蒸发特性研究 [D]. 中国矿业大学, 2020.
- MIAO Endong. Construction of carbon nanotube composite film and its solar evaporation characteristics [D]. *China University of Mining and Technology*, 2020.
- [21] JIA J, LIANG W, SUN H, et al. Fabrication of bilayered attapulgite for solar steam generation with high conversion efficiency [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 999–1006.
- [22] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717–2730.
- [23] YUANBO Z, MANMAN L, YOU LIAN Z, et al. Interfacial Interaction between Humic Acid and Vanadium, Titanium-Bearing Magnetite (VTM) Particles [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2020, 41(2): 75–84.
- [24] FIGUEIREDO N M, CARVALHO N J M, CAVALEIRO A, et al. An XPS study of Au alloyed Al–O sputtered coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(13): 5793–5798.
- [25] BIESINGER M C, LAU L W M, GERSON A R, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(3): 887–898.
- [26] XIAZHANG L, QIAODAN L, SHIXIANG Z, et al. Photocatalytic nitrogen fixation over fluoride/attapulgite nanocomposite: Effect of upconversion and fluorine vacancy [J]. *Solar Energy*, 2019, 191: 251–262.
- [27] JI M, KIM J H, JEON H Y, et al. High-performance interfacial water evaporation of black TiO_{2-x} with high-concentration bulk oxygen vacancies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483, 149435.
- [28] SAMORÌ C, PARODI A, TAGLIAVINI E, et al. Recycling of post-use starch-based plastic bags through pyrolysis to produce sulfonated catalysts and chemicals [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 155, 105030.

In-situ preparation and photothermal properties of black TiO₂/steel slag/graphite porous materials

LI Xiang^{1,2}, WU Enhui^{1,2,3,4}, PENG Wenjing^{1,2}, LI Jun^{1,2,3,4}, MA Lan^{1,2}, HOU Jing^{1,2}, XU Zong^{1,2},
LI Hong^{1,2}, LIU Peng^{1,2}, ZHANG Yuan^{1,2}

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China;

3. State Key Testing Laboratory of Vanadium & Titanium, Panzhihua 617000, China;

4. Sichuan Provincial Engineering Laboratory of Solar Technology Integration, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Photothermal conversion is an effective solar energy utilization technology, and its efficiency depends on the light absorption capacity of photothermal conversion materials. In this paper, Black TiO₂/steel slag/graphite porous materials were prepared in situ by high temperature calcination with titanium dioxide as raw material, steel

slag as skeleton, graphite as reducing agent, starch as pore-forming agent and polyvinyl alcohol solution as binder. The phase, microstructure, surface element composition and valence state and light absorption ability of the porous materials were characterized by XRD, SEM, XPS and UV-Vis, and the porosity and photothermal properties were tested. The results of characterization and porosity show that the main phases of the porous materials are composed of anatase TiO_2 , CaTiO_3 , C and $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, the boundaries between the phases are clear. During the calcination process, part of Ti^{4+} on the crystal surface of TiO_2 was reduced to Ti^{3+} and oxygen vacancies were formed, which confirmed that TiO_2 was transformed into Black TiO_2 . The porosity of the porous material with a starch ratio of 21.74% is 30.5% and has the smallest band gap. The results of photothermal performance test showed that with the increase of starch ratio, the water evaporation rate and evaporation efficiency of porous materials increased significantly at first and then decreased slightly; When the mass ratio of TiO_2 , graphite powder, polyvinyl alcohol solution and steel slag is fixed at 1:1:1:4, and the starch ratio is 18.52%, the water evaporation rate and photothermal conversion efficiency of the porous material can reach $1.47 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ and 69.18%.

Key words: black TiO_2 ; black TiO_2 /steel slag/graphite porous materials; in-situ reparation; high-temperature roasting; photothermal properties

中铁资源鹿鸣矿业 应用固体电蓄热技术实现节能降碳

近日,中铁资源鹿鸣矿业旋回斜井与二级尾砂泵站的固体电蓄热机组在顺利完成一个供暖期的试用后再次启用,为新供暖期的两个生产区域提供热风供暖,成为伊春地区首家采用谷电蓄热新技术进行厂矿供暖的企业,在当地能源利用领域树立起新的标杆。

该公司积极推动节能降碳工作,实现能源利用方式的优化升级。此次应用的固体电蓄热技术,是一种基于相变储热材料的创新供暖技术,能够将供电谷期的电能高效地转化为热能,并存储于固体蓄热材料中。在供热时段,这些热能稳定释放,确保了供暖的持续与稳定。这种新型技术以电为能源,整个过程无燃烧,不产生废气、废渣,与传统燃煤、燃油供暖方式相比,极大地减少了对大气环境的污染,对改善空气质量、降低碳排放意义重大。

“这套清洁能源供暖系统主要由固体蓄热装置、电加热元件、热风循环系统以及智能控制系统等部分组成。”该公司物资设备部部长聂明哲介绍,这套系统的固体蓄热装置采用了技术先进、能效高达97%的固体电蓄热机组,蓄热能力强、热损失小,能在谷电时段大量储热,为持续稳定供暖提供可靠保障;电加热元件选用了节能型产品,具备加热速度快、热转换效率高的特点,可在短时间内将蓄热材料快速加热至设定温度;热风循环系统通过合理布局风道和风机,能将蓄热装置释放的热能均匀输送至两个生产区域的各个角落,保证室内温度均衡舒适;智能控制系统犹如整个系统的“大脑”,能根据预设的温度、时间等参数,精准控制电加热元件的启停以及热风循环系统的运行状态,实现了供暖过程的自动化与智能化管理,既提高了供暖效率,又降低了人工操作成本。

(资料来源:中国有色金属报)