http://pmse.scu.edu.cn

一种具有大气集水效应的吸湿性Alg-PEO-PNIPAM/$CaCl_2$核壳纤维

杨灿星[1]，宋梦梦[1]，李 敬[1]，王佳欣[1]，曾敏峰[1]，李帮经[2]，张 晟[1]

(1. 四川大学 高分子材料研究所 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065；
2. 中国科学院 成都生物研究所 山地生态恢复与生物资源利用重点实验室，四川 成都 610041)

摘要：大气集水是在缺水地区提取清洁水的一种有效方法，但大多数大气集水器需要高额的能量来释放吸收的水，提高大气集水器的吸湿能力和解吸效率仍具有挑战性。受清洁太阳能的启发设计了一种具有核壳结构的超吸湿性纤维，能够在高湿度环境中(90% RH)自发吸收大气中的水，并通过太阳能转换为热能促使纤维释放吸收的水分。核壳层可与吸湿盐氯化钙发生离子交换和螯合2种不同的分子作用，进而负载更多的吸湿盐，吸水量最高能达到3.23 g/g。在模拟太阳光的驱动下，太阳-热能转换效应触发了聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM)的亲水-疏水构象转变，这与PNIPAM收缩导致的对核层纤维的物理挤压协同作用，可有效地释放出吸收的水分，水释放率高达到96%。大气水的自发收集和太阳能驱动的水释放相结合，使超吸湿性核壳纤维在大气集水领域有深远的应用前景。

关键词：核壳纤维；大气集水；氯化钙；太阳能驱动；吸附；解吸
中图分类号：TQ342 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)09-0136-12

淡水资源短缺是人类社会面临的严峻的全球性挑战之一。据联合国报道，全球超过30%的人口面临淡水资源不足的问题[1~4]。但地球上能够被人类利用的清洁淡水仅占总体水量的0.34%[5,6]。大气集水技术是通过持续吸收和解吸大气水，从潮湿的空气中获得水分得到清洁淡水的一种技术[7]。相较于其他淡水资源，大气水资源丰富且可持续，能够源源不断的产生。并且，大气集水放水不需要使用大量的能源，适用于能源稀缺的地区。

大气集水材料应该具备优异的吸水性，但是，吸收水分后的集水材料如何高效地放出水分一直是大气集水技术面临的最大的挑战。目前大部分的大气集水材料采用添加碳纳米管、黑色染料等光热组分来提高材料的光热转换效率，通过吸收太阳光使材料温度上升释放水分，这一过程仍需要高额能量参与，并且光热组分一般价格昂贵，限制了其应用。

利用温度响应的聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)在高温下的亲疏水转变实现集水-解吸循环是解决以上困难的可能途径之一。但是PNIPAM在低温时的吸湿性很差(约0.1 g/g)，需要与其它材料复合才能达到集水目的。例如，Zheng等[8]通过PNIPAM与海藻酸钠共聚再引入氯化钙吸湿盐提高吸湿能量，通过光热组分DND金刚石提高放水效率，在25 ℃，80% RH下能够在30 h内吸收1.85 g/g的水。但其添加光热组分后成本提高，同时吸湿速率缓慢，难以应用在迫切需要淡水资源的地区。

以往对于大气集水材料的研究主要集中于材料本身的性质，近年来开始有研究关注结构设计对集水性能的影响。例如，Neha[9]等将疏水性的醋酸纤维素(CA)和PNIPAM制备成核壳纤维材料，相较于纯PNIPAM纤维其表面润湿性降低，但内外部水传输通道建立，总吸水量提高了5倍，达到2 g/g的饱和吸

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0174
收稿日期：2024-04-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22277119,52273107)
通讯联系人：张晟，主要从事超分子化学与智能材料研究，E-mail: zslbj@163.com

水量。

本文设计了一种氯化钙负载的海藻酸钠(SA)/PNIPAM核壳纤维膜,核纤维海藻酸钠和壳纤维PNIPAM同时充当保水载体。氯化钙通过置换海藻酸钠中的钠离子形成海藻酸钙,并且与PNIPAM螯合形成配合物。一方面,2种相互作用力提高了氯化钙的负载量,提高大气集水体系的吸水量和吸水速率,在20 ℃,最高能在24 h内从大气中吸收3.23 g/g的水;另一方面,核壳结构提高了整体材料的亲水性;并且在放水过程中,SA自带的光热效应能够吸收太阳光迅速提高体系温度,PNIPAM组分升温放水,同时收缩,对内部的SA产生物理挤压,二者协同作用进一步提高了放水速率,模拟太阳光光照下,能够在105 min释放出96%的水。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

氯化钙($CaCl_2$):纯度99%,上海麦克林化学试剂有限公司;海藻酸钠(SA):纯度99%,黏度(200±20) mPa·s,上海麦克林化学试剂有限公司;N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM):纯度99%,上海麦克林化学试剂有限公司;1-羟基环己基苯基甲酮(光引发剂184):纯度99.94%,上海毕得医药科技股份有限公司;N,N-亚甲基双丙烯酰胺:纯度99%,上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇:纯度99.6%,天津奥普升化工有限公司;聚氧化乙烯(PEO):纯度99%,上海麦克林化学试剂有限公司;曲拉通X-100(Triton X100):纯度99%,上海麦克林生物科技有限公司。

PC系列实验室专用超纯水系统:成都品成科技有限公司;光源主机:PLS-LED100,北京泊菲莱科技有限公司;静电纺丝机:TFSP-TB,天津云帆科技有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　*海藻酸钠核纤维的制备*:将0.24 g SA和0.56 g PEO倒入装有20 mL去离子水的容器中搅拌24 h完全溶解,待溶液中观察不到明显颗粒后滴加表面活性剂曲拉通0.8%和光引发剂0.056 g,再次搅拌24 h后得到海藻酸钠纺丝液。用10 mL注射器吸取纺丝液,安装20 G针头后,静电纺丝电压19 kV,推进速度0.001 mm/s,针头与接料板间距20 cm的条件下进行静电纺丝,接料板用硅油纸接取成品纤维膜(Alg-PEO,简称AP)。取1/2的纤维膜直接用10%的氯化钙溶液交联,再用去离子水清洗干燥,得到氯化钙交联的Alg-PEO纤维膜(Alg-PEO-$CaCl_2$,简称APC),另一部分不做任何处理作为对照样品。

1.2.2　*海藻酸-PNIPAM核壳纤维膜的制备*:上一步得到的AP和APC纤维膜分别放入培养皿中,将NIPAM和MBA按照质量比1:3溶解在乙醇溶液中,溶质的质量分数为2%,搅拌24 h,待溶液澄清透明后,倒入培养皿中保持1 min,捞出纤维膜放入新的培养皿中,在60 W UV灯下光照5 min,翻面后再光照5 min,用去离子水清洗残余的单体和交联剂后放入60 ℃真空烘箱处理24 h,得到干燥的海藻酸-PNIPAM核壳纤维膜(Alg-PEO-PNIPAM,简称APP)和海藻酸(先交联)-PNIPAM核壳纤维膜(Alg-PEO-$CaCl_2$-PNIPAM,简称APCP)。

1.2.3　*氯化钙的引入*:上一步得到的APP和APCP核壳纤维膜,先在5 ℃的冷水和50 ℃的热水中交替浸泡,每个循环30 min,循环3次后捞出,再浸泡在10%氯化钙的乙醇水(1:1)混合溶液中12 h,待氯化钙与纤维膜中的SA和PNIPAM充分作用,捞出纤维膜用去离子水清洗3次,再放入真空烘箱60 ℃干燥24 h,得到氯化钙负载的核壳纤维膜(Alg-PEO-PNIPAM/$CaCl_2$,简称APP/C)和氯化钙负载的海藻酸(先交联)-PNIPAM核壳纤维膜(Alg-PEO-$CaCl_2$-PNIPAM/$CaCl_2$,简称APCP/C)。

1.2.4　*对照样的制备*:将15%线型的PNIPAM溶解在水中,均匀搅拌24 h后得到PNIPAM纺丝液,用10 mL注射器吸取纺丝液,安装20 G针头后,静电纺丝电压17 kV,推进速度0.001 mm/s,针头与接料板间距20 cm的条件下进行静电纺丝,接料板用硅油纸接取成品纤维膜(纯PNIPAM纤维膜)。取一部分纯PNIPAM纤维膜按照之前的步骤直接引入氯化钙得到对照样品PNIPAM/$CaCl_2$(简称P/C),另一部分纯PNIPAM纤维膜浸泡在质量分数4%的Alg-PEO水溶液中2 min,取出后按照之前的步骤引入氯化钙得到对照样品PNIPAM-Alg-PEO/$CaCl_2$(简称PAP/C)。

1.3　测试与表征

1.3.1　FT-IR分析:将少量样品与纯净的溴化钾粉末研磨均匀(1:100),放置到压片模具中压制成透明薄

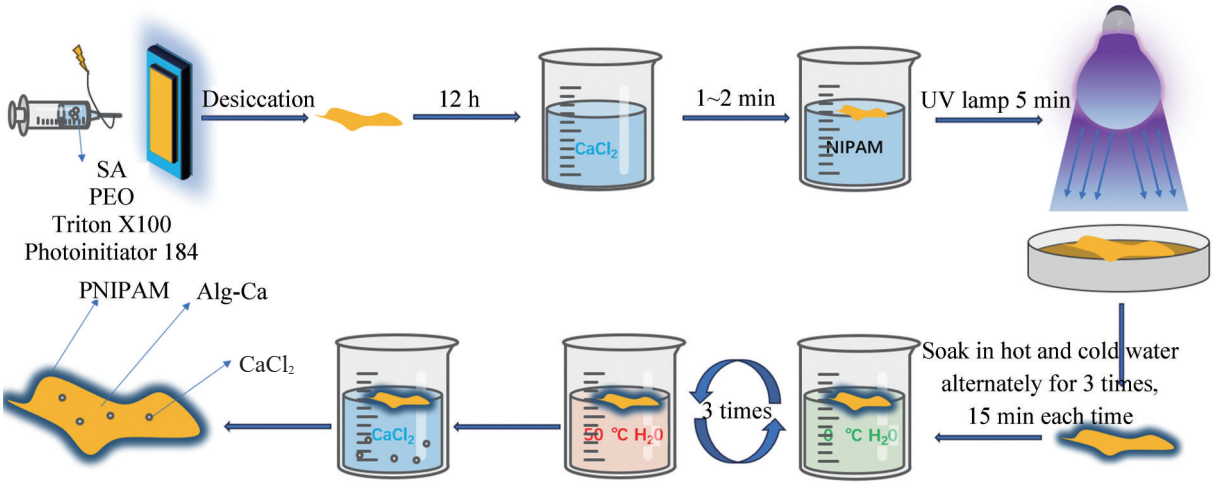


Fig. 1 Preparation diagram of core-shell fiber membrane of APCP/C

片，先采集背景，再测定其在400~4000 cm^{-1}红外特征吸收谱图，扫描次数为64，分辨率为4 cm^{-1}。

1.3.2 TGA和DSC分析：使用TG209耐驰热重分析仪(德国)测定聚合物在氮气中的热稳定性。设置温度区间为0~800 ℃，气体流动速率是50 mL/min，升温速率是10 ℃/min，样品加载量为5~10 mg。

使用DSC3梅特勒差示扫描量热仪(德国)测定聚合物的熔点和玻璃化转变温度。设置温度区间为20~60 ℃，气体流动速率为40 mL/min，升温速率1 ℃/min,样品容量为3~5 mg。

1.3.3 XRD分析：使用Ultima IV X射线衍射仪(日本)测定样品的晶面衍射峰，确定氯化钙在样品中的存在形式。测角仪半径为185 mm，管电压为20~60 kV，管电流为20~60 mA，扫描速度为10 (°) / min。

1.3.4 SEM，TEM和EDS分析：将不同纤维膜烘干后剪取碎片，粘贴在绝缘纸上，喷金后使用Apreo S HiVoc场发射扫描电子显微镜(SEM)观测样品的微观结构，扫描电压5 kV。TEM分析中将纤维样品分散在乙醇溶液中，将溶液滴加在有碳膜的400目铜网上，烘干后观测透射电镜。

1.3.5 水接触角测试：使用DSA30光学接触角测试仪(德国)观测水对样品的浸润性。测试温度20 ℃，测试分辨率为0.01°，测试精度为0.1°。

1.3.6 吸水测试：记录样品干燥时的质量m_0，制备不同饱和盐溶液的密封保干器以达到不同的相对湿度，将样品放入保干器中，每小时记录1次样品质量m_t(吸水时间为t)，直至样品质量不再发生明显变化，按照式(1)和式(2)计算吸水率(α)和吸水速率(V_a)

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} \tag{1}$$

$$V_a = \frac{\alpha}{t} \tag{2}$$

1.3.7 解吸水测试：将吸饱水的样品(质量为m_1)放入密闭的培养皿中，加热至50 ℃，每间隔一段时间记录1次样品质量m_n和培养皿中凝结水的质量m_{water}(放置时间为n)，按照式(3)和式(4)计算放水速率(V_d)和放水率(d)

$$d = \frac{m_1 - m_n}{m_1 - m_0} \tag{3}$$

$$V_d = \frac{d}{n} \tag{4}$$

1.3.8 水质分析：使用高分辨电感耦合等离子体质谱仪测试解吸水中阴离子氯离子的浓度，再用原子吸收光谱仪测定所得水中阳离子钠、钙离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 APCP/C核壳纤维膜的合成与化学结构表征

APCP/C核壳纤维膜的制备过程如Fig.1所示。通过静电纺丝制备的纳米纤维膜的直径通常在10~1000 nm之间，因此具有超高的比表面积和孔隙率，这有助于水分的稳定吸收和传输；选用海藻酸钠作为核纤维是因为海藻酸钠具有优异的亲水性，并且能与氯化钙交联得到超高水容量的海藻酸钙；选用PNIPAM作为壳层既可以实现温度响应的亲疏水转变，又可利用PNIPAM受热收缩的特性对内层的海

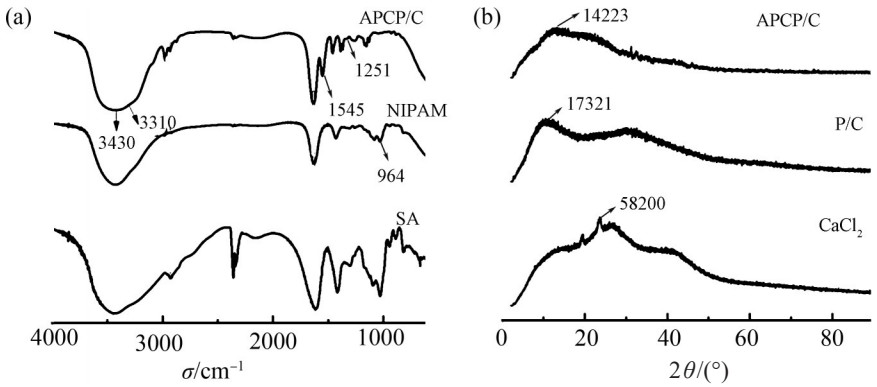


Fig. 2 (a) Infrared spectra of SA, NIPAM and APCP/C; (b) XRD patterns of APCP/C, P/C and $CaCl_2$

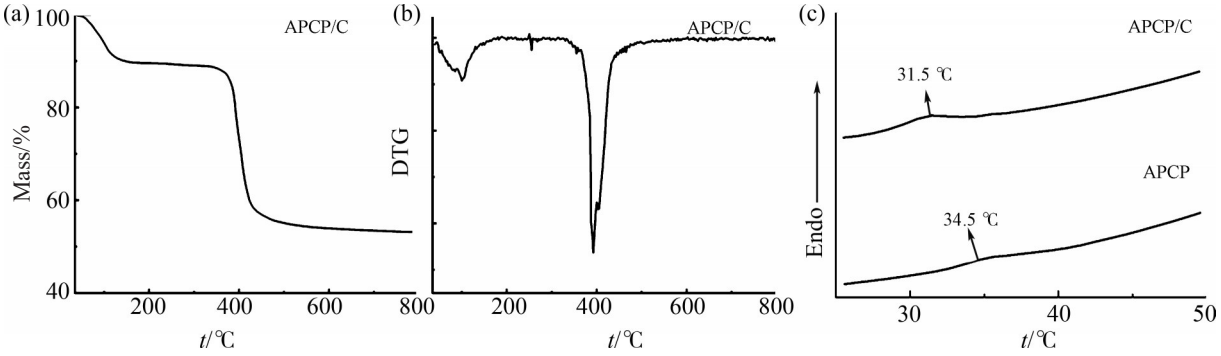


Fig. 3 (a) Thermogravimetric analysis curve of APCP/C; (b) DTG curve of APCP/C; (c) DSC curves of APCP/C and APCP and PNIPAM

藻酸物理挤压协同放水;采用冷热水交替浸泡的方式负载氯化钙,冷热水交替浸泡会使PNIPAM的大分子链重排,增强氢键作用,有利于PNIPAM与钙离子的配位作用,锚定更多的氯化钙。

APCP/C核壳纤维的FT-IR结果如Fig.2(a)所示。NIPAM中酰胺基团C=O的伸缩振动峰出现在1600~1700 cm^{-1}处,核壳纤维中该峰得到保留,印证了核壳纤维中存在酰胺基团;单体NIPAM在914 cm^{-1},964 cm^{-1}和992 cm^{-1}出现的特征吸收峰归因于C=C的伸缩振动,而核壳纤维中已经没有单体存在,所以该峰消失,证实NIPAM已经被聚合,PNIPAM包覆成功。SA红外光谱中3430 cm^{-1}对应—OH的伸缩振动,1594 cm^{-1}和1421 cm^{-1}分别对应—COO—的不对称和对称吸收峰,这些特征峰同样出现在APCP/C核壳纤维的红外光谱中,说明SA也同时存在于核壳纤维中。对各阶段的纤维膜进行称量,计算核壳层的质量占比,包覆的PNIPAM占APCP总质量的9%,进一步说明在核纤维APC上包覆了一层PNIPAM。

Fig.2(b)为APCP/C核壳纤维、APP/C核壳纤维及纯氯化钙的XRD谱图。可以看到,除了无定形PNIPAM组分的宽峰外,盐化凝胶中没有明显的$CaCl_2$结晶峰,表明钙离子和PNIPAM链之间发生了螯合,不是简单的物理负载。相反,纯$CaCl_2$显示出尖锐的结晶峰,峰强度远远超过盐化的核壳纤维和盐化的纯PNIPAM纤维。说明冷热水交替浸泡负载$CaCl_2$的方式使纤维因为该过程重排大分子链,进而使钙离子与PNIPAM之间形成螯合作用,故在30°左右不能看到尖锐的结晶峰。这种螯合的结合方式也会使钙离子更加不容易流失。对APCP和APCP/C称重计算,得到氯化钙的质量占总质量的42%。核纤维SA与氯化钙发生离子交换反应生成海藻酸钙,在核壳纤维中起到储存水和光热转换的作用;PNIPAM层在外,含量较少,主要起从大气中吸湿并往内部传递的作用,同时在升温放水过程中对内部

纤维造成物理挤压，协同放水。

2.2 APCP/C核壳纤维膜的热性能分析

对APCP/C核壳纤维膜的热重分析如Fig.3(a)所示。从图中可以看出，核壳纤维在常温会吸水，前200 ℃的质量下降是其中水分蒸发损失，APCP/C核壳纤维的分解温度在400 ℃左右，完全分解温度在500 ℃左右，说明核壳纤维具备良好的热稳定性，在后续的加热实验和模拟太阳光实验中具备稳定的操作条件。

Fig.3(c) 为APCP和APCP/C的DSC曲线图。可以看到，由于2种纤维都含有PNIPAM，所以二者都出现了PNIPAM的体积相变吸收峰。其中，氯化钙的引入使APCP/C的相转变温度略微下降，至31.5 ℃左右，这是因为氯阴离子一方面可以让水凝胶中相邻的水分子极化，从而减少了水分子与酰胺基团的氢键效应。体积相转变的发生为材料在高温下转为疏水性质，进而排除所吸收的水分提供了可能。

2.3 APCP/C核壳纤维膜的微观结构

Fig.4显示了AP纤维，APCP核壳纤维和APCP/C核壳纤维的SEM图像，Fig.4 (a~c) 是24000倍下的SEM图像，Fig.4 (d~f) 是60000倍下的SEM图像。按图中比例尺计算不同纤维的平均直径得出，纯AP纤维的平均直径为81.22 nm，APCP核壳纤维的平均直径为101.31 nm，APCP/C核壳纤维的平均直径为138.82 nm。纯AP纤维表面光滑，在引入壳层的PNIPAM后直径变大，表面变得粗糙，用去离子水清洗干燥后，纤维的平均直径增加了26.29%，纤维直径

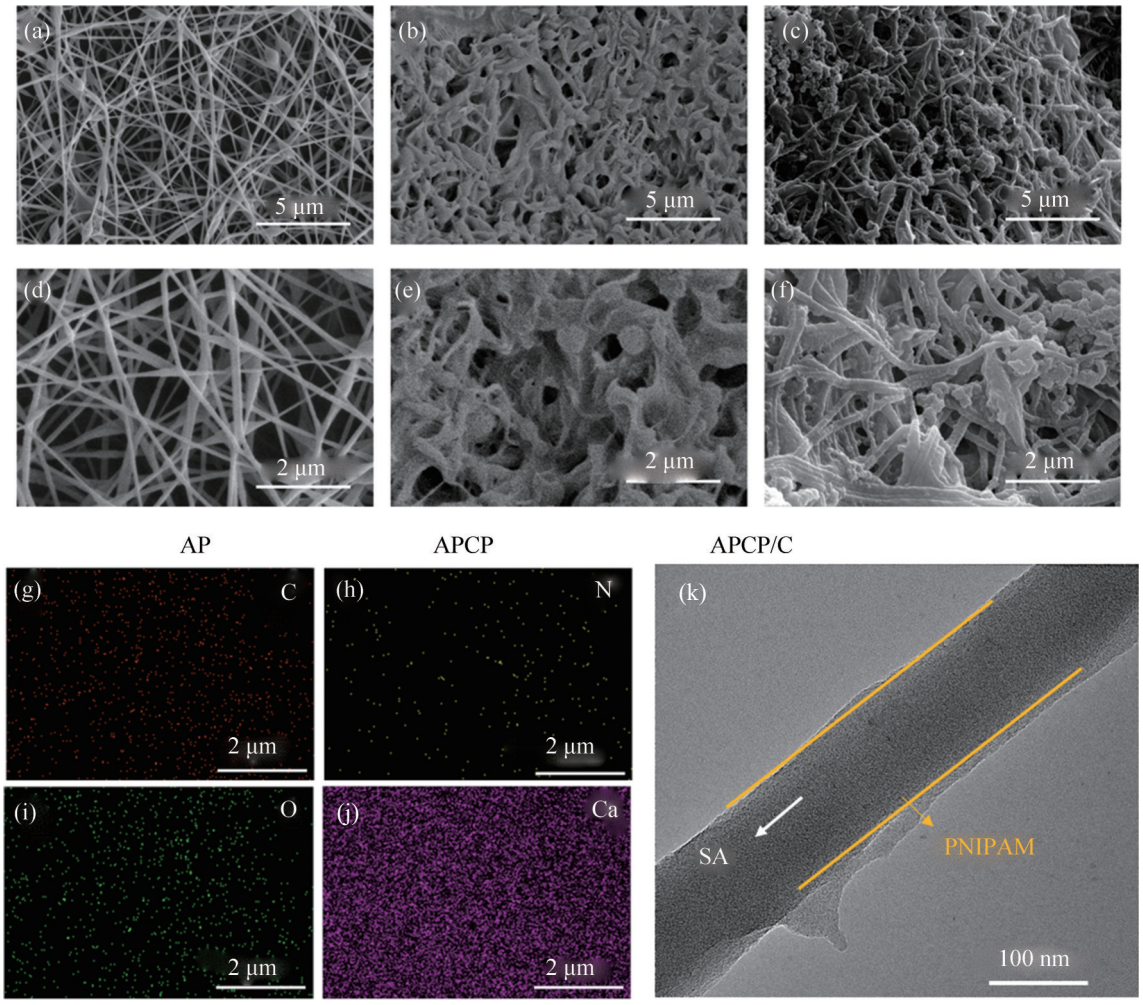


Fig. 4 (a-c) SEM images of different fibers at 24000 times; (d~f) SEM images of different fibers at 60000 times ; (g~j) EDS images of APCP/C; (k) TEM image of APCP

的增加表明PNIPAM成功包覆在AP纤维的外层。冷热水交替浸泡后用氯化钙溶液盐化处理,纤维直径继续增加了37.02%,从Fig.4(c)和Fig.4(f)可以看出,纤维的表面布满了粗糙的颗粒,这些颗粒是螯合后的氯化钙。一方面氯化钙与PNIPAM发生螯合形成配位键,另一方面在纤维内部氯化钙与海藻酸钠反应,钙离子取代一部分的钠离子形成海藻酸钙,负载了更多的钙离子。从质量上计算,氯化钙的含量达到核壳纤维总质量42%。这2种相互作用减少了氯化钙在吸水放水过程中的损失,提高了SA/PNIPAM纤维的吸水量和循环能力。

为了进一步验证核壳结构的形成,对各纤维样品进行了EDS和TEM分析,结果如Fig.4(g~j)和Fig.4(k)所示。EDS图像中可以看到大量N和Ca元素分布在核壳纤维中。其中,N元素的存在印证了PNIPAM的成功合成与包覆,大量Ca的存在则归结于$CaCl_2$的负载量很高。APCP纤维的TEM图像能够观察到明显的核壳结构,内层的AP较厚,直径大约85 nm,外层的PNIPAM较薄,厚度大约20 nm。

2.4　不同纤维膜的水接触角变化

良好的亲水性是材料具有较强吸湿性能的前提。为了对比不同组分和结构的纤维膜对水分子的亲和力,测试了不同纤维在室温20 ℃的动态水接触角,通过测量水滴在样品表面形成的接触角来研究

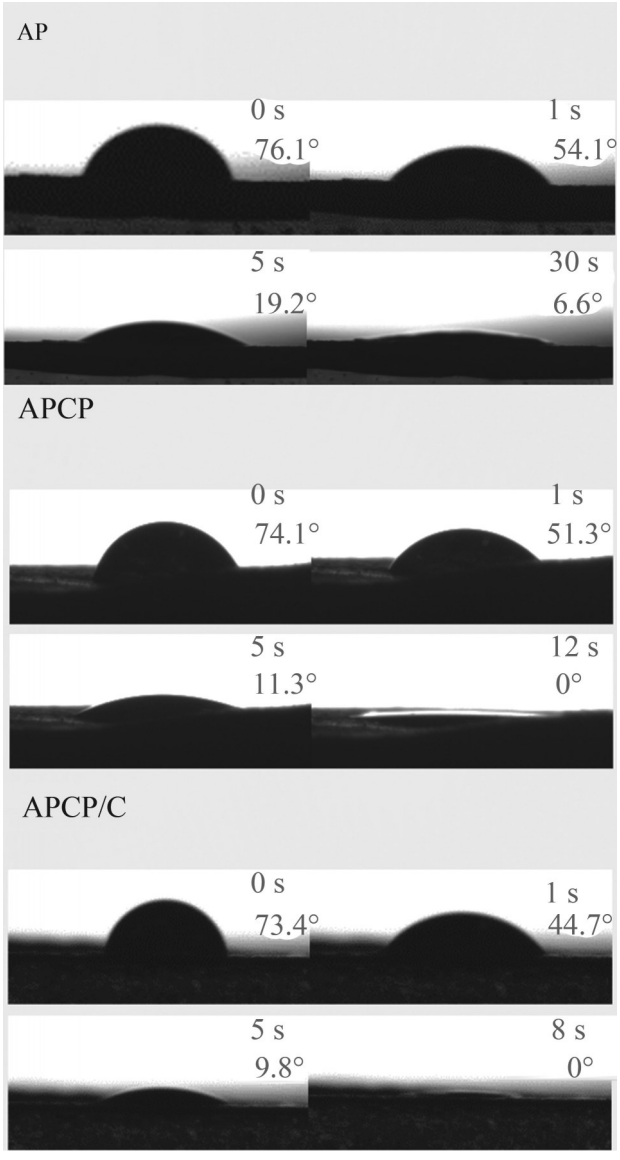


Fig. 5　Dynamic water contact angle of different fibers at room temperature (20 ℃)

样品的润湿行为。将0.5 μL去离子水滴于纤维膜表面，并以每秒2帧的速度捕获图像。使用Fiji ImageJ软件中的Drop-cast插件测量液体界面和固体表面的切线之间的角度给出了静态接触角(θ_s)。

Fig.5显示了在环境温度下测量的样品的接触角(θ_s)值。从图中可以看出，纯AP纤维对水分子表现出较弱的亲和能力，30 s后水分子仍然未能完全浸润，相同时间下有更大的水接触角。在室温PNIPAM表现出亲水性，引入壳层PNIPAM的APCP核壳纤维的亲水性相较纯AP纤维有所提高，在12 s水滴完全浸润，水接触角为0 °。盐化后APCP/C核壳纤维由于氯化钙的强亲水性，水分子能够更快地被纤维吸收，在8 s水滴完全浸润。

2.5 APCP/C核壳纤维膜的大气集水性能

APCP/C核壳纤维的吸水过程可以分为2个步骤：第1步，吸湿性分子氯化钙在潮湿条件下捕获水分子形成结晶水化合物，并在纤维表面形成并凝结出小水滴；第2步，凝结的小水滴被壳纤维吸收并传递到核纤维中，液滴继续凝结，直到核壳纤维的内外层都吸满水。在室温(20 ℃)，90%RH的保干器中模拟高湿度环境。取纤维膜放置在干燥的培养皿中，再放入密封的保干器内，每小时记录纤维膜的质量变化，确定纤维膜质量不再发生明显变化时为饱和，计算得到饱和吸水量和不同时间段的吸水速度。

为了对比不同组分和结构对材料吸水性能的影响，分别制备了以下对照样：P/C纤维膜(与APCP/C核壳纤维相比缺乏Alg-PEO组分)、APCP/C纤维膜、APP/C纤维膜、PNIPAM-Alg-PEO/$CaCl_2$核壳纤维膜(PNIPAM在纤维内核，而Alg-PEO在壳层，简称PAP/C)，并对比了这些样品与APCP/C核壳纤维膜的吸水性能，结果如Fig.6所示。Fig.6(a)表明，APCP/C核壳纤维膜具有最高的吸水量，其饱和吸水量最大能达到3.23 g/g。而没有对海藻酸进行钙交联的APP/C样品，由于其海藻酸组分没有充分键合钙离子，APP/C中氯化钙的质量占比只有34%（低于APCP/C的42%），所以饱和吸水量也逊色于APCP/C核壳纤维。值得注意的是，调换核壳组分后的PAP/C样品，饱和吸水量明显降低，说明PNIPAM组分在外层，更有利于材料吸水，而内部的Alg-PEO主要充当存储水分的角色。当体系中缺乏Alg-PEO组分时，PNIPAM/$CaCl_2$纤维膜的饱和吸水量只有1.61 g/g。

Fig.6(b)总结了不同时间段上述4种纤维的吸水速率。从图中可以明显看出，APCP/C核壳纤维的吸水速率更快，3 h，6 h和12 h吸水速率分别达到0.47 g/(g·h)，0.39 g/(g·h)和0.24 g/(g·h)，这是因为APCP/C核壳纤维负载了更多不易脱离的氯化钙。纤维膜吸水速率越快，相同时间内能够吸收的水分更多，加快循环过程能够收集到更多的大气水。Fig.7所示为APCP/C纤维与氯化钙的结合示意图：在纤维核层中，钙离子取代海藻酸钠中α-L-古洛糖醛酸(α-L-guluronic，G)上的钠离子形成海藻酸钙；在纤维壳层中，PNIPAM也与氯化钙产生螯合，部分阴离子氯键合到酰胺基团上产生盐化。因此，APCP/C核壳纤维不仅可以负载更多的氯化钙，提供更多的吸湿盐，吸水速率也相应提高，而且螯合的氯化钙在吸水和解吸过程中不会脱离溶解在水中，降低了氯化钙的损

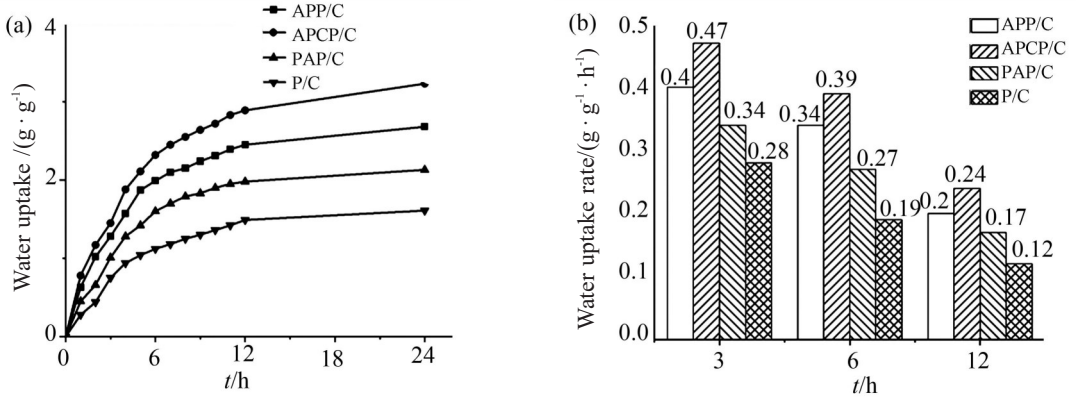


Fig. 6 (a) 24 h water absorption of different fibers ; (b) water absorption rate of different fibers in different time periods

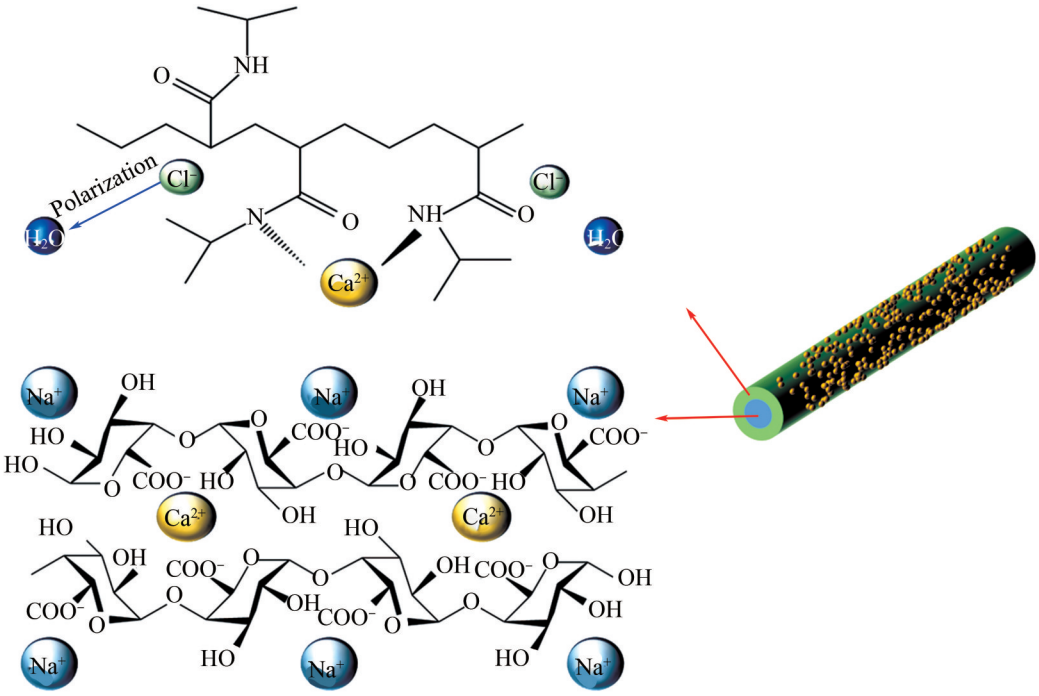


Fig. 7 Structure diagram of the chelation of APCP/C with calcium chloride

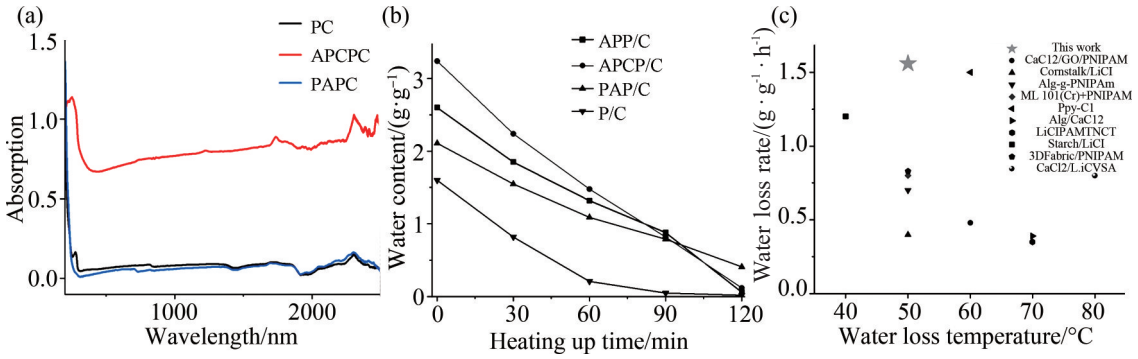


Fig. 8 (a) Ultraviolet-vis-near-infrared (UV-vis-NIR) absorption spectra of different fibers ; (b) water release curves of different fibers ; (c) comparison of waterproofing ability with different literatures [10–19]

耗。

2.6 纤维膜的水解吸性能

核壳纤维的水解吸需要外部能量的引入,在太阳能辅助解吸过程中,解吸过程所需的热能由太阳辐射驱动。复合材料的光热能转换性能与其光子吸收能力有关。因此,测试了不同样品的紫外-可见-近红外(UV-vis-NIR)吸收光谱,如Fig.8(a)所示。APCP/C在300~2500 nm的光谱范围内表现出较高的总吸光度,这对于太阳辐射的有效光捕获非常重要。SA自带的黄色使其具有理想的吸光度,并增强了复合样品的光吸收。APCP/C与PAP/C同样含有海藻酸,但APCP/C中海藻酸盐的质量分数超过50%,而在PAP/C中海藻酸盐只在表面形成了浅浅的一层,质量分数只有7%,因而APCP/C具备更高的光热转换率。

温度是控制基于热响应的PNIPAM纤维构象转变的关键,以实现可持续的大气水收集和释放。吸湿性核壳纤维的关键设计理念是在太阳能热能转换的基础上,将温控开关转换为太阳能光驱动开关进行放水。一方面,在高于LCST的温度下,PNIPAM链穿过相变边界,聚合物线圈逐渐收缩为球状,异丙基之间的疏水相互作用导致卷曲的聚合物链崩溃,造成脱水;另一方面,纤维壳层的PNIPAM收缩的同时会挤压内部的SA核,进一步提高放水速率。

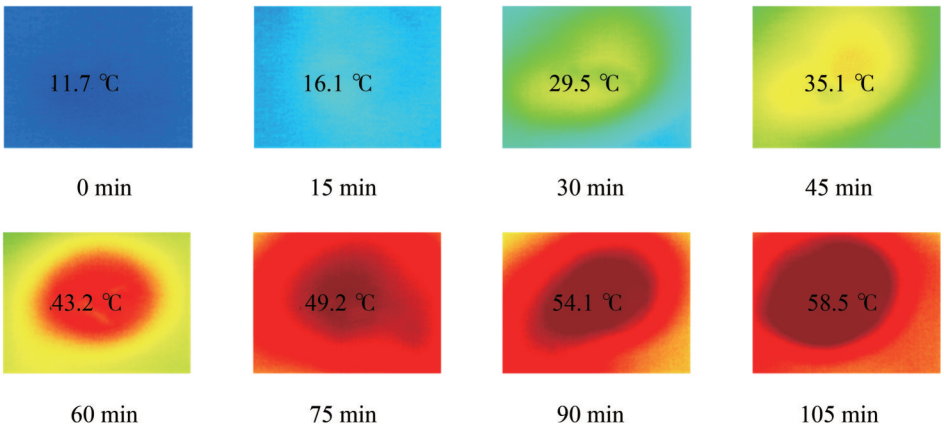


Fig. 9 0~105 min thermal infrared imaging of APCP/C

在夏日的阳光直射下，材料表面一般能够在60 min内达到50 ℃。为此在50 ℃，10%RH的烘箱内对各纤维膜进行模拟放水测试，结果如Fig.8(b)所示，前30 min内P/C纤维的放水速率最快，达到1.58 g/(g·h)，在90 min放出97%的水分。P/C纤维超快的放水速率归因于其组分只有PNIPAM，氯阴离子与PNIPAM之间的相互作用会降低其LCST，在更低的温度实现亲疏水转变，进而加快了放水速率。其次是APCP/C核壳纤维达到1.56 g/(g·h)，在120 min内放出了96%的水分；APP/C核壳纤维120 min内放水速率为1.27 g/(g·h)，在120 min内放出了92%的水分；表现最差的是PAP/C核壳纤维，120 min内放水速率仅为0.53 g/g，这是由于缺少物理挤压放水，壳层的盐化SA层需要更高的能量才能放出水分，需要至少加热到70 ℃才能完全释放其中的结合水。Fig.8(c)展示了目前不同大气集水材料的放水速率，与其他具有吸湿性无机盐的大气集水材料相比，APCP/C核壳纤维的结构因为其壳层PNIPAM亲疏水转换和物理挤压核层放水的协同作用而展现出明显的优势。

2.7 模拟太阳光驱动实验

为了进一步模拟自然环境中吸湿性APCP/C核壳纤维膜的放水性能，取烘干后质量为0.454 g的长方形APCP/C核壳纤维膜，先将纤维膜在90%RH的饱和硫酸铜溶液保干器中放置24 h。测量其吸满水的质量为1.911 g。取出吸满水的纤维膜，将其放置在干燥后的培养皿上。用加热灯模拟太阳光加热，加热灯到样品表面距离控制为40 cm，功率1 kW，模拟夏日太阳正午的光照强度(1~2 kW/m^2)。每15 min用热红外成像仪记录APCP/C纤维膜的最高温度，每30 min拍摄核壳纤维膜的照片，记录核壳纤维膜现有的质量，绘制核壳纤维膜模拟太阳光光照的放水曲线图，如Fig.9和Fig.10所示。

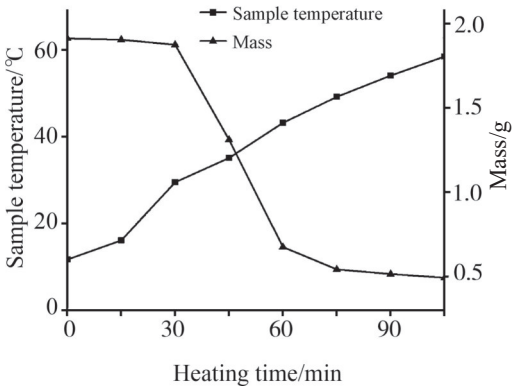


Fig. 10 Solar simulation of water mass temperature curve

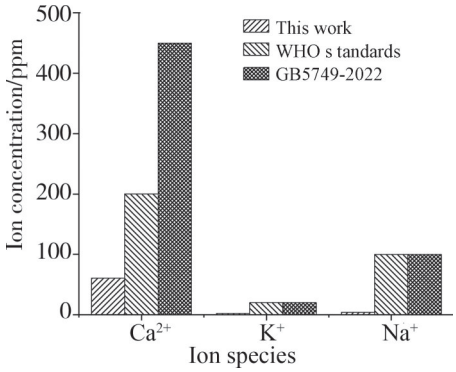


Fig. 11 Water quality test of simulated sunlight collection water

从Fig.9可以看出，随着光照时间延长，APCP/C纤维膜的温度迅速上升，在45 min时就超过了PNIPAM的LCST，在75 min左右达到49.2 ℃。从

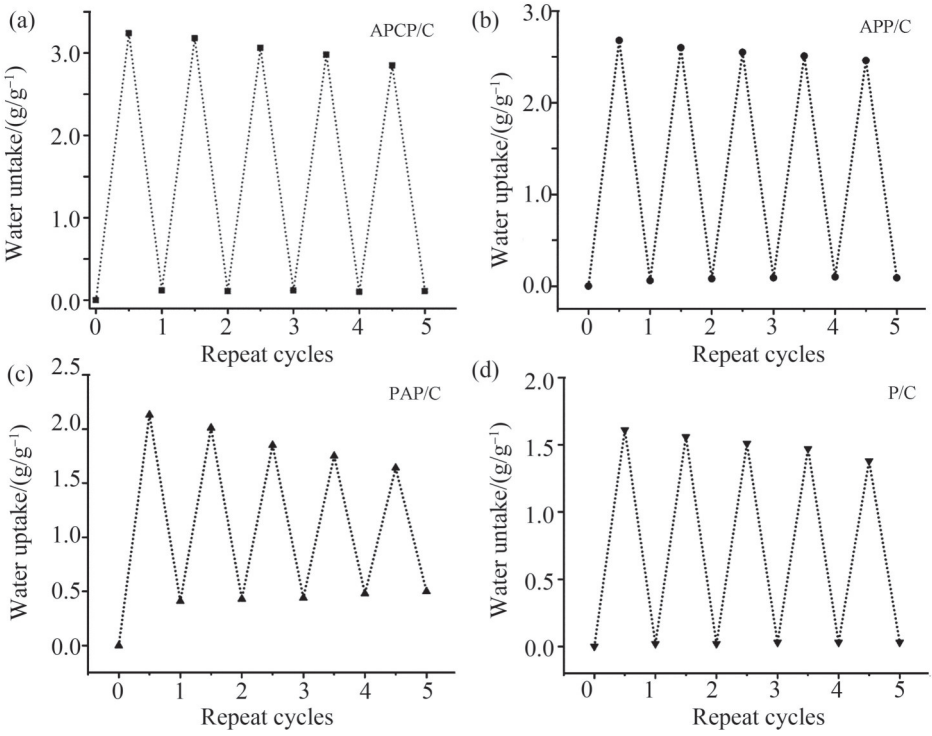


Fig. 12 5 cycle performance of (a) APCP/C, (b) APP/C, (c) PAP/C and (d) P/C

Fig.10 的放水曲线看到,当样品温度低于体系的相转变温度(32.0 ℃)时,PNIPAM 仍处于亲水状态,核壳纤维的放水缓慢,质量几乎没有变化。当温度超过相转变温度后,核壳纤维迅速放水,在 30 min 放出了 80%的水;并在最后 105 min 的光照时间中一共放出了 96%所吸收的水。

2.8　水质测试和循环性能

解吸出的水的质量也是大气集水材料重要的评判标准,根据世界卫生组织标准,钙是水中对骨骼代谢至关重要的元素之一,海水淡化产生的水中这种元素的缺乏应在生产后进行补偿。这种元素的高含量也会导致水的硬度过高。在世界卫生组织标准中,没有报告这一元素的最低限度。本文产生的水的钙含量为 60.6 mg/L,被归类为软水。

大气集水材料集水的连续性要求其具备优异的循环性能,为此对每种纤维膜进行了循环性能评估,结果如 Fig.12 所示。APCP/C 核壳纤维 5 次循环后饱和吸水量能达到最初的 88%;APP/C 核壳纤维 5 次循环后饱和吸水量能达到最初的 92%;P/C 纤维 5 次循环后饱和吸水量是原来的 86%;PAP/C 核壳纤维表现最差,5 次循环后饱和吸水量只有原来的 77%。

APP/C 核壳纤维和 APCP/C 纤维的循环性能优于 PAP/C 核壳纤维,是因为海藻酸盐层在吸水放水过程中,钙离子容易溶解在水中泄露,而 APP/C 和 APCP/C 壳层有 PNIPAM 包覆,PNIPAM 层不仅在放水中有物理挤压作用,同样对内部的吸湿盐有一定的保护作用,降低了钙离子的损耗。

3　结论

综上所述,本文设计了以 Alg-PEO 为内核,PNIPAM 为壳层,并螯合大量 $CaCl_2$ 的 APCP/C 纤维膜。由于 Alg 与 PNIPAM 均能与 $CaCl_2$ 发生螯合,所以纤维膜的盐负载量高,赋予核壳纤维更强的吸水量和吸水速率,且钙离子不易脱落影响水质。同时,PNIPAM 的温度响应性质与 PNIPAM 受热收缩的物理挤压协同作用,加速了核壳纤维放水过程中的水分传输速度,而 Alg-PEO 为内核主要充当存储水分的角色。最终得到的核壳纤维在 20 ℃,90% RH 下能够从大气中吸取 3.23 g/g 的水分,并在 50 ℃,10% RH 的较低温度下释放出 96%的水分,5 次循环后仍

然能保持原来88%的性能。自发的大气水收集和太阳光驱动的水释放使吸湿性核壳纤维有望开发新一代大气水收集器，用于环境湿度调节和迫切需要水但无法获得水的特殊应用。

参考文献：

[1] Hanikel N, Pei X K, Chheda S, *et al*. Evolution of water structures in metal- organic frameworks for improved atmospheric water harvesting[J]. Science, 2021, 37: 454.

[2] Hanjra M A, Qureshi M E. Global water crisis and future food security in an era of climate change[J]. Food Policy, 2010, 35: 365-377.

[3] Lu Y L, Song S, Wang R S, *et al*. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China[J]. Environment International, 2015, 77: 5-15.

[4] Eliasson J. The rising pressure of global water shortages[J]. Nature, 2015, 517: 6.

[5] Musie W, Gonfa G. Fresh water resource, scarcity, water salinity challenges and possible remedies: a review[J]. Heliyon, 2023, 9: e18685.

[6] Nguyen H L, Hanikel N, Lyle S J, *et al*. A porous covalent organic framework with voided square grid topology for atmospheric water harvesting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 2218-2221.

[7] Jarimi H, Powell R, Riffat S. Review of sustainable methods for atmospheric water harvesting[J]. International Journal of Low-Carbon Technologies, 2020, 15: 253-276.

[8] Zheng D, Xu X H, Zhu J L, *et al*. Humidity capture and solar-driven water collection behaviors of alginate- g- PNIPAm- based hydrogel[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 109247.

[9] Thakur N, Ranganath A S, Sopiha K, *et al*. Thermoresponsive cellulose acetate- poly(N- isopropylacrylamide) core- shell fibers for controlled capture and release of moisture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 29224-29233.

[10] Gong F, Li H, Zhou Q, *et al*. Agricultural waste-derived moisture-absorber for all- weather atmospheric water collection and electricity generation[J]. Nano Energy, 2020, 74: 104922.

[11] Wang X J, Yang D Z, Zhang M, *et al*. Super-hygroscopic calcium chloride/graphene oxide/poly(N- isopropylacrylamide) gels for spontaneous harvesting of atmospheric water and solar- driven water release[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 33881-33891.

[12] Zheng D, Xu X H, Zhu J L, *et al*. Humidity capture and solar-driven water collection behaviors of alginate- g- PNIPAm- based hydrogel[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 109247.

[13] Karmakar A, Mileo P, Bok I, *et al*. Thermo- responsive MOF/polymer composites for temperature-mediated water capture and release[J]. Angewandte Chemie- International Edition, 2020, 59: 11003-11009.

[14] Zhao F, Zhou X Y, Liu Y, *et al*. Super moisture-absorbent gels for all- weather atmospheric water harvesting[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1806446.

[15] He J T, Li N, Wang S X, *et al*. Hygroscopic photothermal beads from marine polysaccharides: demonstration of efficient atmospheric water production, indoor humidity control and photovoltaic panel cooling[J]. Journal Of Materials Chemistry A, 2022,10: 8556-8567.

[16] Lyu T, Wang Z Y, Liu R A, *et al*. Macroporous hydrogel for high-performance atmospheric water harvesting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 32433-32443.

[17] Zhang H L, Zhou Z L, Du J, *et al*. Starch-derived photoresponsive high- efficientcy hygroscopic hydrogel for all- weather atmospheric water harvesting[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 416: 137897.

[18] Zhang Z B, Wang X, Li H Y, *et al*. A humidity/thermal dual response 3D- fabric with porous poly(N- isopropyl acrylamide) hydrogel towards efficient atmospheric water harvesting[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 653: 1040-1051.

[19] Entezari A, Ejeian M, Wang R Z. Super atmospheric water harvesting hydrogel with alginate chains modified with binary salts[J]. ACS Materials Letters, 2020, 2: 471-477.

Alg-PEO-PNIPAM/$CaCl_2$ Core-Shell Fiber with Hygroscopicity of Atmospheric Water Collection Effect

Canxing Yang[1], Mengmeng Song[1], Jing Li[1], Jiaxin Wang[1], Minfeng Zeng[1], Bangjing Li[2], Sheng Zhang[1]
(*1.State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Key Laboratory of Mountain Ecological Restoration and Bioresource Utilization, Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China*)

ABSTRACT: The extraction of clean water in water-scarce areas through atmospheric water harvesting is an effective approach. However, most existing devices require substantial energy input for releasing the absorbed water. Enhancing the hygroscopic capacity and desorption efficiency of atmospheric water collectors remains a challenging task. Taking inspiration from clean solar energy, a kind of superhygroscopic fiber with core-shell structure was developed, which can spontaneously absorb atmospheric water in high humidity environment (90% RH) and release water by converting solar energy into heat energy. These core-shell fibers load a large amount of $CaCl_2$ through leveraging ion exchange and chelation interactions, resulting high water absorption capability. The maximum water absorption capacity of core-shell fiber membrane reaches 3.23 g/g. Under simulated sunlight, the solar-thermal conversion effect triggers the hydrophilic-to-hydrophobic conformation transition of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), which synergistically works with physical squeezing of the nuclear fiber accompanied by PNIPAM contraction to effectively release absorbed water at a rate as high as 96%. This combination of spontaneous collection and solar-driven release makes this superhygroscopic core-shell fiber membrane have high promising for applications in atmospheric water harvesting.

Keywords: core-shell fiber; atmospheric water collection; calcium chloride; solar powered; absorption; desorption