

УДК 546.26; 535.341; 697.328

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ВОДНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

© 2023 г. J. Zhou¹, B. Yang¹ *, N. van Velson², J. Charles², J. Wang²¹Department of Mechanical Engineering, University of Maryland, College Park, MD 20742 United States²Advanced Cooling Technologies, Inc., Lancaster, PA 17601 United States

*E-mail: baoyang@umd.edu

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 23.09.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В данном исследовании стабильность водных наножидкостей на основе оксида графена исследуется в условиях кипения–конденсации. Наножидкости с оксидом графена остаются очень стабильными, а коэффициент пропускания в солнечной области спектра изменяется менее чем на 6% после трехчасового центрифугирования с ускорением 630g при 90°C без кипячения. Однако после процессов кипения и конденсации коэффициент пропускания солнечной энергии у наножидкостей с оксидом графена быстро снижается с 38 до 4% в течение первых 24 ч тестирования и стабилизируется в последние 120 ч тестирования. Уменьшение коэффициента пропускания жидкости связано с частичным восстановлением нанолистов оксида графена, о чем свидетельствуют измерения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Удивительно, что термическое восстановление оксида графена в водных жидкостях происходит при низкой температуре (~100°C) после прохождения кипения и конденсации. Данная температура намного ниже, чем ранее сообщавшаяся температура термического восстановления (180°C и выше) без кипения. Низкую температуру термического восстановления оксида графена можно объяснить пузырьковой кавитацией, связанной с кипением в водных жидкостях.

DOI: 10.31857/S004036442304018X

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные тепловые системы считаются одним из наиболее практичных и эффективных способов сбора солнечной энергии [1]. В традиционных солнечных тепловых системах используются поверхностные поглотители для преобразования падающего солнечного излучения в тепловую энергию. В таких солнечных коллекторах существует большая разница температур поверхностных поглотителей и теплоносителей, что приводит к снижению общего теплового КПД [2, 3]. Стремление к дальнейшему повышению эффективности солнечного коллектора привело к разработке объемно поглощающих жидкостей, которые могут напрямую поглощать солнечное излучение и работать как теплоносители. В [4, 5] сообщалось, что в солнечных коллекторах с использованием объемно поглощающих жидкостей можно добиться увеличения фототермической эффективности на 5–10%.

В последнее время большое внимание уделяется использованию наножидкостей, представляющих собой дисперсные смеси наночастиц с жидкостями-теплоносителями, в качестве объемно поглощающих жидкостей в солнечных коллекторах [6–9]. Наножидкости обладают повышенными

теплопроводностью и коэффициентом поглощения солнечной энергии по сравнению с традиционными жидкостями, такими как вода, этиленгликоль и т.д. [10, 11]. Графеновые наноллисты обладают высокими теплопроводностью и коэффициентом поглощения солнечной энергии и низкой массовой плотностью по сравнению с наночастицами металлов или оксидов металлов, поэтому их часто используют для приготовления объемно поглощающих солнечную энергию жидкостей [12]. В [13] сообщалось, что термический КПД солнечного коллектора увеличился на 29% при использовании водных жидкостей на основе графена с расходом 0.0075 кг/с по сравнению с КПД при использовании базовой жидкости (воды). Из-за гидрофобности поверхностей графена для предотвращения агломерации и осаждения графеновых наноллистов в наножидкостях необходимы поверхностно-активные вещества, такие как полимерные диспергаторы [14, 15].

Приложено много усилий для модификации поверхности графеновых наноллистов, чтобы уменьшить проблему стабильности наножидкостей на основе графена. Частично окисленные наноллисты графена имеют большое количество кисло-

родсодержащих функциональных групп на поверхности, что делает их гидрофильными. Нанолиты оксида графена в настоящее время считаются наиболее перспективными для применения в жидкостях, поглощающих солнечную энергию [16–20]. В [22] сообщается об объемных солнечных поглотителях на основе наножидкостей с оксидом графена, которые показали изменение поглощения видимого ультрафиолетового (и в прилежащих областях) излучения менее чем на 5% после хранения в течение 10 дней при комнатной температуре. Авторы [6] также сообщили о наножидкостях с оксидом графена, используемых для низкотемпературного поглощения солнечной энергии. Их образцы показали падение абсолютного ζ -потенциала примерно на 1.7% после хранения при комнатной температуре в течение более чем шести месяцев. В данных экспериментах наножидкости на основе графена часто работают в однофазном режиме теплопередачи. Однако во многих других приложениях применительно к солнечной энергии, например, с использованием тепловых трубок или термосифонов, наножидкости, поглощающие солнечную энергию, должны подвергаться процессам кипения и конденсации.

В настоящем исследовании водные наножидкости на основе оксида графена готовятся и тестируются под действием центробежной силы 630g и подвергаются кипению–конденсации. Коэффициент пропускания данных наножидкостей на основе оксида графена измеряется до и после этих испытаний. Измерения с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИСПФ) также проводятся для изучения изменения химического состава нанолита оксида графена в результате процессов кипения и конденсации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Материалы и подготовка образцов. Наночастицы оксида графена приобретены в Graphene Laboratories Inc. (Ronkonkoma, Нью-Йорк, США) и использовались в том виде, в котором получены. В качестве базовой жидкости в эксперименте использовалась деионизированная вода. Электропроводность составляла 0.047 мкСм, которая измерялась при комнатной температуре с использованием настольного измерителя проводимости Orion A212. Образцы наножидкости на основе оксида графена приготовлены путем диспергирования нанолитов оксида графена в деионизированной воде с использованием ультразвукового зонда (Sonics VCX 750, 300 Вт). Обнаружено, что обработка ультразвуком при амплитуде 40% в течение 10 мин достаточно для правильного диспергирования нанолитов оксида графена. Стекланные флаконы с наножидкостями с оксидом графена поддерживались при комнатной температуре на

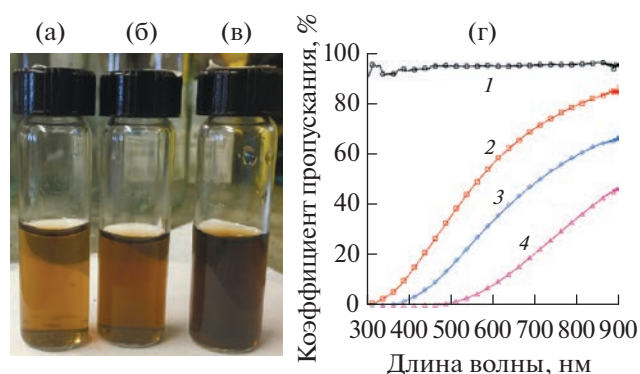


Рис. 1. Фотография наножидкостей с оксидом графена массовой долей 0.01% (а), 0.025% (б), 0.05% (в); (г) коэффициент пропускания деионизированной воды (1) в зависимости от длины волны и наножидкостей при различном содержании оксида графена: 2 – 0.01%, 3 – 0.025%, 4 – 0.05%.

водяной бане во время обработки ультразвуком. Ампулы с наножидкостями с различными массовыми концентрациями оксида графена (0.01, 0.025, 0.05%) показаны на рис. 1а–1в.

Характеристики свойств. Морфология нанолитов оксида графена, не прошедших кипение и конденсацию, исследовалась с помощью автоэмиссионного просвечивающего электронного микроскопа (JEM 2100 FE-TEM). Образец наножидкости объемом 5–10 мкл наносился на сетку с углеродным покрытием с помощью микропипетки, а затем высушивался при комнатной температуре перед изучением под микроскопом. Морфология агрегатов нанолитов оксида графена после кипячения и конденсации исследовалась с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (Hitachi SU-70 Schottky FE-SEM). Агрегаты нанолитов оксида графена сушились на кремниевой пластине. Спектры инфракрасного пропускания наножидкостей оксида графена измерялись с использованием метода ослабленного полного отражения (ОПО) – ИСПФ (Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR). При измерении ОПО-ИСПФ использовалась кристаллическая призма из германия, диапазон спектров составлял 600–4000 см⁻¹. Коэффициент пропускания наножидкостей с оксидом графена в области солнечного спектра измерялся с использованием спектрометра (Perkin-Elmer Lambda 25). Химический состав наночастиц с оксидом графена анализировался с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФС, Kratos Axis 165 Photoelectron Spectrometer).

Испытание на устойчивость под действием центробежной силы. Стабильность наножидкостей с оксидом графена оценивалась в экспериментах под действием центробежной силы. Образцы наножидкости центрифугировались с контролируемой температурой в центрифуге L-K Industries Benchmark S Centrifuge при скорости 1500 об/мин и тем-

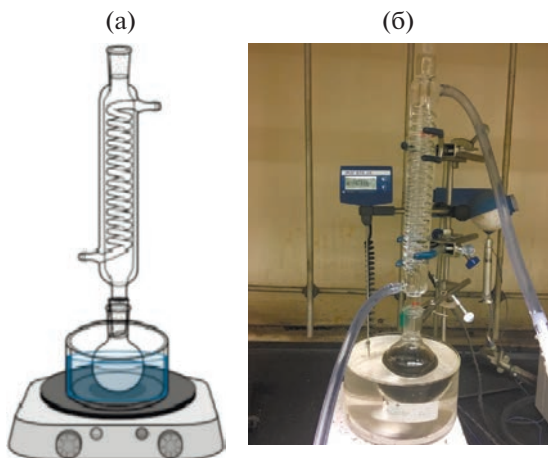


Рис. 2. Схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки для кипения и конденсации наножидкости.

пературе 90°C в течение 3 ч. Скорость 1500 об/мин эквивалентна силе 630g. Образцы наножидкости, прошедшие испытания в центрифуге, имели массовую концентрацию 0.025%. Спектр пропускания образцов наножидкости измерялся каждый час в процессе центрифугирования.

Эксперимент с кипением и конденсацией. Эксперимент разработан для изучения влияния условий кипения–конденсации на стабильность образцов. Схема эксперимента показана на рис. 2. В ходе эксперимента образцы наножидкости с оксидом графена кипятились путем погружения в масляную баню при температуре 120°C , а конденсатор охлаждался водой при комнатной температуре. Образцы наножидкости имели массовую концентрацию 0.025%, а объем образцов составлял 30 мл. Спектр пропускания образцов наножидкости измерялся в процессе кипения и конденсации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображение, полученное на электронном микроскопе частицы оксида графена до кипения и конденсации показано на рис. 3а. Частица оксида графена лежит на кружевной углеродной пленке. Частицы имеют пластинчатую форму со средним размером 1–3 мкм. Спектры пропускания свежеприготовленных наножидкостей с оксидом графена с массовыми долями 0.01, 0.025, 0.05% представлены на рис. 1г. Данные наножидкости очень хорошо поглощают излучение солнечного спектра. Коэффициент пропускания наножидкостей с оксидом графена уменьшается с увеличением концентрации частиц оксида графена, что согласуется с законом Бера–Ламберта [7]. Зависимость коэффициента пропускания наножидкостей с оксидом графена на длине волны 600 нм от времени хранения показана на рис. 4а. В течение

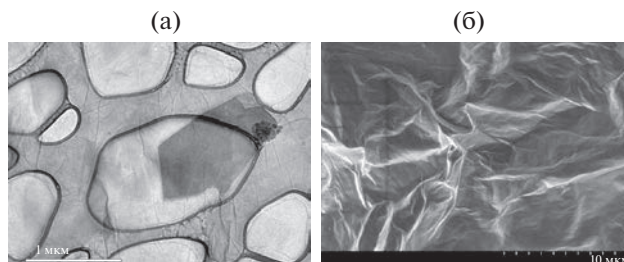


Рис. 3. Изображения наноллистов оксида графена, полученные на электронном микроскопе перед кипением и конденсацией (а), и на сканирующем электронном микроскопе после кипения и конденсации (б).

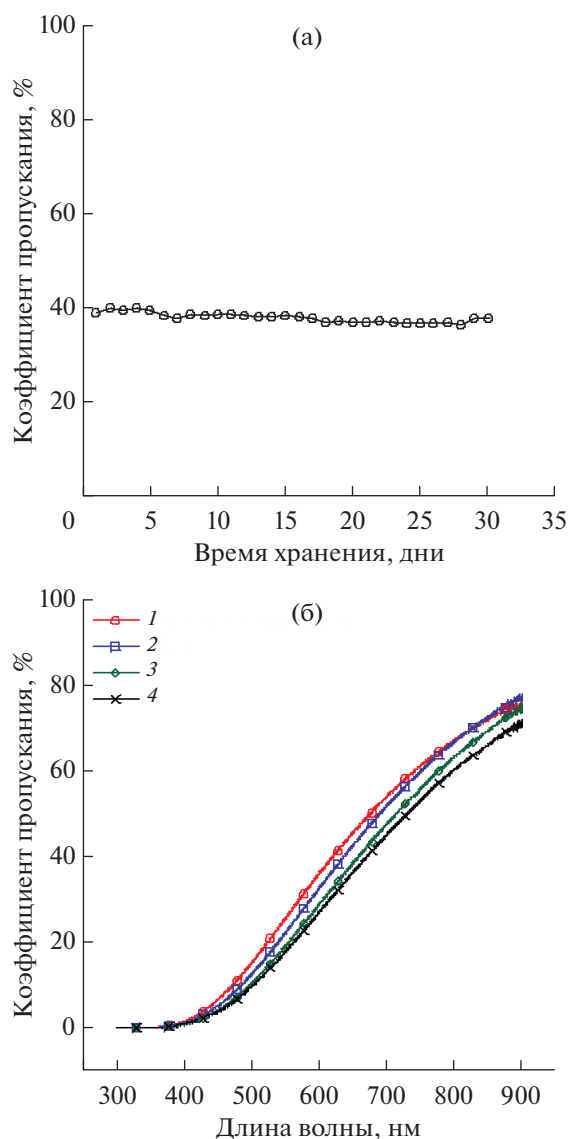


Рис. 4. Коэффициент пропускания на длине волны 600 нм в зависимости от времени хранения наножидкостей с оксидом графена при комнатной температуре (а), (б) зависимости коэффициента пропускания от длины волны: 1 – до центрифугирования, 2 – после 1 ч в центрифуге при 90°C , 3 – 2 ч, 4 – 3 ч.

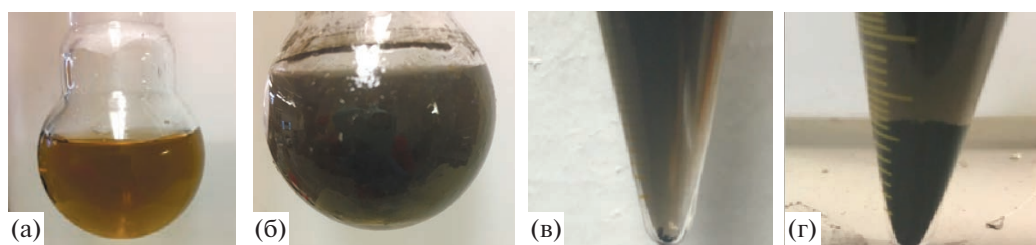


Рис. 5. Фотографии наножидкостей с оксидом графена в колбе для кипячения до (а) и после (б) кипячения и конденсации; изображения наножидкостей в экспериментальной емкости до (в) и после (г) центрифуги.

ние 30-дневного испытания коэффициент пропускания изменяется менее чем на 4%. Согласно закону Бера—Ламберта, коэффициент пропускания наножидкостей с оксидом графена увеличится, если частицы оксида графена выпадают в осадок. Это означает, что наножидкости с оксидом графена могут оставаться стабильными в течение достаточно длительного времени при хранении при комнатной температуре. Аналогичные результаты получены и в [22, 23]. Стабильность наножидкостей также оценивалась в центрифуге при 1500 об/мин и температуре 90°C, что эквивалентно силе при 630g. Коэффициент пропускания наножидкостей снижается менее чем на 6% после трехчасового центрифугирования при 90°C (рис. 4б). Наличие кислородсодержащих функциональных групп на поверхности наночастиц оксида графена делает их гидрофильными и стабильными в водных жидкостях.

Наножидкости с оксидом графена исследовались на протяжении всего процесса кипячения—конденсации. Наножидкости визуально становятся значительно темнее после этого (рис. 5а, 5б). Проведен быстрый тест стабильности с центрифугированием наножидкостей с оксидом графена после кипячения и конденсации. Осаждение частиц оксида графена визуально наблюдается после центрифугирования (рис. 5в, 5г), что указывает на ухудшение стабильности, возникающее в результате процессов кипячения и конденсации. Агрегация наночастиц оксида графена после кипячения и конденсации проиллюстрирована на рис. 3б. Коэффициент пропускания наножидкостей с оксидом графена меняется после кипячения и конденсации (рис. 6а, 6б). Коэффициент пропускания солнечной энергии исследуемых наножидкостей быстро снижается в течение первых 24 ч кипячения и конденсации, а затем выравнивается в течение 120 ч испытания. Коэффициент пропускания наножидкостей на длине волны 600 нм демонстрирует аналогичную тенденцию. Падение коэффициента пропускания и более темный внешний вид сигнализируют о том, что наночастицы оксида графена могут частично преобразовываться в графеноподобные наночастицы путем удаления кисло-

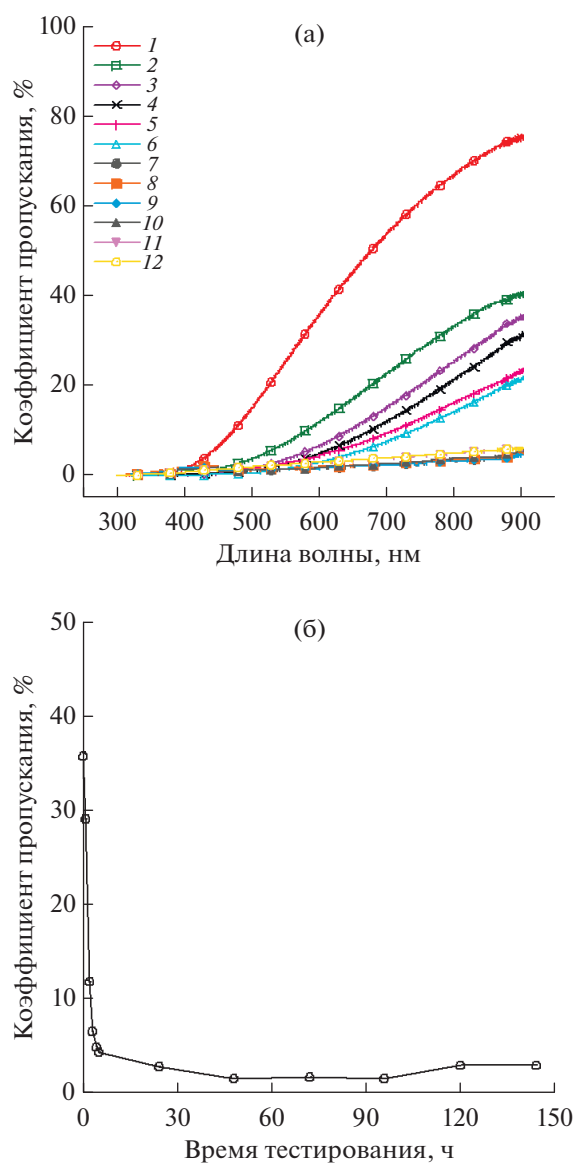


Рис. 6. Зависимости коэффициента пропускания наножидкостей от длины волны при различных временах кипячения—конденсации (а): 1 — до обработки, 2 — 1 ч, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5, 7 — 24, 8 — 48, 9 — 72, 10 — 96, 11 — 120, 12 — 144; (б) коэффициент пропускания на длине волны 600 нм в зависимости от времени кипячения—конденсации наножидкостей с оксидом графена.

родсодержащих групп. Эта реакция частичного восстановления наноллистов, скорее всего, включает потерю групп CO и CO₂ и отчасти восстанавливает структуры и свойств графена [24, 25].

РФС-спектры наножидкостей до и после кипения и конденсации показаны на рис. 7а, 7б соответственно. В обоих спектрах обнаруживается присутствие кислорода и углерода. Из анализа спектров РФС видно, что атомное соотношение наночастиц оксида графена составляет 70.7% C/29.3% O перед кипением и конденсацией. Однако после конденсации и кипения их атомное соотношение становится равным 79.9% C/20.1% O. Соответствующее соотношение [C]/[O] увеличивается с 2.4 до 3.9, и это говорит о том, что частица оксида графена потеряла часть своих кислородсодержащих функциональных групп после кипения и конденсации.

Для дальнейшего анализа присутствия и потери кислородсодержащих функциональных групп на частицах оксида графена измерены ИСПФ-спектры этих наножидкостей до и после 48 ч кипячения и конденсации. ИСПФ-спектры наножидкостей до кипения и конденсации содержат множество пиков, соответствующих кислородсодержащим функциональным группам (рис. 8). Широкий пик

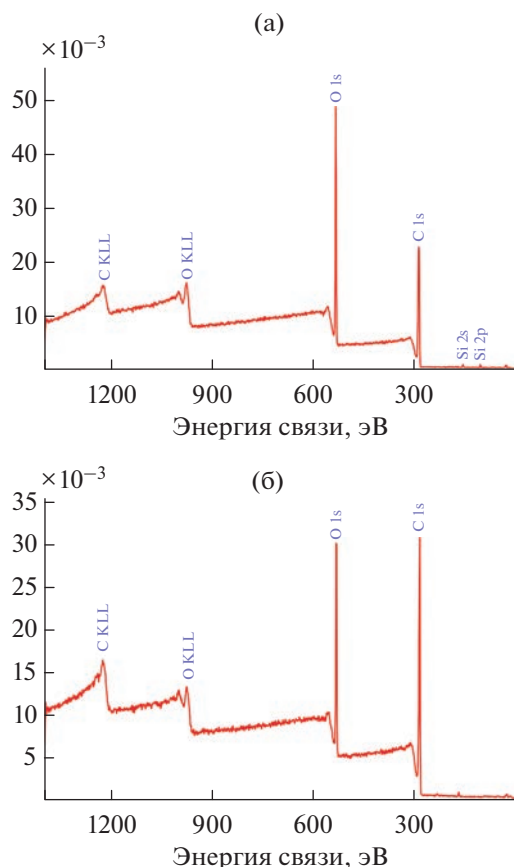


Рис. 7. РФС-спектры наножидкости с оксидом графена до (а) и после (б) кипения и конденсации.

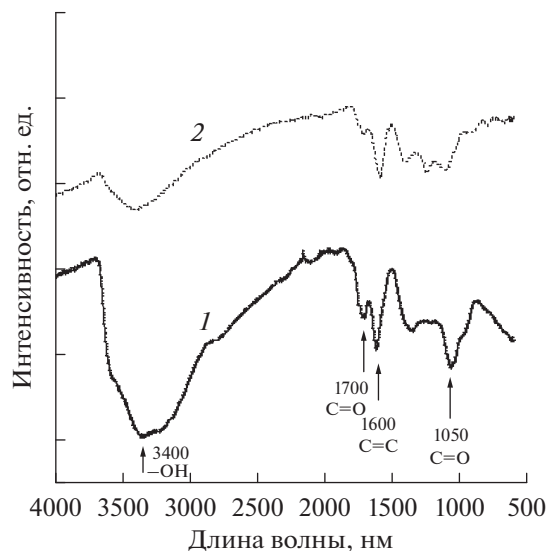


Рис. 8. Кривые коэффициента пропускания наножидкостей до (1) и после (2) кипения и конденсации, измеренные ИСПФ-спектрометром в режиме ОПО.

~3400 нм обусловлен гидроксильными группами. Пики при 1700, 1600, 1050 нм связаны с растяжением групп карбоновой кислоты, *sp*²-углеродных групп, оставшихся после окисления, и алкокси-групп соответственно. Однако интенсивность этих пиков значительно снижается в ИСПФ-спектрах частиц оксида графена после кипения и конденсации (рис. 8). В частности, практически исчезают пики при 3400 и 1700 нм, что указывает на потерю гидроксильных и карбоксильных групп в частицах оксида графена.

Частицы оксида графена частично восстановились в процессе кипения и конденсации, когда температура кипения составляла 100°C, о чем свидетельствуют РФС и ИСПФ-спектры частиц. В [26] установлено, что восстановление частиц оксида графена в водном растворе не происходит, пока температура не вырастет до 180°C и выше. Низкотемпературное термическое восстановление оксида графена, наблюдаемое в настоящем исследовании, можно объяснить пузырьковой кавитацией, связанной с кипением в водных жидкостях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы коэффициент пропускания солнечной энергии и стабильность водных наножидкостей с оксидом графена во время и после кипения и конденсации. Наножидкости с оксидом графена оставались очень стабильными при вращении в центрифуге с усилием, соответствующем 630g, при 90°C без кипения и конденсации. Однако стабильность исследованных наножидкостей значительно ухудшалась, когда они подвергались процессам кипения и конденсации. Коэффициент пропускания сол-

нечной энергии наножидкостей с оксидом графена снижался в течение первых 24 ч кипения и конденсации, а затем стабилизировался в течение последующих 120 ч испытаний. Как показали результаты РСП и ИСПФ, снижение коэффициента пропускания жидкости произошло из-за частичного восстановления наноллистов оксида графена.

Исследование выполнено за счет финансирования Министерства энергетики США, грант № DE EE0008398.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J., Ye Z., Zhang L., Fang X., Zhang Z. A Combined Numerical and Experimental Study on Graphene/Ionic Liquid Nanofluid Based Direct Absorption Solar Collector // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. V. 136. P. 177.
2. Ni G., Miljkovic N., Ghasemi H., Huang X., Boriskina S.V., Lin C.T., Chen G. Volumetric Solar Heating of Nanofluids for Direct Vapor Generation // *Nano Energy*. 2015. V. 17. P. 290.
3. Saidur R., Meng T.C., Said Z., Hasanuzzaman M., Kamyar A. Evaluation of the Effect of Nanofluid-based Absorbers on Direct Solar Collector // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2012. V. 55. № 21–22. P. 5899.
4. Lenert A., Wang E.N. Optimization of Nanofluid Volumetric Receivers for Solar Thermal Energy Conversion // *Solar Energy*. 2012. V. 86(1). P. 253.
5. Taylor R.A., Phelan P.E., Otanicar T.P., Walker C.A., Nguyen M., Trimble S., Prasher R. Applicability of Nanofluids in High Flux Solar Collectors // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2011. V. 3(2). 023104.
6. Aguilar T., Sani E., Mercatelli L., Carrillo-Berdugo I., Torres E., Navas J. Exfoliated Graphene Oxide-based Nanofluids with Enhanced Thermal and Optical Properties for Solar Collectors in Concentrating Solar Power // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 306. 112862.
7. Cham sa-ard W., Fawcett D., Fung C.C., Chapman P., Rattan S., Poinern G.E.J. Synthesis, Characterisation and Thermo-physical Properties of Highly Stable Graphene Oxide-based Aqueous Nanofluids for Potential Low-temperature Direct Absorption Solar Applications // *Scientific Reports*. 2021. V. 11. 16549.
8. Khullar V., Tyagi H., Hordy N., Otanicar T.P., Hewakuruppu Y., Modi P., Taylor R.A. Harvesting Solar Thermal Energy Through Nanofluid-based Volumetric Absorption Systems // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2014. V. 77. P. 377.
9. Otanicar T.P., Phelan P.E., Prasher R.S., Rosengarten G., Taylor R.A. Nanofluid-based Direct Absorption Solar Collector // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2010. V. 2(3). 033102.
10. Colangelo G., Favale E., de Risi A., Laforgia D. Results of Experimental Investigations on the Heat Conductivity of Nanofluids Based on Diathermic Oil for High Temperature Applications // *Applied Energy*. 2012. V. 97. P. 828.
11. Otanicar T.P., Phelan P.E., Golden J.S. Optical Properties of Liquids for Direct Absorption Solar Thermal Energy Systems // *Solar Energy*. 2009. V. 83(7). P. 969.
12. Yu W., Xie H., Bao D. Enhanced Thermal Conductivities of Nanofluids Containing Graphene Oxide Nanosheets // *Nanotechnology*. 2009. V. 21(5). 055705.
13. Vakili M., Hosseinalipour S.M., Delfani S., Khosrojerdi S., Karami M. Experimental Investigation of Graphene Nanoplatelets Nanofluid-based Volumetric Solar Collector for Domestic Hot Water Systems // *Solar Energy*. 2016. V. 131. P. 119.
14. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Ruoff R.S. Synthesis of Graphene-based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide // *Carbon*. 2007. V. 45(7). P. 1558.
15. Stankovich S., Piner R.D., Chen X., Wu N., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly (Sodium 4-styrenesulfonate) // *J Materials Chem*. 2006. V. 16(2). P. 155.
16. Cassagneau T., Guérin F., Fendler J.H. Preparation and Characterization of Ultrathin Films Layer-by-layer Self-assembled from Graphite Oxide Nanoplatelets and Polymers // *Langmuir*. 2000. V. 16(18). P. 7318.
17. Kotov N.A., Dékány I., Fendler J.H. Ultrathin Graphite Oxide–polyelectrolyte Composites Prepared by Self-assembly: Transition Between Conductive and Non-conductive States // *Advanced Materials*. 1996. 8(8). P. 637.
18. Kovyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R., Mallouk T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., Gorchinskiy A.D. Layer-by-layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-sized Graphite oxide Sheets and Polycations // *Chemistry of Materials*. 1999. V. 11(3). P. 771.
19. Nuncira J., Seara L.M., Sinisterra R.D., Caliman V., Silva G.G. Long-term Colloidal Stability of Graphene Oxide Aqueous Nanofluids // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28(5). P. 407.
20. Hirata M., Gotou T., Ohba M. Thin-film Particles of Graphite Oxide. 2: Preliminary Studies for Internal Micro Fabrication of Single Particle and Carbonaceous Electronic Circuits // *Carbon*. 2005. V. 43(3). P. 503.
21. Szabó T., Szeri A., Dékány I. Composite Graphitic Nanolayers Prepared by Self-assembly Between Finely Dispersed Graphite Oxide and a Cationic Polymer // *Carbon*. 2005. V. 43(1). P. 87.
22. Liu X., Wang X., Huang J., Cheng G., He Y. Volumetric Solar Steam Generation Enhanced by Reduced Graphene Oxide Nanofluid // *Applied Energy*. 2018. V. 220. P. 302.
23. Swinehart D.F. The Beer–Lambert Law // *Journal of Chemical Education*. 1962. V. 39(7). P. 333.
24. Xue Y., Zhu L., Chen H., Qu J., Dai L. Multiscale Patterning of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide for Flexible Supercapacitors // *Carbon*. 2015. V. 92. P. 305.
25. Emiru T.F., Ayele D.W. Controlled Synthesis, Characterization and Reduction of Graphene Oxide: A Convenient Method for Large Scale Production // *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2017. V. 4(1). P. 74.
26. Niu Y., Fang Q., Zhang Z., Zhang P., Li Y. Reduction and Structural Evolution of Graphene Oxide Sheets under Hydrothermal Treatment // *Phys. Lett. A*. 2016. V. 380. № 38. P. 3128.