

# 导热油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体中温集热特性研究

吉祝昊, 周璐, 朱杰伟, 张宇航, 马红和\*

(太原理工大学电气与动力工程学院, 山西太原 030000)

**摘要:**通过一步化学合成法制备了稳定的导热油基铜纳米流体,再向其中添加一定比例的二氧化硅纳米粒子制备出 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体。利用分光光度计测试了所制备纳米流体的透射率随波长的变化情况,并通过闷晒实验对纳米流体的光热转换效应进行研究。结果表明,添加二氧化硅后的 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体的透射率大幅下降;Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体随着总质量分数的提高光热转换效应增强,并存在最佳总质量分数 0.6%;光照 30 min 后可升温至 200°C,集热性能提升效果显著。复合纳米流体光热转换效果最佳质量比为  $m(\text{Cu}):m(\text{SiO}_2)=4:2$ 。

**关键词:**纳米流体;透射率;中温集热;光热转换效应

中图分类号:TK513.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0158-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.029

## Research on medium temperature heat collection characteristics of heat transfer oil-based Cu-SiO<sub>2</sub> composite nanofluid

Ji Zhu-hao, ZHOU Lu, ZHU Jie-wei, ZHANG Yu-hang, MA Hong-he\*

(College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000, China)

**Abstract:**A stable heat transfer oil-based copper nanofluid is prepared via one-step chemical synthesis method, within which a certain proportion of silica nanoparticles is added to prepare Cu-SiO<sub>2</sub> composite nanofluid. The variations of transmittance of the prepared nanofluid upon wavelength are tested and compared by using spectrophotometer, and the photothermal shift effect of the nanofluid is investigated through smothering experiment. Results indicate that the transmittance of Cu-SiO<sub>2</sub> composite nanofluid with the addition of silica decreases dramatically. The photothermal shift effect of Cu-SiO<sub>2</sub> composite nanofluid is enhanced with the increase of the total mass fraction and there exists an optimal mass fraction of 0.6%. It can be heated up to 200°C after 30 min of light exposure, showing a remarkable improvement of heat-collecting performance. The optimal photothermal conversion effect can be obtained for the composite nanofluid under  $m(\text{Cu}):m(\text{SiO}_2)=4:2$ .

**Key words:**nanofluid; transmittance; medium-temperature heat collection; photothermal conversion effect

太阳能作为目前最有代表性的绿色能源是传统一次能源的优质替代品<sup>[1]</sup>。相比于传统的间接式太阳能集热器,直接吸收式太阳能集热器(DASC)可以依靠内部的工质直接吸收太阳光辐射,减少了一层热阻,具有更高的吸收效率<sup>[2]</sup>。因此 DASC 系统中液体工质的选择变得极为重要,相比于传统流体,将纳米流体作为 DASC 系统的集热介质可以大大提高对太阳能的吸收效率,其中又以复合纳米流体为最佳。

与单一纳米流体相比,复合纳米流体在传热特性、光热特性以及流动性等方面表现出良好的增强效果。在实验方面,国内外学者进行了一系列有关

复合纳米流体的集热特性实验,可用于制备纳米流体的材料主要有金属、金属氧化物、碳纳米材料、无机非金属材料等<sup>[3-8]</sup>。纳米材料的光辐射吸收效应因其种类而异,在太阳光辐射的不同波段存在不同的吸收特性。Madhesh 等<sup>[9]</sup>通过两步法制备了 CNT-SiO<sub>2</sub> 水基纳米流体并研究了其导热和流动特性。Jin 等<sup>[10]</sup>研究了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Au、Cu 纳米流体及其复合纳米流体的光热转换特性,实验结果显示复合纳米流体的光吸收效应更强。

目前有关复合纳米流体的大量研究仍集中在水基低温集热<sup>[11-14]</sup>,缺少 100°C 以上的中温集热特性研究。导热油是一种很有前途的传热介质,其适用

收稿日期:2023-11-29;修回日期:2024-05-28

基金项目:山西省基础研究计划(20210302123199);山西省科技重大专项(20201102006)

作者简介:吉祝昊(1997-),男,硕士生,研究方向为纳米流体的传热传质与应用,807135972@qq.com;马红和(1986-),男,博士,教授,研究方向为煤的清洁燃烧,通讯联系人,mahonghe@tyut.edu.cn。

温度范围广(12~400℃)、中高温状态下稳定性好,在许多工艺应用中广泛用作工业传热流体<sup>[15]</sup>。因此,笔者将研究导热油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体的光热转换效应,研究纳米流体在 100℃ 以上的中温集热特性。在纳米流体制备方面,基于两相 Brust-Schiffrin 相转移理论<sup>[16]</sup>,先采用一步化学还原法制备能稳定分散的单一铜纳米流体,再添加纳米二氧化硅制备复合纳米流体,在中高温环境下提高复合纳米流体的稳定性,为后续开展纳米流体用于 DASC 系统的中温集热研究提供基础。

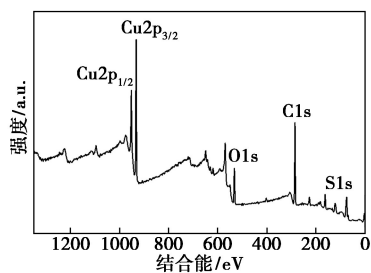
## 1 实验

### 1.1 油基铜纳米流体的制备

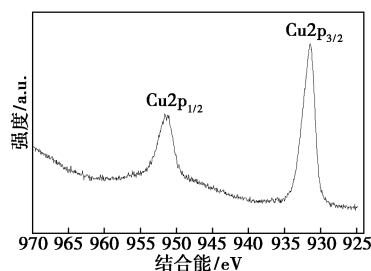
实验所用基液为 VP-1 导热油(苏州首诺有限公司生产),制备过程为:先将四辛基溴化铵(麦克林有限公司生产)作为前驱剂添加到导热油中,充分搅拌直至完全溶解;接着添加前驱剂饱和四氯合铜酸钠(自行制备)并搅拌 1 h,使 Cu 离子从水相转移到油相中,试剂用量按照 1 mol 相转移剂转移 1 mol 铜离子计算得到。反应后溶液呈深褐色,静置分层后去除多余水相。接着添加表面活性剂,在 40℃ 磁力搅拌下向该油相中添加少量十二烷基硫醇(广东翁江化学试剂有限公司生产)并充分搅拌。用硼氢化钾(天津凯通有限公司生产)作还原剂,用量通过转移的铜离子量计算得到,将反应温度控制在 50℃ 以上,持续搅拌 2 h,溶液的颜色最后呈现猩红色。静置去水后,得到 Cu/VP-1 导热油纳米流体。

为了验证纳米流体中铜纳米粒子是否被氧化,对所制备的铜纳米流体样品进行元素分析,结果如图 1 所示。

从图 1(a)中可以看出,XPS 谱图中有 Cu、C、O、S 存在,无其他的杂质峰。从图 1(b)中可以看出,Cu2p<sub>2/1</sub> 和 Cu2p<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 952.08 eV 和 932.03 eV,无明显的卫星峰。结果表明所制备的样品中铜纳米粒子纯度良好。



(a) Cu 纳米颗粒的 XPS 全谱图



(b) Cu<sub>2</sub>p 的 XPS 谱图

图 1 Cu 纳米颗粒的 XPS 谱图

所制备的导热油基铜纳米流体的 TEM 电镜照片如图 2 所示。从图 2 中可以看出,制备的样品分散性良好,Cu 纳米颗粒为近球形,平均粒径在 10 nm 左右,并未出现明显的团聚现象。

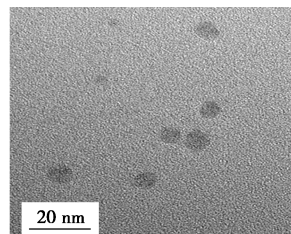


图 2 Cu 纳米颗粒 TEM 电镜图

### 1.2 复合油基纳米流体的制备

用电子天平称量纳米二氧化硅颗粒添加进铜纳米流体中,用磁力搅拌器持续搅拌 1 h,同时添加油酸作为表面分散剂,将反应温度控制在 50℃ 以上,使油酸充分包裹住纳米颗粒,接着用超声波清洗器持续震荡 30 min,制备出能稳定分散的复合纳米流体。

### 1.3 光热转换实验装置

纳米流体光热转换效应的闷晒实验装置如图 3 所示。该装置主要由太阳光源模拟器和纳米流体保温装置构成。其中太阳光源模拟器为一只色温接近 5 600 K 的氙灯,发光光谱范围为 320~2 500 nm。

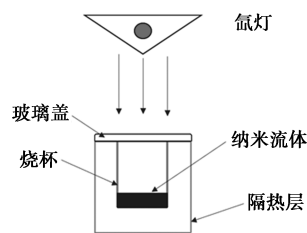


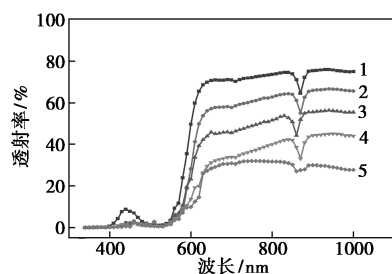
图 3 室内闷晒实验装置

杯中的样品仅为 1 cm 左右的薄层,这样可将样品内部的温度梯度降低。纳米流体的温度采用热电偶温度计进行测量,每隔 5 min 记录 1 次数据。

## 2 实验结果及分析

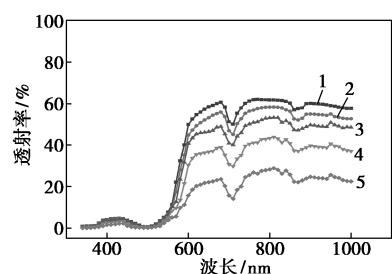
### 2.1 复合纳米流体的透射率

为了研究油基纳米流体的光吸收特性,利用 UV-3600 型分光光度计(湖南湘仪有限实验室仪器有限公司生产)测试样品在 200~1 000 nm 波长范围内(可见光波段)的光谱透射率。不同质量分数下单一铜纳米流体和 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体的透射率的变化情况分别如图 4 和图 5 所示,其中复合纳米流体中 Cu、SiO<sub>2</sub> 质量配比为 1:1。



1—0.1%; 2—0.2%; 3—0.4%; 4—0.6%; 5—0.8%

图 4 不同质量分数下单一铜纳米流体的透射率



1—0.1%; 2—0.2%; 3—0.4%; 4—0.6%; 5—0.8%

图 5 不同总质量分数下 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体的透射率

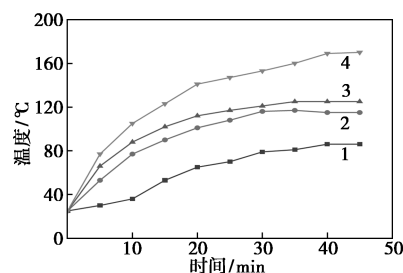
从图 4、图 5 中可以看出,二者透射率都随质量分数的增高而下降,这是因为质量分数增加,基液中纳米颗粒增多,提高了对光的吸收和散射作用<sup>[17]</sup>。同时通过对比可以看出,添加二氧化硅后的复合纳米流体透射率整体大幅下降。对于复合纳米流体来说,当总质量分数提高至 0.6% 时,其对太阳辐射的透射率已能达到 10% 左右;提高至 0.8% 时,其透射率已接近 0%,对可见光波段的太阳辐射基本实现充分吸收,而单一铜纳米流体在 0.8% 的质量分数下未能实现。

### 2.2 复合纳米流体的光热转换效应

#### 2.2.1 不同种类纳米流体的光热转换效应

为了研究纳米流体的光热转换效应,分别制备了质量分数为 0.2% 的单一铜纳米流体、单一二氧

化硅纳米流体以及二者的复合纳米流体,其中复合纳米流体中 Cu、SiO<sub>2</sub> 质量配比为 1:1,并用太阳光源模拟器进行闷晒实验。导热油和 3 种纳米流体的闷晒温升情况如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在光照 45 min 后,4 种液体的温度均不断升高,升温的速率逐渐变慢。4 种液体中,纳米流体的温升情况明显优于纯导热油,其中又以复合纳米流体的温升情况最佳。



1—纯导热油; 2—Cu; 3—SiO<sub>2</sub>; 4—Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体

图 6 质量分数为 0.2% 的 Cu、SiO<sub>2</sub> 和 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体以及纯导热油的温升曲线

理论上当液体的吸热效率大于散热效率时,液体的温度能够保持持续上升;但由于实验条件的限制,在光照开始后的 45 min 液体的温度逐渐达到最大值。此时纯导热油的温度只能达到 80°C 左右,单一铜纳米流体和单一二氧化硅纳米流体可达到 120°C 左右,相同质量分数下复合纳米流体的效果最好,能达到 180°C 左右。

同时从图 6 中还可以看出,纳米流体的升温过程表现为先快后慢,这主要有两方面的原因:一是散热影响,由于实验条件的限制,随着复合纳米流体温度的提高,自身的散热量也随之增加,散热损失与外界环境温度成正比,升温速率也相应下降;二是基液 VP-1 导热油的比热容会随着自身温度的升高而升高<sup>[18]</sup>,因此单位时间内辐射能量不变的前提下,升温的幅度会减小,升温速率下降。

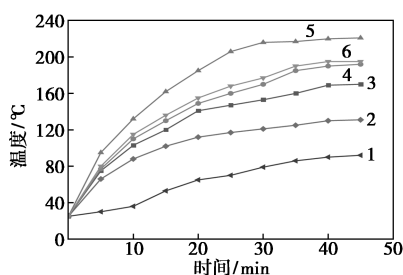
对于复合纳米流体,在相同时间内,其光热转换效果要优于单一纳米流体的光热转换效果,这是因为复合后的纳米流体的光谱吸收特性增强,具体表现为在同一辐射波段内其透射率大幅下降,还出现了更多的吸收峰。

#### 2.2.2 不同浓度复合纳米流体的光热转换效应

为了研究纳米颗粒质量分数与光热转换效应之间的关系,制备了 5 组质量分数为 0% (纯导热油)~0.8% 的导热油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体,其中复合纳米流体中 Cu、SiO<sub>2</sub> 质量配比为 1:1,并进行了闷

晒实验。

不同质量分数的导热油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体在模拟太阳光源的照射下温度随时间的变化情况如图 7 所示。从图 7 中可以看出,复合纳米流体的温升幅度明显高于纯导热油,其光热转换效应显著增强。温升幅度随纳米流体质量分数的增加而增加,但这样的效果仅在复合纳米流体的总质量分数为 0%~0.6% 的区间内出现,当总质量分数继续增加至 0.8% 时,温升幅度反而低于 0.6% 的纳米流体。因此,利于太阳能光热转换的最佳总质量分数为 0.6%。



1—纯导热油;2—0.1%;3—0.2%;4—0.4%;5—0.6%;6—0.8%

图 7 不同总质量分数的导热油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体温升曲线

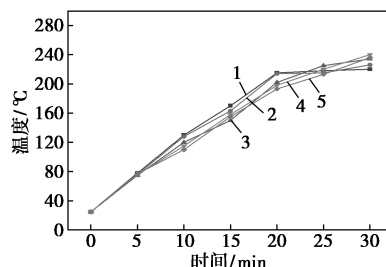
导致复合纳米流体在高质量分数下光热转换效应下降的原因主要有以下两个方面:团聚作用。随着温度的不断升高,质量分数越高的纳米流体团聚作用也更为严重,复合纳米粒子的不均匀分布会削弱其对光辐射的吸收能力,从而导致光热转化效应的下降;表面散热损失。纳米流体的高浓度会让相当多的光线在近液面附近被大量吸收,而大量入射光被浅层纳米流体吸收后会迅速转变成热能,使纳米流体与外界的热量损耗得到加强。这样的现象在单一纳米流体的光热转化研究中也会出现<sup>[19]</sup>。

总体而言,油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体的光热转换性能明显优于单一纳米流体和纯导热油,光照 45 min 后 0.6% 总质量分数的复合纳米流体相对于纯导热油温度升高了 129℃,相对于单一铜纳米流体温度升高了 55℃,相对于单一二氧化硅纳米流体升高了 45℃,提升效果显著。

### 2.2.3 不同质量比复合纳米流体的光热转换效应

以 0.6% 的总质量分数为例,改变复合纳米流体中铜和二氧化硅的质量比,用相同的制备步骤分别制备了  $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2)$  为 1:5、2:4、3:3、4:2、5:1 的 5 组复合纳米流体,5 组纳米流体闷晒 30 min 后的温升情况如图 8 所示。从图 8 中可以看出,二氧

化硅占比高的一组在前 20 min 的温升情况略好,但随着温度的持续升高,当光照 20 min 之后,光热转换性能下降,最终  $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 4:2$  的复合纳米流体光热转换效率最佳。



1— $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 1:5$ ;2— $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 2:4$ ;  
3— $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 3:3$ ;4— $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 4:2$ ;  
5— $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 5:1$

图 8 总质量分数为 0.6% 的复合纳米流体在不同质量比下的温升曲线

对于复合纳米流体来说,2 种纳米颗粒的质量比也会影响其光热转换情况。在二氧化硅质量分数较低时,前期升温较慢,但 20 min 后光热转换性能逐渐提升至最高,这是由于二氧化硅在低质量分数下有利于增强团聚作用引起的。由 Mie 射模型可知,当纳米颗粒的粒径增大时,对光的散射作用将增强,从而提高消光系数,使纳米流体的光热转换性能提高。而当二氧化硅质量分数较高时,复合纳米流体的温升效果在前期较快,而光照 30 min 后,其光热转换效果降低,这是由于过量的二氧化硅会造成过量的沉淀,光热转换性能恶化。因此对于单一铜纳米流体,添加二氧化硅纳米颗粒的质量并非越多越好,而是存在最佳质量比,即  $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 4:2$ 。即仅需添加少量二氧化硅纳米颗粒即可产生良好的温升效果。

## 3 结论

通过一步合成法和两步法相结合制备了总质量分数 0.1%~0.8% 的导热油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体。对所制备样品分别进行了吸光性能测试和闷晒对比实验,获得了铜和二氧化硅质量分数变化对纳米流体光热转化性能的影响规律,主要得到以下结论。

(1) 添加二氧化硅后的复合纳米流体的透射率整体大幅下降且出现更多的吸收峰,表明复合纳米流体的光谱吸收特性相比单一纳米流体有所提高,总质量分数为 0.8% 时其透射率接近 0%,基本实现

对可见光辐射的全吸收。

(2) 通过闷晒对比实验可知, 油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体的光热转换效应明显优于单一纳米流体和纯导热油, 且存在最佳总质量分数 0.6%。光照 45 min 后 0.6% 总质量分数的复合纳米流体温升幅度最大, 可达到 200℃ 以上。

(3) 在保持总质量分数不变的条件下, 改变复合纳米流体中铜和二氧化硅的质量比, 通过闷晒实验发现,  $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 4 : 2$  的复合纳米流体光热转换效率最佳, 即仅需添加少量二氧化硅纳米颗粒即可产生良好的温升效果。

### 参考文献

- [1] Otanicar T P, Phelan P E, Prasher R S, *et al.* Nanofluid-based direct absorption solar collector[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2010, 2(3): 143-155.
- [2] Graves J E, Latvytė E, Greenwood A, *et al.* Ultrasonic preparation, stability and thermal conductivity of a capped copper-methanol nanofluid[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 55: 25-31.
- [3] 周璐, 马红和, 马素霞, 等. 用于太阳能集热介质的纳米铜制备技术与铜纳米流体性能综述[J]. *材料导报*, 2018, 32(15): 2576-2583.
- [4] Mukherjee S, Mishra P C, Chaudhuri P. Stability of heat transfer nanofluids—A review [J]. *ChemBioEng Reviews*, 2018, 5(5): 312-333.
- [5] Daziheh, 陈薇, 肖一啸, 等. 水-乙二醇基  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米流体的制备及其性能研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(3): 183-186, 191.
- [6] Shenoy U S, Shetty A N. Simple glucose reduction route for one-step synthesis of copper nanofluids [J]. *Applied Nanoscience*, 2014, 4: 47-54.
- [7] 倡慧娜, 张飞龙, 王青宁, 等. Cu-水纳米流体的合成及研究[J]. *现代化工*, 2013, 33(11): 62-65.
- [8] 陆鑫, 杨峻. SiO<sub>2</sub>-DW 纳米流体重力热管传热性能试验研究 [J]. *现代化工*, 2015, 35(11): 145-147.
- [9] Madhesh D, Kalaiselvam S. Experimental study on heat transfer and rheological characteristics of hybrid nanofluids for cooling applications [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2015, 10(15): 1194-1213.
- [10] Jin X, Lin G, Zeiny A, *et al.* Solar photothermal conversion characteristics of hybrid nanofluids: An experimental and numerical study [J]. *Renewable Energy*, 2019, 141: 937-949.
- [11] 黄钧声, 聂玉营, 陈颖. 液相还原-步法制备超细铜纳米流体的研究 [J]. *功能材料*, 2010, (8): 1458-1459.
- [12] 屈健, 田敏, 王谦, 等. 碳纳米管-水纳米流体的光热转化特性 [J]. *化工学报*, 2016, 67(S2): 113-119.
- [13] Xuan Y, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids [J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2000, 21(1): 58-64.
- [14] Khashan S, Dagher S, Al Omari S, *et al.* Photo-thermal characteristics of water-based Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanofluid for solar-thermal applications [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(5): 055701.
- [15] 徐国英, 李凌志, 张小松, 等. 太阳能集热用导热油纳米流体的稳定性及中温集热特性 [J]. *流体机械*, 2015, 43(4): 57-60, 32.
- [16] Perala S R K, Kumar S. On the mechanism of phase transfer catalysis in brust-schiffrin synthesis of metal nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2013, 29(48): 14756-14762.
- [17] Li D, Fang W. Preparation and properties of copper-oil-based nanofluids [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6: 1-7.
- [18] Zeiny A, Bai L, Jin, *et al.* A comparative study of direct absorption nanofluids for solar thermal applications [J]. *Solar Energy*, 2018, 161: 74-82.
- [19] 宋景东; 孙娟; 孙斌. 太阳集热管纳米流体的光热性能实验 [J]. *化工进展*, 2016, 35(5): 1314-1320. ■
- [20] Ban L J, Li H T, Zhang Y, *et al.* Importance of zinc oxide in Cu-based catalysts for the ethynylation of formaldehyde to 1,4-butyne-diol [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(30): 16536-16549.
- [17] 杨帆, 张玉黎, 肖睿. Mn、Ce 助剂对 Ni 基催化剂甲烷化性能的影响 [J]. *现代化工*, 2021, 41(2): 161-165.
- [18] 李鹏, 李智芳, 耿翠, 等. Mo 掺杂 Ce/石墨烯 (GE) 催化剂的制备及脱硝性能 [J]. *无机化学学报*, 2018, 34(12): 2205-2210.
- [19] Kargar A, Jing Y, Kim S Jo, *et al.* ZnO/CuO heterojunction branched nanowires for photoelectrochemical hydrogen generation [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11112-11120.
- [20] Zhu Y F, Zhu Y L, Ding G Q, *et al.* Highly selective synthesis of ethylene glycol and ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu catalysts: Influence of support [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 468: 296-304.
- [21] Xi Z, Li J R, Su D, *et al.* Stabilizing CuPd nanoparticles via CuPd coupling to WO<sub>2.72</sub> nanorods in electrochemical oxidation of formic acid [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2017, 139: 15191-15196.
- [22] Shen M Q, Liu H, Yu C, *et al.* Room-temperature chemoselective reduction of 3-nitrostyrene to 3-vinylaniline by ammonia borane over Cu nanoparticles [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2018, 140: 16460-16463.
- [23] 王志鹏, 牛珠珠, 班丽君, 等. 不同晶相 TiO<sub>2</sub> 负载 Cu<sub>2</sub>O 催化甲醚乙炔化反应 [J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(2): 334-341.
- [24] Zhu H Y, Dong L, Chen Y. Effect of titania structure on the properties of its supported copper oxide catalysts [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 357(2): 497-503.
- [25] Wan L L, Zhou Q X, Wang X, *et al.* Cu<sub>2</sub>O nanocubes with mixed oxidation-state facets for (photo) catalytic hydrogenation of carbon dioxide [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 889-898. ■

(上接第 157 页)