

等离激元 Ag 纳米流体光热转换特性^{*}

陈梅洁,唐天琪,刘子玉,何玉荣[†]

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院,哈尔滨 150001)

(2017 年 5 月 4 日收稿;2017 年 7 月 3 日收修改稿)

Chen M J, Tang T Q, Liu Z Y, et al. Investigating on photothermal conversion properties of plasmonic Ag nanofluids [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, 35(2):222-226.

摘 要 采用一种考虑热损失的光热转换计算模型,实验研究 Ag 纳米流体的光热转换特性。在传统工质水中加入纳米颗粒,使工质对光的吸收和散射特性得到强化,从而获得较好的光热转换特性。颗粒体积分数为 2.5×10^{-6} 的 Ag 纳米流体获得最大的温升 $67.31\text{ }^{\circ}\text{C}$,是基液水的 1.8 倍。但是,由于在计算光热转换效率时考虑了热损失,其光热转换效率是基液水的 2.9 倍。随着颗粒浓度的增大,颗粒的温升和光热转换效率逐渐增大,温升和光热转换效率的变化速率均逐渐较小。

关键词 太阳能;Ag 纳米流体;等离激元;光热转换

中图分类号:TK512 **文献标志码:**A **doi:**10. 7523/j. issn. 2095-6134. 2018. 02. 011

Investigating on photothermal conversion properties of plasmonic Ag nanofluids

CHEN Meijie, TANG Tianqi, LIU Ziyu, HE Yurong

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract A calculation model incorporating the heat loss is used to study the photothermal conversion characteristics of Ag nanofluids in this work. Adding nanoparticles to the traditional working fluid enhances the light absorption and scattering to obtain better photothermal conversion abilities. The Ag nanofluid with a particle volume fraction of 2.5×10^{-6} leads to the maximum temperature rise of $67.31\text{ }^{\circ}\text{C}$, which is 1.8 times that of the base fluid. However, its photothermal conversion efficiency is 2.9 times that of the base liquid since the heat loss is taken into account in the calculation model. With the increase in particle concentration, the temperature rise and the photothermal conversion efficiency gradually increase, and the change rates of temperature rise and photothermal conversion efficiency become gradually small.

Keywords solar energy; Ag nanofluids; plasmonic; photothermal conversion

^{*} 国家自然科学基金优秀青年基金(51322601)、黑龙江省自然科学基金杰出青年基金(JC2016009)和哈尔滨市杰出青年人才项目(2014RFYXJ004)资助

[†] 通信作者, E-mail: rong@hit.edu.cn

化石能源的大量燃烧带来诸多环境问题,例如:温室效应、酸雨、雾霾等,严重影响现代社会的可持续发展。太阳能作为一种分布广泛的绿色可再生能源,其相关应用研究引起了研究者的广泛关注。目前太阳能的利用主要分为两种形式:光热转换与光电转换,两种转换方式利用的前提都是要强化工质对太阳光的吸收。其中,光热转换是一种比较直接和常用的利用方式,其工作原理是通过工作介质吸收太阳光,将其转换成热能用于下一步的开发利用。常用于太阳能集热器的工质,例如水、乙二醇及导热油等,对太阳光的吸收能力和光热转换效率有限,导致集热器的工作效率较低^[1]。

随着最近几十年的快速发展,纳米技术为强化工质对太阳光的吸收提供了一种新的解决途径。纳米流体作为一种新型的功能性流体,由于其光学特性的可调控性以及强化的导热性能,使其有可能成为下一代的传热与集热工质。针对纳米流体在太阳能集热器中的应用,研究者们展开了广泛的研究与讨论^[2-5]。Sani 等^[6]研究以乙二醇为基液的单层碳纳米管纳米流体在太阳能集热器中的光学特性,结果表明单层碳纳米管纳米流体能够提高集热器的效率,同时还能减少集热器对环境的影响以及降低相关费用。这些研究结果表明纳米流体作为工质应用在太阳能集热器中,能够显著地提高集热器的光热转换效率。光热转换效率是工质在太阳能光热转换领域应用中的关键参数之一,但是,不同的实验结果计算得到的光热转换效率差别较大。产生误差的原因在于不同计算模型均没有考虑到工质向外界散热,这部分能量也来自于工质的光热转换。实验模型的保温性能后期可以通过其他方式达到不同应用需求,考虑了热损失的光热转换效率能够更加准确地反应工质的光热转换效果,为其后续不同光热转换应用奠定基础。

因此,在前人工作基础上,本文采用一种考虑热损失的光热转换计算模型,主要研究 Ag 纳米流体的光热转换特性。Ag 纳米颗粒通过柠檬酸钠还原法制备得到,对制备得到的 Ag 颗粒进行相关的特性表征。最后,实验研究不同浓度的 Ag 纳米流体光热转换效率特性。

1 实验部分

1.1 Ag 纳米颗粒的制备

Ag 纳米颗粒的制备采用柠檬酸盐还原法^[7]。具体制备方法如下:将 200 mL 浓度为 0.01 mol/L 的柠檬酸钠溶液与 5 mL 浓度为 0.01 mol/L 的硝酸银溶液充分混合之后,放置在 100 ℃ 水浴中保持 1 h 左右。然后取出来用冰水混合物冷却到室温,得到颜色均一透明的黄色溶液,即为 Ag 纳米流体。柠檬酸盐在该反应体系中,既是还原剂,又是颗粒分散的稳定剂。因此,制得的溶液稀释成 2.5、1.25 和 0.5 ppm 3 种不同浓度直接用于后续光热转换实验。

1.2 光热转换实验台

图 1 为光热转换实验台示意图。放置待测液体的容器为有机玻璃管,有机玻璃管容器的容积为 10 mL,深度为 20 mm。通过在管壁不同高度(4、8、12 和 16 mm)处打孔将 4 个 T 型热电偶插入溶液中,监控溶液温度的变化。热电偶与数据采集器、计算机相连接,用于实时记录数据。模拟太阳光来自氙气灯,从容器上方入射。为避免溶液的蒸发对实验结果产生影响,在容器上方加上石英玻璃片密封。采用石英片的主要目的是尽可能保证太阳光不被衰减以及减小溶液的蒸发。为避免容器底部与磁力搅拌台之间的接触换热,容器通过夹钳悬在空中。另外,为了获得较为均匀的温度场,容器中放置有一个搅拌子,搅拌的速度为 300 rpm。后续实验结果与讨论部分将会讨论搅拌对溶液温度场均匀分布的影响。

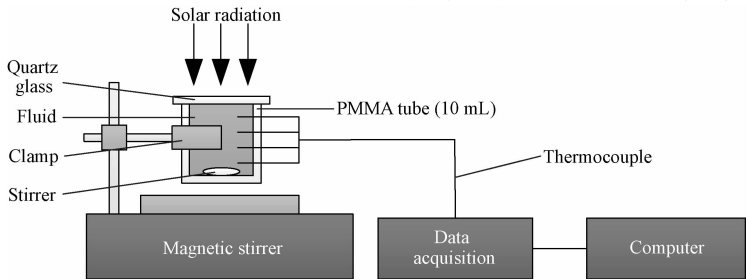


图 1 光热转换实验台示意图

Fig. 1 Schematic of photo-thermal conversion experimental device

1.3 光热转换实验计算模型

在光热转换过程中,基于能量守恒的模型可以用于计算光热转换效率^[8-9]。由于实验过程中溶液一直处于搅拌状态,可假设溶液温度分布均匀。因此,该过程的能量守恒方程可描述为

$$(m_s c_{p,s} + m_t c_{p,t}) \frac{d\Delta T}{dt} + Q_{\text{loss}} = Q_{\text{solar}}, \quad (1)$$

式中: m_s 为溶液的质量; $c_{p,s}$ 为溶液的比热容; m_t 为容器的质量; $c_{p,t}$ 为容器的比热容; ΔT 为温升; Q_{loss} 为溶液向外界散失的热量; Q_{solar} 为溶液从太阳辐射中获得的能量,其表达式如下

$$Q_{\text{solar}} = \eta IA, \quad (2)$$

式中: I 为太阳光的入射光强; A 为太阳光的入射面积; η 为待测溶液的光热转换效率。

热散失主要通过对流换热和辐射换热两种方式。将其按照泰勒公式展开,保留前两项,可得到热散失部分的表达式为

$$Q_{\text{loss}} = B\Delta T + C\Delta T^2, \quad (3)$$

式中: B 和 C 分别为散热系数。因此,式(1)可以写成

$$(m_s c_{p,s} + m_t c_{p,t}) \frac{d\Delta T}{dt} + B\Delta T + C\Delta T^2 = \eta IA, \quad (4)$$

当体系中温度达到平衡,关闭太阳光模拟器,通过记录体系中的降温过程可以计算得到散热系数 B 和 C 。太阳光模拟器关闭后,式(4)可以写成

$$(m_s c_{p,s} + m_t c_{p,t}) \frac{d\Delta T}{dt} + B\Delta T + C\Delta T^2 = 0, \quad (5)$$

式(5)的通解形式为

$$\Delta T^{-1} = D \exp\left(\frac{Bt}{m_s c_{p,s} + m_t c_{p,t}}\right) - \frac{C}{B}, \quad (6)$$

按照通解形式拟合降温过程的数据点可以计算得到系数 B 、 C 和 D 。

在相同条件,散热系数均是相同的。因此,当体系中温度达到平衡时,式(4)可以写成

$$B\Delta T + C\Delta T^2 = \eta IA, \quad (7)$$

因此,光热转换效率可以得到

$$\eta = \frac{B\Delta T + C\Delta T^2}{IA}. \quad (8)$$

2 实验结果与讨论

图 2 为不同浓度 Ag 纳米流体的外观图和 SEM 图,SEM 型号为 ZEISS SUPRA 55,偏置电压为 30 kV。通过软件 Nano Measurer 1.2 统计至少 100 个颗粒可以得到颗粒的平均粒径约为 26 nm。随着颗粒浓度的增加,溶液的颜色逐渐加深。但所有样品颜色均匀,表明颗粒在溶液中分散比较均匀。不同浓度的 Ag 纳米流体的吸光度曲线如图 3(a) 所示,样品的吸光度通过紫外可见分光光度计测量,分光光度计的型号为北京普析通用 TU1901。测量时样品放置在 10 mm 石英比色皿中,采用基液水作对比。测得 Ag 纳米流体的峰值波长为 404 nm,并且峰值吸光度与颗粒浓度呈线性关系,如图 3(b) 所示。

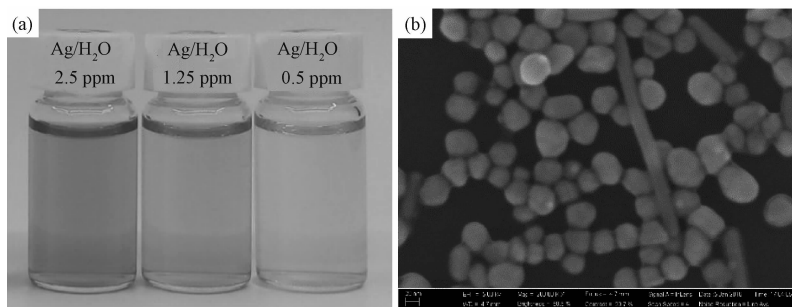


图 2 Ag 纳米流体外观图和 Ag 纳米颗粒 SEM 图(标尺长度:20 nm)

Fig. 2 Ag nanofluids with different concentrations and SEM of Ag nanoparticle (scale length: 20 nm)

图 4 为在搅拌和未搅拌条件下,体积分数为 1.25×10^{-6} 的 Ag 纳米流体内部不同高度处的温升曲线。从图 4(a) 中可以看出,在搅拌条件下,不同高度处的温度分布基本一致。而图 4(b) 的结果表明,在未搅拌的条件,工质在不同高度处的温度有明显的差别,并且随着高度的

增大,温度逐渐增大。而本文所采用的计算模型是基于能量平衡得到的,必须保证整个流体内部温度分布具有良好的均匀性,才可以得到较为准确的计算结果。因此,后续实验结果均是在搅拌的条件测量得到的,这样保证了整个体系温度分布的均一性。

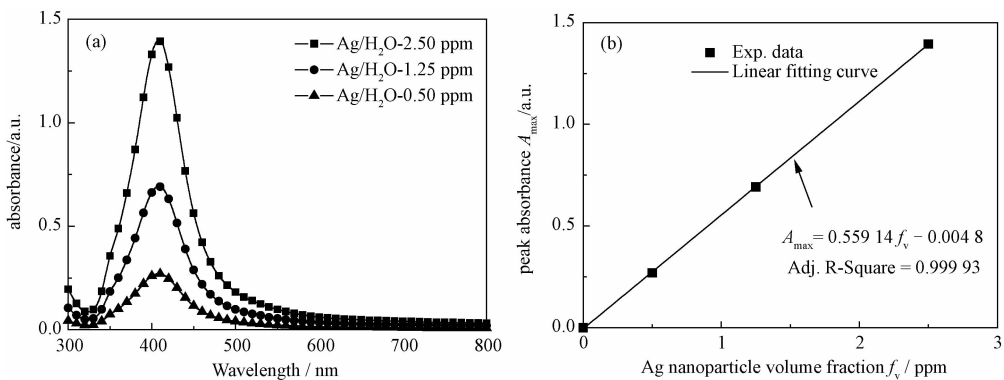


图 3 不同浓度 Ag 纳米流体吸光度曲线
Fig. 3 Absorbance spectra of Ag nanofluids with different concentrations

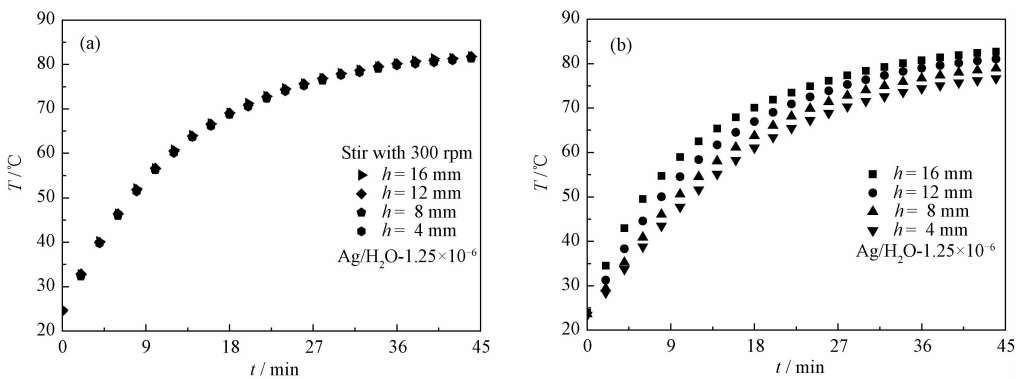


图 4 在不同条件下溶液中不同高度的温度分布
Fig. 4 Temperature distributions at different heights in solutions under different conditions

图 5 为不同工质在 12 suns 照射下的温度变化曲线和关灯之后水的降温曲线。从图 5(a)可以看出,随着照射时间的增加,温度上升速率逐渐减小,直至达到平衡状态,即工质转化的热量与其散热量相等。其中,初始阶段纳米流体的温升速率明显大于水。并且,较大的颗粒浓度具有较高

的温升速率。由于各组实验模型和工质体积均相同,环境条件基本保持不变。因此,各组实验的散热系数可近似看作相同^[10]。对水的降温过程,采用方程(6)的形式对其进行拟合,可求得散热系数 B 和 C 分别为 0.994 和 0.065。 B 的数值明显远大于 C ,表明散热过程以对流换热为主。

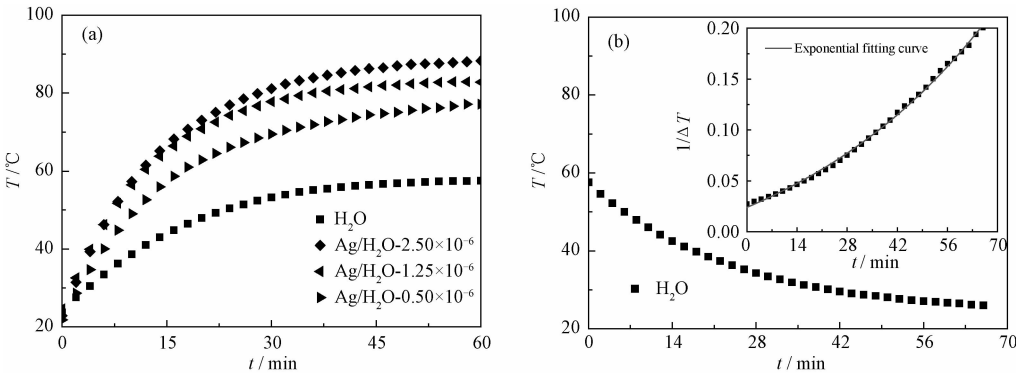


图 5 不同溶液的温升特性曲线
Fig. 5 Temperature profiles of different solutions

图 6 为不同工质的温升和光热转换效率,颗粒体积分数为 2.5×10^{-6} 的 Ag 纳米流体获得最

大的温升 $67.31\text{ }^{\circ}\text{C}$,是基液水的 1.8 倍。但是,由于在计算光热转换效率时考虑的热损失,其光热

转换效率是基液水的 2.9 倍。并且,在工质达到平衡状态下,如果采用工质获得的热量与太阳投射到集热表面的能量之比来表征其瞬时光热转换效率,计算得到的效率将为零,与实际情况明显不符。因此,简单地采用工质温度变化计算光热转换效率的计算方法存在其局限性,无法反应工质实际的光热转换效率。随着颗粒浓度的增加,颗粒的温升和光热转换效率逐渐增大,但是,光热转换效率随颗粒浓度的变化速率大于温升随颗粒浓度的变化速率。这是由于颗粒光热转换效率包含纳米流体温度变化吸收的热量和纳米流体向外散失的热量两部分组成,因此,颗粒浓度对光热转换效率的影响大于其对温升的影响。而且,随着颗粒体积分数的增大,温升和光热转换效率的变化速率均逐渐较小。这表明,当颗粒浓度达到某一极限值时,体系对太阳光的吸收达到饱和。

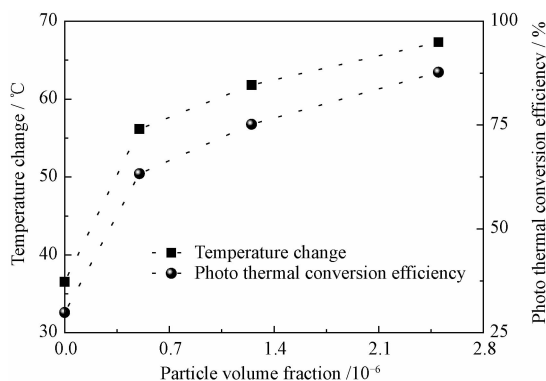


图 6 不同溶液的饱和温升及其光热转换效率

Fig. 6 Saturated temperature rises of different solutions and photothermal conversion efficiencies

3 结论

本文提出一种考虑热损失的光热转换计算模型,如果采用工质获得的热量与太阳投射到集热表面的能量之比来表征其瞬时光热转换效率,工质温度达到稳定时计算得到的效率将为零,与实际情况明显不符。简单地采用工质温度变化计算光热转换效率的计算方法存在其局限性,无法反应工质实际的光热转换效率。

因此,在考虑热损失的情况下,主要研究 Ag 纳米流体的光热转换特性。采用柠檬酸钠还原法制备得到的 Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 26 nm。测得 Ag 纳米流体的峰值波长为 404 nm,并且峰

值吸光度与颗粒浓度呈线性关系。工质的温度均是在搅拌的条件测量得到的,保证了整个体系温度分布的均一性。颗粒体积分数为 2.5×10^{-6} 的 Ag 纳米流体获得最大的温升 67.31 $^{\circ}\text{C}$,是基液水的 1.8 倍。随着颗粒浓度的增加,颗粒的温升和光热转换效率逐渐增大,但是,光热转换效率随颗粒浓度的变化速率大于温升。而且,随着颗粒体积分数的增大,温升和光热转换效率的变化速率均逐渐较小。

参考文献

- [1] Otanicar T P, Phelan P E, Golden J S. Optical properties of liquids for direct absorption solar thermal energy systems[J]. Solar Energy, 2009, 83(7): 969-977.
- [2] Otanicar T P, Phelan P E, Prasher R S, et al. Nanofluid-based direct absorption solar collector [J]. Journal of Renewable & Sustainable Energy, 2010, 2(3): 1-13.
- [3] Yousefi T, Veysi F, Shojaeizadeh E, et al. An experimental investigation on the effect of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ nanofluid on the efficiency of flat-plate solar collectors [J]. Renewable Energy, 2012, 39(1): 293-298.
- [4] Zamzamian A, Keyanpourrad M, Kianineyestani M, et al. An experimental study on the effect of Cu-synthesized/EG nanofluid on the efficiency of flat-plate solar collectors [J]. Renewable Energy, 2014, 71(11): 658-664.
- [5] Xuan Y, Duan H, Li Q. Enhancement of solar energy absorption using a plasmonic nanofluid based on TiO_2/Ag composite nanoparticles [J]. RSC Advances, 2014, 4(31): 16 206-16 213.
- [6] Sani E, Mercatelli L, Barison S, et al. Potential of carbon nanohorn-based suspensions for solar thermal collectors [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(11): 2 994-3 000.
- [7] Dong X, Ji X, Wu H, et al. Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(16): 6 573-6 576.
- [8] Cole J R, Mirin N A, Knight M W, et al. Photothermal efficiencies of nanoshells and nanorods for clinical therapeutic applications [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(28): 12 090-12 094.
- [9] Chen H, Shao L, Ming T, et al. Understanding the photothermal conversion efficiency of gold nanocrystals [J]. Small, 2010, 6: 2 272-2 280.
- [10] Jiang K, Smith D A, Pinchuk A. Size-dependent photothermal conversion efficiencies of plasmonically heated gold nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(51): 27 073-27 080.