

# 氧化石墨烯及其导热纳米流体的制备与性能\*

张飞龙<sup>1</sup>,王 莉<sup>1</sup>,俞树荣<sup>1</sup>,毛丽萍<sup>1</sup>,王 刚<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 土木工程学院, 兰州 730050)

**摘要:** 以石墨为原料,经 XRD、TEM 及 IR 表征证明采用强氧化法在实验室成功合成了氧化石墨烯。经亲水性实验表明该氧化石墨烯产品为亲水性材料,其接触角为 31.6°;SEM 表征表明该氧化石墨烯产品在乙二醇中的分散性好。在没有分散剂的情况下合成了氧化石墨烯/乙二醇导热纳米流体,并确定出氧化石墨烯在常温下分散在乙二醇中的最佳质量分数为 0.1%,其稳定时间可达 15 d 以上。在 25 °C 时测得分别以蒸馏水、乙二醇和丙二醇为基液的质量分数为 0.1% 的氧化石墨烯纳米流体的热导率分别增加 27.2%,54.2% 和 55.6%。

**关键词:** 氧化石墨烯;纳米流体;导热;乙二醇

**中图分类号:** TB383;TK124

**文献标识码:** A

**DOI:**10.3969/j.issn.1001-9731.2015.16.025

## 1 引言

近年来,随着强化传热技术及纳米材料科学的迅速发展,研究人员发现只从制造工艺入手不断强化换热表面达到节能的目的已远远不够,人们开始探索将纳米材料技术应用于强化传热领域<sup>[1-2]</sup>,如以一定的方式和比例在液体中添加纳米级金属、金属氧化物、碳纳米管及石墨烯等,制备成均匀、稳定、高导热的新型换热介质,即纳米流体<sup>[1-7]</sup>,这是纳米技术应用于热能工程领域的创新性研究。特别是石墨烯的出现,由于其优秀的导热性,导热系数高达 5 300 W/(m·K),高于 Cu、CuO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SiC、金刚石及碳纳米管等其它常见导热性纳米粒子<sup>[4,7-11]</sup>。因此,目前国内外研究石墨烯导热纳米流体的制备及导热性能的较多<sup>[7-12]</sup>,但是石墨烯的最稳定的苯六元环结构,又使得石墨烯具有较强的疏水性,其分散于水、乙二醇等极性溶液中所形成的分散液极不稳定,又由于石墨烯纳米粒子粒径极小且表面能很大,很容易引起粒子聚集而形成带有若干弱连接界面的较大的团聚体,因此长期静置后会发生聚沉现象,或者在制备过程中必须使用分散剂,而分散剂的存在会对纳米流体的热物性产生影响,且一旦分散剂发生老化变质,纳米流体的稳定性就难以得到保证。

因此,本文首先将石墨烯氧化合成氧化石墨烯,使

得在石墨烯的底层及边缘等位置引入一定量的 C—O、C—OH、—COOH 等含氧基团,增强了其亲水性;然后以氧化石墨烯为纳米分散粒子,乙二醇为分散基液合成了氧化石墨烯/乙二醇纳米流体,并与以蒸馏水及丙二醇为基液的纳米流体的导热性进行了比较,为将来能够将其应用于汽车冷冻液、空调载冷剂及其它低温换热介质等提供了理论依据。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

**试剂:** 石墨粉(分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(98%,天津富宇精细化工有限公司)、KMnO<sub>4</sub>(分析纯,天津市百世化工有限公司)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(含量≥30%,西安化学试剂厂)、HCl(含量≥36%,天津富宇精细化工有限公司)

**仪器:** 超声清洗器 KQ-50DE(昆山市超声仪器有限公司)、高速离心机 H1650-W(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)、X 射线衍射仪 D8ADVANCE(日本电子光学公司)、透射电子显微镜 TECNAIG<sup>2</sup>(荷兰 FEI 公司)、光学接触角/表面张力仪 DSA100(德国 Kruss 公司)、傅里叶变换红外光谱仪 NEXUS-670(美国 Nicolet 公司)、扫描电镜 JSM-6701F(日本电子光学公司)、导热仪 Hot Disk TPS2500(瑞典 Hot Disk 公司)。

### 2.2 氧化石墨烯的制备

首先控制反应温度为 0~4 °C,并在搅拌下将一定量的石墨粉加入 50 mL 浓硫酸进行初步反应 30 min 后,加入一定量 KMnO<sub>4</sub> 搅拌反应 3 h,然后在 35 °C 下继续搅拌反应 3 h 后,再在 98 °C 下向混合液中缓慢滴加 92 mL 蒸馏水反应一定时间。然后加入 140 mL 温热的蒸馏水稀释反应液,并加入一定量 30% 双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)除去过量的氧化剂并静置一夜,将静置后的反应液分次过滤得到的棕黄色氧化石墨滤饼,并依次用 5% HCl 溶液、无水乙醇和蒸馏水充分洗涤,直到滤液中无 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 存在为止。其次将滤饼分散于一定量蒸馏水中超声剥离 2 h,制得氧化石墨烯分散液。最后在一定温度下恒温干燥并研磨成粉末,即得到氧化石墨烯样品,保存备用。

\* 基金项目:国家地区科学基金资助项目(51266006);甘肃省科技重大专项资助项目(1203FKDA034)

收到初稿日期:2014-12-09

收到修改稿日期:2015-04-10

通讯作者:俞树荣,E-mail: yusr@lut.cn

作者简介:张飞龙 (1973—),男,甘肃会宁人,硕士,副教授,主要从事化工新产品开发及过程节能优化研究。

### 2.3 纳米流体的制备

首先将一定质量的氧化石墨烯常温直接分散到一定量乙二醇中得到混合溶液,然后将其在常温条件下超声分散 90 min,再利用离心机在 7 000 r/min 的转速下离心 20 min,最后取上层分散均匀的稳定溶液即为氧化石墨烯/乙二醇纳米流体。

## 3 结果与讨论

### 3.1 氧化石墨烯的 XRD 及 IR 表征

本文对氧化石墨烯的合成过程进行了 XRD 及 IR 表征,结果如图 1 及 2 所示。

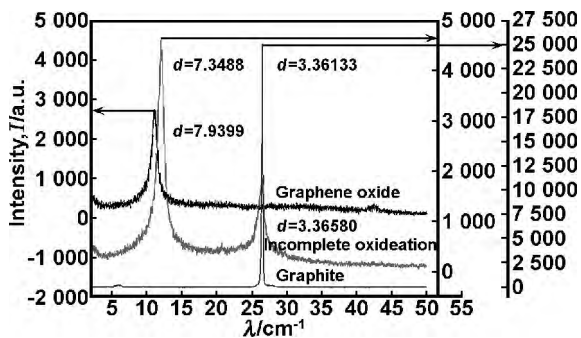


图 1 氧化石墨烯的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of graphene oxide

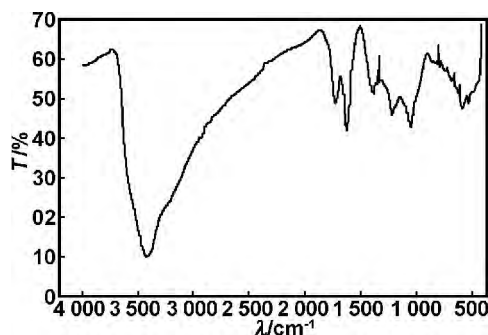


图 2 氧化石墨烯的 IR 图谱

Fig 2 IR spectrum of graphene oxide

由图 1 可知,石墨粉原料在  $2\theta=26.48^\circ$  处出现石墨的特征衍射峰,晶面间距为 0.336133 nm,其峰最强为 25 055;氧化石墨烯产品在  $2\theta=11.02^\circ$  处出现氧化石墨烯的特征衍射峰,晶面间距为 0.79399 nm,其强度为 2 754;未氧化完全的氧化石墨烯在  $2\theta=26.46^\circ$  处出现未氧化的石墨的特征衍射峰,其强度为 1 869,由于石墨的存在使得未氧化完全的氧化石墨烯在  $2\theta=12.02^\circ$  处出现氧化石墨烯的特征衍射峰,其衍射角较氧化石墨烯产品的特征衍射峰出现时的衍射角大  $1^\circ$ ,其晶面间距为 0.73488 nm,强度为 4 651。氧化石墨烯的晶面间距较石墨及未氧化完全的石墨烯的大,是因为在强氧化剂的作用下,使得石墨的层与层之间,以及层边缘等位置引入了 C=O, C-OH、-COOH 等含氧基团,这一点由 IR 进行了证实。其次,氧化石墨烯的峰较石墨及未氧化完全的石墨烯的峰矮而宽,这是因为随着石墨被氧化为氧化石墨烯,其晶粒越来越小,结晶度越来越差。

由图 2 可知,其中  $3\ 440\text{ cm}^{-1}$  处的宽吸收峰为氧化石墨烯表面的羟基基团及其吸收的水分子中的羟基,  $1\ 050\text{ cm}^{-1}$  处也相应出现了羟基吸收峰;对应  $1\ 730\text{ cm}^{-1}$  处是芳基羧酸中羰基的伸缩振动吸收峰,而  $1\ 400\text{ cm}^{-1}$  处是羧酸中 O-H 的变形振动吸收峰;对应  $1\ 220\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为环氧基的对称伸缩振动吸收峰;对应  $1\ 630\text{ cm}^{-1}$  处是吸收的水分子的振动吸收峰。

### 3.2 氧化石墨烯的 TEM 表征

以乙醇为溶剂,采用透射电子显微镜对合成的石墨烯纳米颗粒的外形及分散情况进行了观察,结果如图 3 所示。

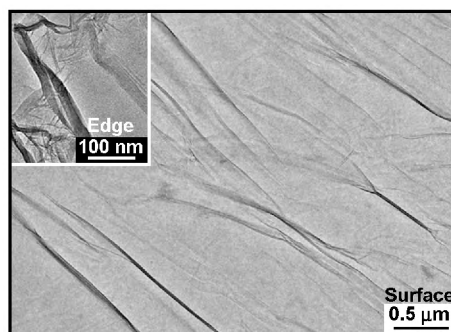


图 3 氧化石墨烯的 TEM

Fig 3 TEM image of graphene oxide

由图 3 可知,所测试的氧化石墨烯样品大面积地平铺在碳膜衬底上,表面具有较多的褶皱,有良好的层片结构,片层边缘透明圆滑,呈现出氧化石墨烯样品所特有的褶皱状态形貌。

### 3.3 氧化石墨烯的亲水性及在乙二醇中的分散性

为了研究氧化石墨烯在乙二醇中的分散性,首先将氧化石墨烯超声分散在乙二醇中制成分散液,滴加在打磨光亮的铜基体上,风干后采用扫描电镜观察,结果如图 4 所示。

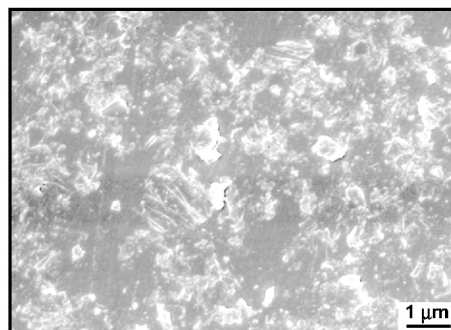


图 4 氧化石墨烯的 SEM

Fig 4 SEM image of graphene oxide

由图 4 可知,氧化石墨烯在乙二醇中的分散性好,氧化石墨烯为粒径较均匀的片层结构。这是因为氧化石墨烯为亲水性物质,其接触角为  $31.6^\circ$ ,如图 5 所示。

### 3.4 氧化石墨烯在乙二醇中的较佳分散量

在没有分散剂的情况下,将不同质量分数的一系列氧化石墨烯/乙二醇纳米流体静止 15 d 观察现象并

分别测其吸光度,如图6及表1所示。



图5 氧化石墨烯的亲水性

Fig 5 Hydrophile of graphene oxide

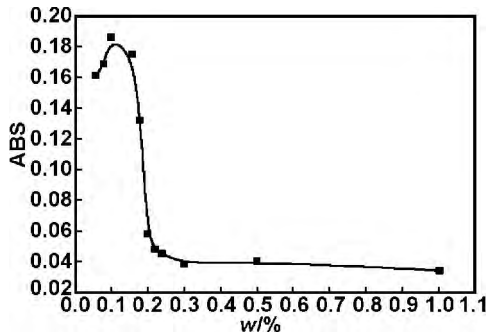


图6 氧化石墨烯最佳分散量

Fig 6 Optimum mass fraction of graphene oxide

表1 纳米流体的稳定性

Table 1 Stability of nanofluids

质量分数 %	0.06	0.08	0.10	0.16	0.18	0.20
sediment	No	No	No	Yes	Yes	Yes
质量分数 %	0.22	0.24	0.30	0.50	1.00	
sediment	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	

由图6、表1可知,氧化石墨烯的最佳分散量为0.1%。当氧化石墨烯的分散量 $\leq 0.1\%$ 时,由于其自身较好的亲水性使得在乙二醇中的分散性较好,其吸光度随分散量的增加而增大,所合成的氧化石墨烯/乙二醇纳米流体静止15 d无沉淀现象发生;但当其分散量 $> 0.1\%$ 时,由于浓度的增加,使得氧化石墨烯纳米粒子的碰撞机会加大,因此部分氧化石墨烯经多次的碰撞后会团聚下沉产生沉淀现象,从而吸光度就会变小,但是当氧化石墨烯的分散量 $> 0.3\%$ 时,由于氧化石墨烯含量过高,再增加分散量,对碰撞机会的影响将不会太大,所以其吸光度基本成一条水平直线。

### 3.5 纳米流体的导热性

在 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,分别对氧化石墨烯纳米颗粒质量分数为0.1%的蒸馏水(distilled water, DW)、乙二醇(ethylene glycol, EG)和丙二醇(propyl glycol, PG)为基液的纳米流体进行了热导率分析,结果如表2所示。

表2 氧化石墨烯纳米流体的热导率

Table 2 Thermal conductivity of graphene oxide nanofluids

基液	基液热导率 $k_0$ / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	纳米流体热导率 $k$ / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$((k-k_0)/k_0)/\%$
DW	0.6535	0.83125	27.2
EG	0.2888	0.4453	54.2
PG	0.2652	0.41265	55.6

由表2可知,以蒸馏水、乙二醇和丙二醇为基液的纳米流体其热导率分别增加27.2%、54.2%和55.

6%。由此可见,氧化石墨烯纳米粒子的加入都增加了纯基液的热导率,并且热导率的增加率由小到大的顺序为蒸馏水 $<$ 乙二醇 $<$ 丙二醇。这是因为氧化石墨烯纳米流体的热导率是分散基液之间对流与分散氧化石墨烯纳米粒子之间传导综合作用的结果,根据Bruggeman模型方程,其热导率可以看作是基液和团聚体两者之和<sup>[13]</sup>,氧化石墨烯纳米粒子的热导率要比基液的热导率大得多,是影响纳米流体热导率提高的主要因素,因此纳米氧化石墨烯粒子的存在使得氧化石墨烯纳米流体的导热系数大幅度地有所提高;同样,当纳米分散粒子都为氧化石墨烯纳米粒子,并且质量分数含量一样时,则影响纳米流体热导率增加率的主要因素为分散基液,即分散基液的热导率越小,纳米流体的热导率增加率就越大,这是因为纳米流体热导率增加率的计算公式为 $(k-k_0)/k_0$ ,则当 $k_0$ 减小时, $(k-k_0)/k_0$ 的值将增大,这与谢华清、S. Ramaprabhu等报道的结果是一致的<sup>[14-15]</sup>。

## 4 结 论

(1) 采用IR、XRD、TEM及SEM等表征手段,证明成功合成了氧化石墨烯。

(2) 接触角实验表明,该氧化石墨烯为亲水性材料,其接触角为 $31.6^{\circ}$ 。

(3) SEM表征表明,该氧化石墨烯产品在乙二醇中的分散性好。

(4) 氧化石墨烯在常温下分散在乙二醇中的最佳质量分数为0.1%,其稳定性可达15 d以上。

(5) 氧化石墨烯是纳米流体热导率提高的主要因素,而基液是影响热导率增加率大小的主要因素。

### 参考文献:

- [1] Eastman J A, Choi S, Li S, et al. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(6):718-720.
- [2] Wang Tao, Luo Zhongyang, Guo Shunsong, et al. Preparation of controllable nanofluids and research on thermal conductivity[J]. Journal of Zhejiang University, 2003, 94(8): 4967-4970.
- [3] Zhang Feilong, Si Huina, Wang Li, et al. Synthesis of Cu-water thermal conduction nanofluids using sodium citrate as dispersant by one step method[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(23):23138-23141.
- [4] Jyothirmayee A S S, Ramaprabhu S. Graphene wrapped multiwalled carbon nanotubes dispersed nanofluids for heat transfer applications[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(12): 094317-094318.
- [5] Li Yitong, Shen Liangping, Wang Hao, et al. Investigation on the thermal and electrical conductivity of water based zinc oxide nanofluids[J]. Acta Physica Sinica,

- 2013, 62(12):124401-124402.
- [6] Hyun K S, Rock C S, Dongsik K. Thermal conductivity of metal-oxide nanofluids: particle size dependence and effect of laser irradiation[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2007, 129(3): 298-300.
- [7] Xie Huaqing, Yu Wei, Li Yang, et al. Discussion on the thermal conductivity enhancement of nanofluids [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 1-12.
- [8] Jia Lisi, Peng Lan, Chen Ying, et al. Solidification behaviors of water-based nanofluids [J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(9):07001-07005.
- [9] Teng C C, Ma C C M, Lu C H, et al. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5107-5111.
- [10] Yu Wei, Xie Huaqing, Bao Dan. Enhanced thermal conductivities of nanofluids containing graphene oxide nanosheets[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(5): 350-354.
- [11] Wang Baogang, Hao Jingcheng, Li Hongguang. Remarkable improvements in the stability and thermal conductivity of graphite/ethylene glycol nanofluids caused by a graphene oxide percolation structure[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(16): 5866-5869.
- [12] Gyoungja L, Kyu R C. Enhanced thermal conductivity of nanofluids containing graphene nanoplatelets prepared by ultrasound irradiations[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(4): 1506-1510.
- [13] Peng Xiaofei, Yu Xiaoli, Xia Lifeng, et al. Prediction of effective thermal conductivity of nanofluids [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2007, 58(2):299-303.
- [14] Yu Wei, Xie Huaqing, Chen Wei. Experimental investigation on thermal conductivity of nanofluids containing graphene oxide nanosheets[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(9): 298-301.
- [15] Jyothirmayee A S S, Ramaprabhu S. Surfactant free graphene nanosheets based nanofluids by in-situ reduction of alkaline graphite oxide suspensions[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(12): 124326-124327.

## Preparation and properties of graphene oxide and their thermal conductivity nanofluids

ZHANG Feilong<sup>1</sup>, WANG Li<sup>1</sup>, YU Shurong<sup>1</sup>, MAO Liping<sup>1</sup>, WANG Gang<sup>2</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Graphene oxide was successfully synthesized in the laboratory by the strong oxidation method using graphite as raw materials, and that was proved by XRD, TEM and IR. The tests show that graphene oxide is a hydrophilic material, and the contact angle of 31.6°. SEM show that the dispersion of graphene oxide in ethylene glycol is good. graphene oxide/ethylene glycol nanofluids was synthesized without chemical dispersants at room temperature, and it was determined that the optimum mass fraction of graphene oxide which dispersed in ethylene glycol was 0.1%. and stability time of nanofluids is up to half a month. The enhancement of thermal conductivity for graphene oxide nanofluids at 25 °C for a mass fraction of 0.1% are up to 27.2%, 54.2%, and 55.6%, when the base fluids are distilled water, ethylene glycol and propyl glycol, respectively.

**Key words:** graphene oxide; nanofluids; thermal conductivity; ethylene glycol