



## بررسی خواص نور گرمایی چندسازه آئروژل گرافن / نانو گل های $\text{Cu}_2\text{S}$ و کاربرد آن در شیرین سازی آب

منصور فرید\* و علیرضا مبارک مآب

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

**چکیده:** استفاده از اثر نور گرمایی راهی مناسب برای تولید بخار آب خورشیدی بدون استفاده از سوخت های فسیلی است. در این پژوهش، کامپوزیت آئروژل گرافن /نانوگل های  $\text{Cu}_2\text{S}$  تهیه و از آنها به منظور تبخیر سریع آب استفاده شد. نانو گل های  $\text{Cu}_2\text{S}$  به روش حلالی-حرارتی تهیه و با استفاده از آنالیزهای XRD و SEM مشخصه یابی شدند و سپس، مشخصات نوری این مواد با استفاده از آنالیزهای UV-Vis، PL و FTIR بررسی شدند. همچنین، آئروژل گرافن با استفاده از خشک کردن در فشار محیط تهیه شد. کامپوزیت این دو ماده به روش ریخته گری قطره ای تهیه شد. برای بررسی اثر نور گرمایی، این مواد تحت تابش نور مرئی با شدت  $2000 \text{ W/m}^2$  به مدت یک ساعت قرار گرفتند. تغییرات دمای غلظت های مختلف ۱۰، ۲۰ و  $30 \text{ g/l}$  از این مواد به طور جداگانه نسبت به آب خالص در حضور و عدم حضور نور مقایسه شدند و مشخص شد با افزایش غلظت نانوگل ها در آب، دما افزایش قابل توجهی داشته تا جایی که در غلظت  $30 \text{ g/l}$  دما از  $25$  درجه سانتی گراد به  $48.4$  درجه رسید. همچنین، میزان کاهش جرم آب در حضور این نانو مواد با غلظت  $30 \text{ g/l}$  به مقدار  $3.64 \text{ g/m}^2\text{k}$  رسید. سپس، از کامپوزیت آئروژل گرافن /نانوگل های  $\text{Cu}_2\text{S}$  به منظور بررسی همزمان اثر هر دو ماده در آب در غلظت های مختلف استفاده شد و مشاهده شد پس از گذشت ۶۰ دقیقه، کامپوزیت با غلظت  $30 \text{ g/l}$  باعث تغییر دمای آب تا حدود  $32$  درجه سانتی گراد شده است که  $8.6$  درجه بیشتر از  $\text{Cu}_2\text{S}$  تنها و  $4$  درجه بیشتر از آئروژل تنها است. میزان کاهش جرم آب با حضور این کامپوزیت و تحت تابش نور مرئی با شدت  $2000 \text{ W/m}^2$  به مقدار  $3.96 \text{ g/m}^2\text{k}$  رسید.

**واژگان کلیدی:** نور گرمایی، کامپوزیت آئروژل گرافن / نانوگل های  $\text{Cu}_2\text{S}$ ، تبخیر آب

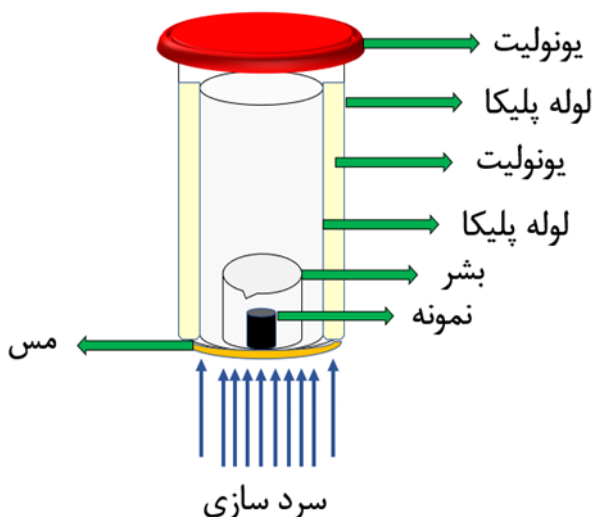
\*farbod\_m@scu.ac.ir

## ۱- مقدمه

یکی از بزرگترین معضلات دنیای امروز، مشکل کمبود منابع آب شیرین است. افزایش روزافزون جمعیت، نوید یک خشک‌سالی همه‌گیر را در آینده‌ای نه‌چندان دور به مردم می‌دهد؛ تا جایی که به گفته کارشناسان، جنگ آینده قدرت‌های دنیا بر سر منابع آب شیرین است (۱). روش‌های مختلفی برای تأمین آب شیرین به کار گرفته شده است از جمله استفاده از روش‌هایی همچون: اسمز معکوس (۲)، الکترودیالیز (۳)، نمک‌زدایی (۵) و فرایندهای انجماد و هیدرات گازی (۴، ۵). یکی از ساده‌ترین و البته کاربردی‌ترین روش‌ها برای شیرین‌سازی آب، استفاده از روش تبخیر و جمع‌آوری و میعان بخار آب و تولید آب شیرین است. اما با توجه به هزینه بالای استفاده از انرژی برای تبخیر آب و همچنین استفاده بی‌رویه از منابع انرژی تجدیدناپذیر، به‌کارگیری روش‌هایی مقرون به‌صرفه که در کنار افزایش سرعت تبخیر آب از منابع انرژی تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی بهره‌بردار می‌تواند راه‌کاری برای کاهش هزینه و صرفه‌جویی در مصرف انرژی باشد. یکی از این روش‌ها استفاده از فرایند نورگرمایی برای بهبود سرعت تبخیر آب است. انرژی خورشیدی یکی از انواع انرژی است که در کنار دسترسی ساده، نگرانی برای اتمام آن وجود ندارد. نور خورشید به صورت امواج الکترومغناطیسی شامل فوتون‌هایی با بسامدهای ارتعاش متفاوت است. این فوتون‌ها پس از برخورد با یک جسم، بسته به ویژگی‌های ذاتی آن جسم می‌توانند جذب، بازتاب، شکسته و یا پراکنده شوند. طبق نظریه کوانتومی، انرژی حمل شده توسط شار فوتون می‌تواند با الکترون‌های موجود در توده جسم جذب، و منجر به انواع فرایندهای تبدیل انرژی شود. اثر نورگرمایی نوع خاصی از فعال‌سازی نوری مبتنی بر تبدیل غیر تابشی انرژی الکترومغناطیسی جذب شده است که منجر به افزایش دمای جسم می‌شود (۶). مواد مختلفی مانند نانو ساختارهای فلزی، مواد پلیمری، مواد کربنی و مواد نیم‌رسانا دارای خاصیت نورگرمایی هستند (۶). در این پژوهش، از آئروژل گرافن (کربنی) و از نانوجل‌های نیم‌رسانای  $Cu_2S$  به‌عنوان مواد فوتوترمال استفاده شد.  $Cu_2S$  یک ماده فوتوترمال نیم‌رسانای نوع p با گاف نواری غیرمستقیم ۱٫۲۱ eV است که دارای نقص ساختاری

است که ممکن است باعث مهاجرت سطحی حامل‌ها شده و یک اثر تشدید پلاسمونی شبیه نانوذرات فلزات نجیب پلاسمونی را ایجاد کند (۷). این ماده با داشتن خواص نوری جالب و همچنین، ماهیت غیر سمی در کاربردهای مختلفی از جمله زیست پزشکی (۸)، سلول‌های خورشیدی (۹)، فوتوکاتالیستی (۱۰) و حسگرهای زیستی (۱۱) استفاده شده است. تاکنون روش‌های زیادی برای ساخت این ماده به‌کار برده شده و به‌صورت کنترل شده در ریخت‌های مختلف مانند نانوذرات (۱۲) نانولوله (۱۳) نانودیسک (۱۴) و نانوسیم (۱۵) ساخته شده است. از روش‌های ساخت این ماده می‌توان به روش‌های حلالی-گرمایی (۱۶)، آبی-گرمایی (۱۷) و رسوب الکتروکیمیایی (۹) اشاره کرد. در این پژوهش، نانوجل‌های  $Cu_2S$  به روش حلالی حرارتی سنتز شدند. از زمان کشف گرافن در سال ۲۰۰۴، این ماده به دلیل خواص الکتروکیمیایی، حرارتی و مکانیکی عالی آن مورد توجه قرار گرفته است. به‌منظور بهره‌مندی از این خواص باید روش‌های خاصی برای تبدیل مواد دو بعدی (گرافن) به مواد سه بعدی مانند آئروژل‌ها، هیدروژل‌ها و فیلم‌های ماکرو متخلخل استفاده شود. در میان این ساختارها، آئروژل بهترین ساختار برای بهره‌مندی از این خواص است. آئروژل گرافن رسانایی حرارتی بالاتری نسبت به موادی که با پراکندگی ورقه‌های گرافن تهیه شده‌اند دارد و همچنین، چگالی بسیار پایین از استحکام خوبی برخوردار است (۱۸). این ماده دارای ظرفیت جذب نور بسیار بالا (۹۹٪)، رسانش گرمایی کم ( $0.075 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) و دمای سطح بالا در زیر نور خورشید است. در نتیجه می‌توان از این ماده به‌منظور تبدیل گرمایی خورشیدی، تبخیر و در نهایت شیرین‌سازی آب استفاده کرد (۱۹). از روش‌های تولید آئروژل گرافن می‌توان به کاهش آبی-حرارتی (۲۰)، کاهش شیمیایی (۲۱)، روش‌های پیوند متقابل (که شامل اتصال هیدروژنی (۲۲)، پیوند فلزی چند ظرفیتی (۲۳) و بیوماکرو مولکول‌ها (۲۴) می‌شود) و روش قالب یخی (۲۵) اشاره کرد که این روش شامل رسوب بخار شیمیایی (۲۶) و خود سامانی مبتنی بر قالب یخی (۲۷) می‌باشد. در این پژوهش، از روش قالب یخی برای ساخت آئروژل گرافن استفاده شده است.

آب یونزدایی شده تهیه شده و به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط می‌شوند. در این مرحله به ازای هر ۱۰ ml محلول، ۸۰ mg آسکوربیک اسید به آن افزوده شده و به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. تشکیل هیدروژل گرافن بعد از این مرحله نیازمند حرارت‌دهی در دمای  $95^{\circ}\text{C}$  به مدت ۷ ساعت است که ماده‌ای منسجم و متخلخل است. با خشک کردن هیدروژل گرافن می‌توان به آئروژل گرافن دست یافت در این پژوهش از روش خشک کردن در فشار محیط برای تبدیل هیدروژل به آئروژل استفاده شد. در این روش، باید ابتدا هیدروژل به صورت یک سوبیه ایخ بزند. طی این فرایند حفره‌های بزرگی درون هیدروژل ایجاد می‌شود که با خشک کردن آب درون آن، هیدروژل چروکیده نمی‌شود (۲۸). برای این کار از ظرفی با طرح‌واره شکل ۱ استفاده شد. در این ظرف تمام سوبیه‌ها عایق حرارتی است و فقط پایین آن فلزی است که سردسازی نمونه از طریق آن صورت می‌گیرد. نمونه به دستگاه منتقل می‌شود و به مدت ۴۸ ساعت در دمای  $22^{\circ}\text{C}$  درون فریزر قرار می‌گیرد. پس از طی این مدت زمان، نمونه را از فریزر خارج کرده و پس از هم‌دما شدن با محیط به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک می‌شود و آئروژل گرافن با چگالی  $16 \text{ kg/m}^3$  حاصل شد.



شکل ۱: طرح‌واره عمل سردسازی هیدروژل گرافن در ظرف مخصوص.

## ۲- مواد و روش‌ها:

### ۲-۱- مواد

برای تهیه سولفید مس از  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  با درصد خلوص ۹۹٫۸٪، و تیوره با درصد خلوص ۱۰۰٪، (مرک آلمان)، اتانول ۹۹٫۷٪، و آب یونزدایی شده استفاده شد. برای تهیه آئروژل گرافن از گرافیت، سولفوریک اسید با درصد خلوص ۹۸٪ (مرک آلمان)، سدیم نیترات با درصد خلوص ۹۹٪ و پتاسیم پرمگنات با درصد خلوص ۹۹٫۳٪ (سامچون کره جنوبی)، هیدروژن پر اکساید با درصد خلوص ۳۵٪، هیدروکلریک اسید با درصد خلوص ۳۷٪، آسکوربیک اسید با درصد خلوص ۹۹٪ (کلمب بلژیک) و آب یونزدایی شده استفاده شد.

### ۲-۲- تهیه نانوگل‌های $\text{Cu}_2\text{S}$ :

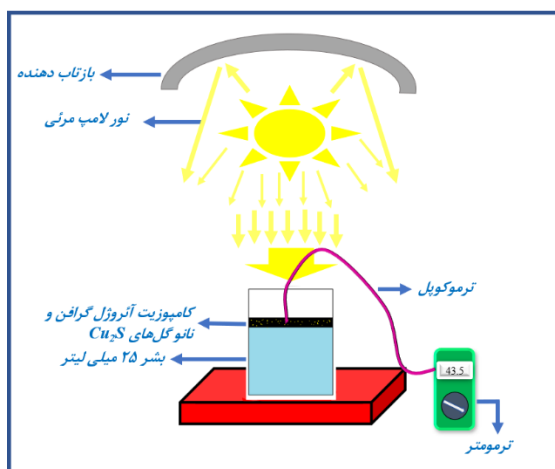
نانو گل‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$  در یک فرایند حلالی-گرمایی تولید می‌شوند. برای این کار  $1/5$  گرم  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و  $1/2$  گرم تیوره، توزین و به دو ظرف مجزا منتقل و  $120$  میلی لیتر اتانول خالص به هر یک از آنها اضافه می‌شود و به مدت یک ساعت روی استیر قرار می‌گیرند. سپس محلول حاوی  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  را به آرامی به محلول تیوره اضافه کرده تا یک رسوب سبز و زرد بدست آید و به مدت نیم ساعت دیگر روی استیر هم زده می‌شوند تا محلول، سفید رنگ و همگن شود. محلول را به اتوکلاو  $150$  میلی لیتر منتقل کرده و تحت دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت حرارت می‌دهیم. ژس از سرد شدن و رسیدن به دمای اتاق شاهد یک رسوب تیره خواهیم بود. رسوب را به وسیله آب یونزدایی شده و اتانول چندین بار شست‌وشو داده و با استفاده از سانتریفیوژ با دور  $4000 \text{ rpm}$  جداسازی و تحت خلأ و دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک شد.

### ۲-۳- تهیه آئروژل گرافن:

ساخت آئروژل گرافن منوط به تولید هیدروژل گرافن و سپس خشک کردن آن به روش‌های مختلف است. برای تشکیل هیدروژل گرافن، محلول اکسید گرافن با غلظت  $4 \text{ mg/ml}$  در

<sup>1</sup> Freeze-casting

برای بررسی اثر نورگرمایی آئروژل گرافن، ابعاد این ماده باید متناسب با بشر مورد استفاده باشد، از این رو علاوه بر تلاش برای ساخت این ماده با چگالی پایین ( $16 \text{ kg/m}^2$ ) ابعاد آن به گونه‌ای تنظیم شد که به اطراف بشر ۲۵ میلی لیتر مماس باشد تا از انتقال حرارت توسط دیواره بشر جلوگیری شود. ماده تحت نور مرئی قرار گرفت و بشر از جداره‌ها و کف کاملاً عایق و دمای نمونه هر ۵ دقیقه اندازه‌گیری شد. نور فرودی با شدت  $2000 \text{ W/m}^2$  به نمونه تابیده شد و افزایش دمای آب نسبت به آب خالص در مدت زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲: نمایی از اندازه‌گیری فوتوترمال نانو گل‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

### ۳- نتایج و بحث

مشخصه‌یابی و ویژگی‌های نانوذرات  $\text{Cu}_2\text{S}$  قبلاً در مجله نانومقیاس منتشر شده است (۲۹). شکل ۳، الگوی پراش پرتو X، SEMFE، نمونه‌ها، طیف جذب UV-vis و طیف رامان نمونه  $\text{Cu}_2\text{S}$  را نشان می‌دهد. نتایج این مطالعات نشان داد ۸۷ درصد فاز مکعبی و ۱۳ درصد فاز دوم  $\text{Cu}_2\text{S}$  تشکیل شده و اندازه ریزبلورک‌ها ۲۹ نانومتر محاسبه شد. همچنین، ضخامت برگه‌های این نانوگل‌ها ۵۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. با استفاده از اطلاعات طیف UV، گاف نوری ۱٫۸۵ الکترون ولت محاسبه شد. همچنین، طیف FTIR این نمونه‌ها مطابق مقالات منتشر شده است (۲۹).

### ۲-۴- ساخت کامپوزیت آئروژل گرافن / نانو گل‌های $\text{Cu}_2\text{S}$

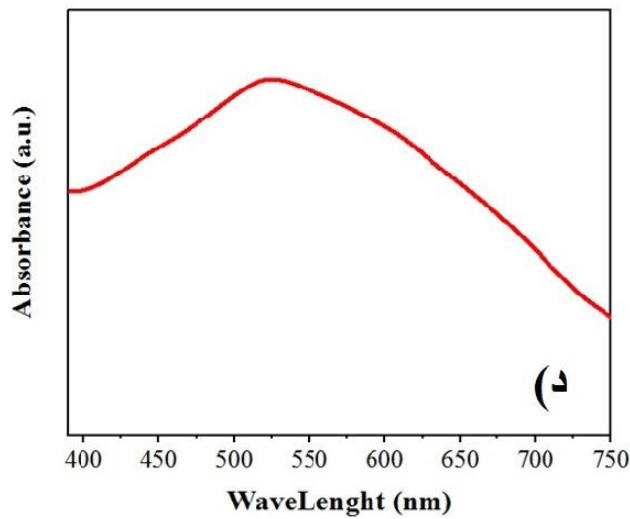
پس از ساخت آئروژل گرافن و همچنین تهیه نانو گل‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$ ، به منظور ساخت کامپوزیت و استفاده از آن برای آزمایش فرایند نورگرمایی، غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ گرم بر لیتر از نانوگل‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$  تهیه شد. برای ساخت کامپوزیت هر یک از غلظت‌ها، به آرامی روی آئروژل چکانده می‌شد و سپس، آئروژل درون آن با دمای  $60^\circ \text{C}$  قرار می‌گرفت تا خشک شود و این عمل تا اتمام محلول با غلظت مشخص و انتقال آن بر آئروژل ادامه داشت.

### ۲-۵- مشخصه‌یابی نمونه‌ها:

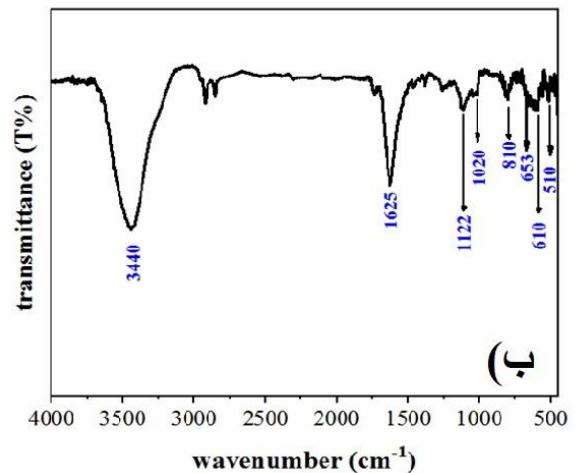
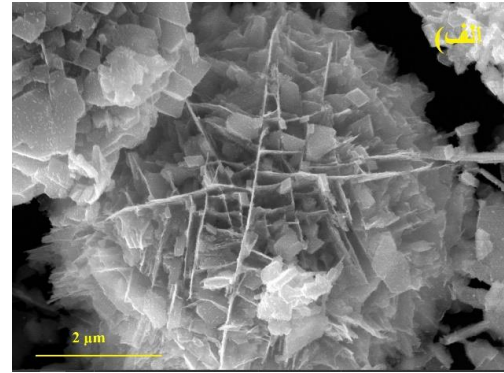
برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس فیلیپس (AW-XDM300) با آند مسی ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) استفاده شد. طیف جذب UV-Visible نمونه‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$  با طیف‌سنجی UV-Vis (Photonix Ar (P.P CO.Ltd)) گرفته شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی Leo 1455 VP (SEM) برای شناسایی و ریزساختار نمونه‌ها استفاده شد، در این پژوهش از دستگاه FTIR مدل Nicolet is 10 استفاده شد. همچنین برای اندازه‌گیری‌های نورگرمایی در نور مرئی از یک راکتور خانگی با لامپ متال هالید ۴۰۰ وات استفاده شد. موقعیت نمونه آب به نحوی بود که توان لامپ در سطح آب  $2000 \text{ W/m}^2$  بود.

### ۲-۶- اندازه‌گیری ویژگی نورگرمایی

برای بررسی نانوگل‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$ ، ابتدا میزان تبخیر ۲۵ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده خالص تحت آزمایش قرار می‌گیرد و پس از آن برای مقایسه و تاثیر نانو مواد در بهبود سرعت تبخیر آب، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف (۱۰، ۲۰ و ۳۰ g/l) تهیه شد. ۲۵ میلی لیتر از آن را درون بشر ۲۵ ml ریخته، تحت تابش نور مرئی  $2000 \text{ W/m}^2$  به مدت یک ساعت قرار می‌دهیم و هر ۵ دقیقه به وسیله ترموکوپل دمای آن اندازه‌گیری می‌شود. شکل ۲ نمایی از انجام فرایند را نشان می‌دهد.

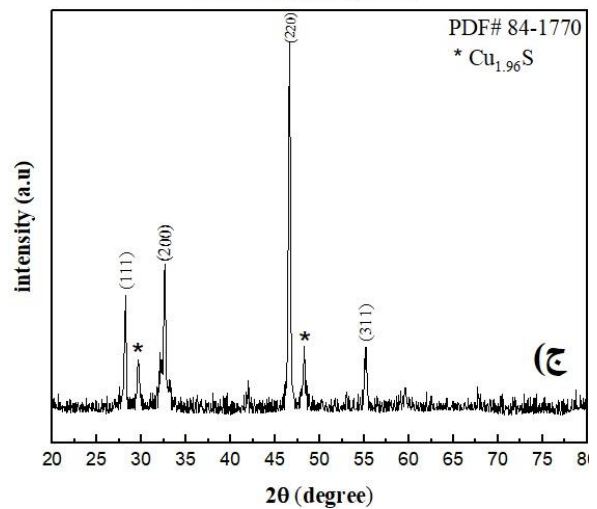


شکل ۳: الگوی پراش پرتو x ، FESEM ، UV-Vis ، FTIR نمونه‌های  $Cu_2S$ .



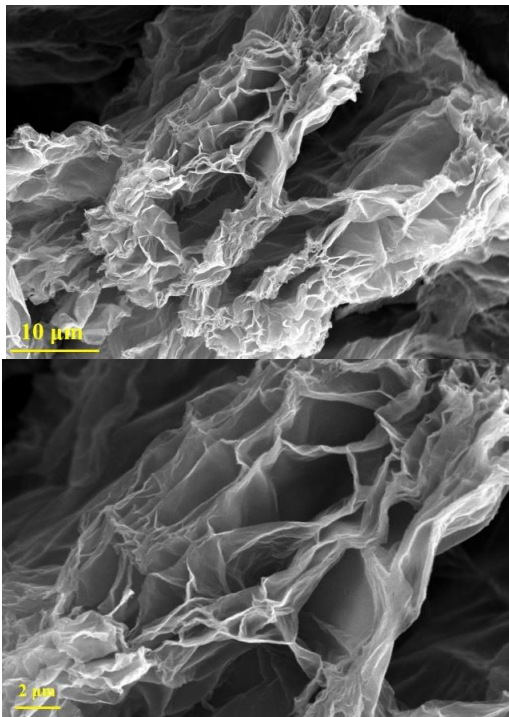
### ۳-۱- آنالیز PL

شکل ۴، طیف فوتولومینسانس دمای اتاق  $Cu_2S$  با استفاده از طول موج تحریک کننده  $300\text{ nm}$  را نشان می‌دهد. دو قله در طیف فوتولومینسانس نمونه مشاهده می‌شود. قله  $417\text{ nm}$  (که مربوط به نشر رنگ بنفش<sup>۱</sup> است) بیانگر گاف نواری حدود  $3\text{ eV}$  است. طول موج حدود  $497\text{ nm}$  که مربوط به نشر رنگ سبز و دارای انرژی  $2.49\text{ eV}$  است، ناشی از بازترکیب تابشی بین نوار رسانش و سطوح پذیرنده است که به جاهای خالی مس در اطراف لبه نوار ظرفیت نسبت داده می‌شود ( $30$ ).



<sup>1</sup> violet

با توجه به روند ساخت آئروژل گرافن، از شکل ۶ مشاهده می‌شود از به هم چسبیدن صفحات متورق شده گرافن، دیواره‌های آئروژل گرافن تشکیل شده‌اند. همچنین تخلخل به وجود آمده در ساختار آئروژل گرافن کامل مشهود است. چگالی نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش،  $16 \text{ kg/m}^3$  اندازه‌گیری شد. همچنین، اندازه متوسط حفره‌های نوعی با استفاده از نرم افزار Digimizer،  $0.8 \pm 0.34$  میکرومتر اندازه‌گیری شده است.



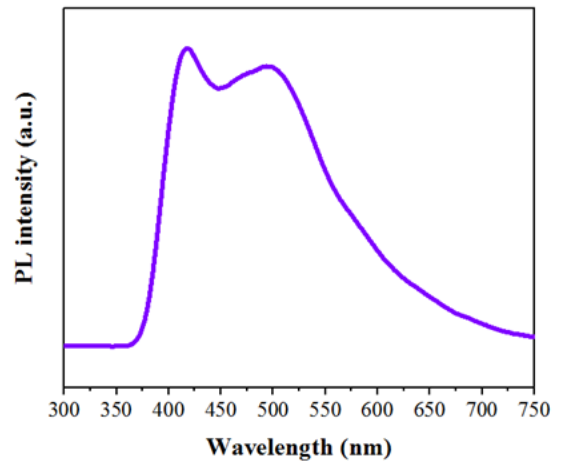
شکل ۶: تصاویر SEM آئروژل گرافن.

### ۳-۳- بررسی خواص کامپوزیت نانو گل‌های

#### Cu<sub>2</sub>S/آئروژل گرافن

#### XRD - ۱-۳-۳

شکل ۷، پراش پرتوی ایکس سه نمونه کامپوزیت آئروژل گرافن/ نانو گل‌های Cu<sub>2</sub>S، آئروژل گرافن خالص و نانو گل‌های Cu<sub>2</sub>S ساخته شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. قله‌های ظاهر شده در الگوی پراش GA@Cu<sub>2</sub>S مربوط به صفحات Cu<sub>2</sub>S و فاز دوم آن (Cu<sub>1.96</sub>S) است، که با کارت استاندارد نشان داده شده در شکل ۳ همخوانی دارد. در این الگو مشاهده می‌شود که پهن‌شدگی قله‌ها نسبت به حالت خالص بیشتر شده، اما تغییری در موقعیت زاویه‌ای آن‌ها ایجاد نشده است.

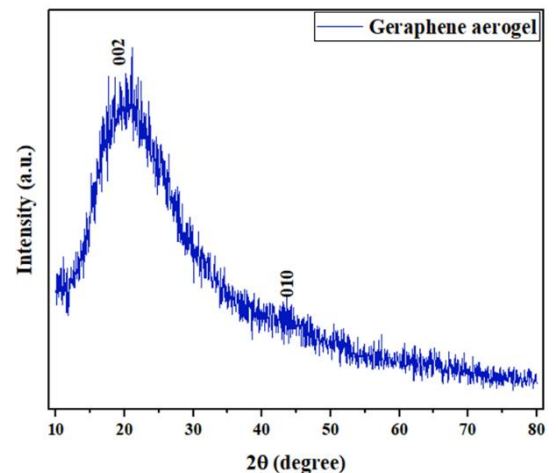


شکل ۴: طیف فوتولومینسانس نانو گل‌های Cu<sub>2</sub>S در دمای اتاق.

### ۳-۲- مشخصه‌یابی آئروژل گرافن

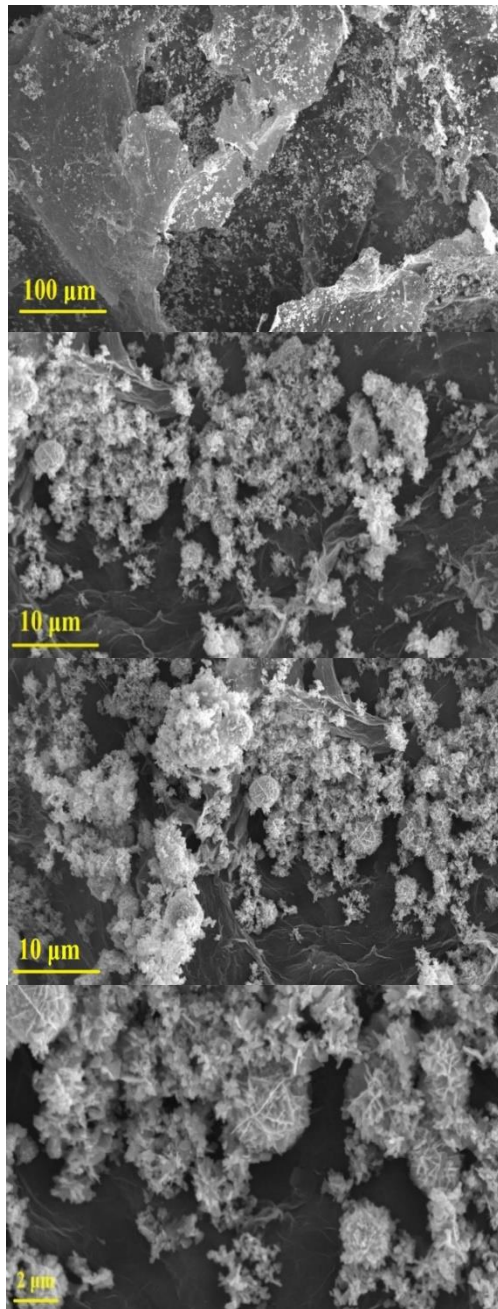
#### ۳-۲-۱- الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)

شکل ۵، الگوی پراش پرتوی ایکس آئروژل گرافن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود وجود یک قله پهن شبه بی‌شکل در زاویه تقریبی  $2\theta$  در  $22^\circ$  و قله کوتاه‌تر در حدود زاویه  $42^\circ$  مشخصه ساختار گرافیتی است و نشان دهنده وجود صفحات گرافیتی نانومتری در ساختار آئروژل گرافن است. این شکل نشان می‌دهد با تبدیل گرافیت به آئروژل گرافن، این ماده از ساختار بلوری خارج شده و ساختاری شبه بی‌شکل را تشکیل داده است.



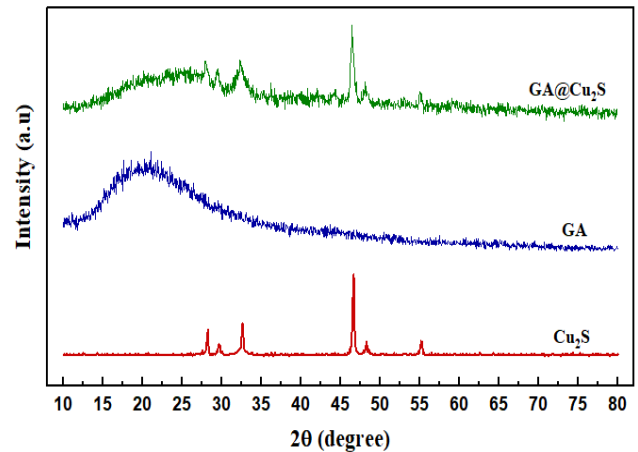
شکل ۵: الگوی پراش پرتوی ایکس آئروژل گرافن.

### ۳-۲-۲- آنالیز SEM



شکل ۸: تصاویر مختلف SEM کامپوزیت آثروژل گرافن / نانو گل های Cu<sub>2</sub>S.

برآمدگی پهن ایجاد شده در این الگو مربوط به آثروژل گرافن است که پس از ساخت کامپوزیت با مقداری جابه جایی ظاهر شده است.



شکل ۷: پراش پرتوی ایکس سه نمونه کامپوزیت آثروژل گرافن / نانو گل های Cu<sub>2</sub>S، آثروژل گرافن خالص و نانو گل های Cu<sub>2</sub>S.

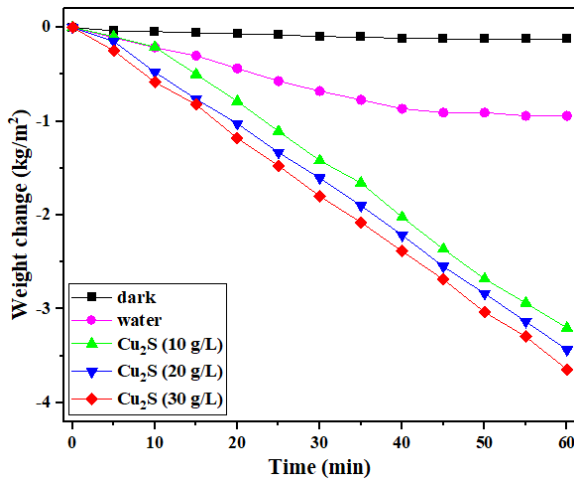
### SEM - ۲-۳-۳

شکل ۸، تصاویر SEM کامپوزیت آثروژل گرافن / نانو گل های Cu<sub>2</sub>S را در ۴ مقیاس مختلف نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود آثروژل گرافن به عنوان یک زیر لایه برای نانو گل های Cu<sub>2</sub>S عمل می کند و بر روی آن لایه ای از نانو گل ها قرار گرفته است. تخلخل در ساختار آثروژل گرافن به شکلی است که نور نمی تواند از آن عبور کند. لذا هنگام تابش نور، تنها به سطح خارجی آثروژل تابیده و بیشترین بازده نور گرمایی مربوط به جذب سطحی آثروژل گرافن است. به همین منظور نانو گل ها درون آثروژل قرار نگرفته و پس از پایان فرایند ساخت آثروژل گرافن به آن اضافه شده اند تا تنها روی سطح خارجی آن قرار گیرند. تصاویر SEM در مقیاس های مختلف حاکی از تشکیل ریخت مناسب از کامپوزیت مورد نظر و انتشار مناسب نانو گل ها روی سطوح آثروژل گرافن است.

### ۳-۴- اندازہ گیری خواص نور گرمایی:

۳-۴-۱- بررسی نمودار دما بر حسب زمان نانو گل های Cu<sub>2</sub>S:

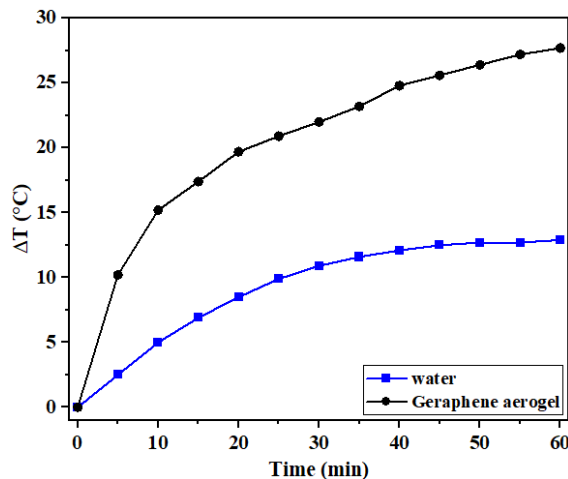
شکل ۹، نمودار منحنی افزایش دما بر حسب زمان برای آب و ۳ غلظت متفاوت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ g/l نانو گل های Cu<sub>2</sub>S را تحت تابش با شدت ۲۰۰۰ W/m<sup>2</sup> نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود، افزایش غلظت نانو گل ها در آب خالص



شکل ۱۰: نمودار تغییرات جرم بر حسب زمان نانو گل‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

### ۳-۴-۳- بررسی نمودار تغییرات دمای آب بر حسب زمان آنروژل گرافن:

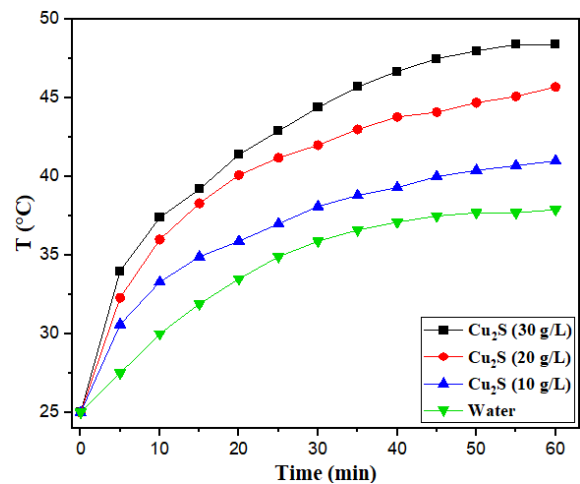
منحنی افزایش تغییرات دمای آب در حضور آنروژل گرافن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. تغییرات دمای آب در حضور آنروژل گرافن به صورت قابل ملاحظه‌ای مشهود است و میزان این تغییرات به حدود  $28^\circ\text{C}$  رسیده است. همچنین شیب افزایش دما نسبت به آب به طور چشم‌گیری بیشتر شده که افزایش سرعت تغییر دمای آب را نشان می‌دهد. این تغییرات نشان‌دهنده تأثیر به‌سزای آنروژل گرافن در ایجاد اثر نورگرمایی است.



شکل ۱۱: نمودار تغییرات دما بر حسب زمان آنروژل گرافن.

### ۳-۴-۴- نمودار تغییرات جرم آب بر حسب زمان در اثر تبخیر با آنروژل گرافن:

موجب افزایش دمای محلول شده و همچنین شیب نمودار که مشخص کننده سرعت افزایش دماست نیز با افزایش غلظت، بیشتر شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانو گل‌ها در آب، دما افزایش قابل توجهی داشته تا جایی که در غلظت  $30 \text{ g/l}$ ، دما از  $25$  درجه سانتی‌گراد به  $48.4$  درجه رسیده است.

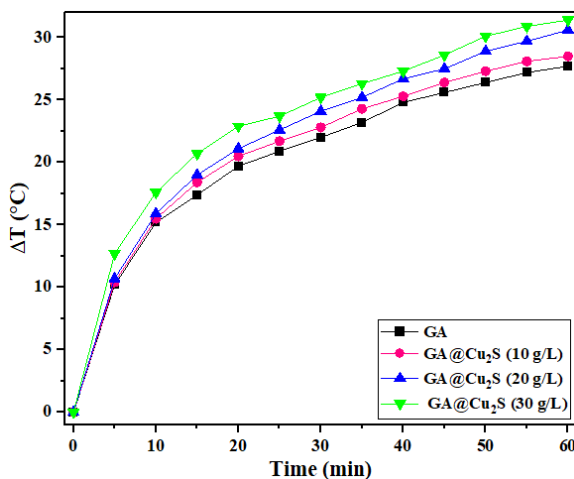


شکل ۹: نمودار افزایش دما بر حسب زمان نانو گل‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

### ۳-۴-۲- بررسی نمودار تغییرات جرم آب بر حسب زمان نانو گل‌های $\text{Cu}_2\text{S}$ :

برای بررسی میزان تبخیر آب در حضور نانو گل‌های  $\text{Cu}_2\text{S}$ ، محلول تحت تابش نور قرار گرفت تا میزان تأثیر نور بر کاهش جرم آب در غلظت‌های مختلف نسبت به آب خالص بررسی شود. همچنین، برای مقایسه بهتر، در دمای اتاق ( $25^\circ\text{C}$ ) آزمایش تاریکی انجام شد و کاهش جرم آب بدون حضور نور بررسی شد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، کاهش جرم آب خالص در آزمایش تاریکی بسیار ناچیز و در حدود  $0.125 \text{ kg/m}^2$  در مدت زمان ۱ ساعت است اما در حضور نور این میزان به  $0.943 \text{ kg/m}^2$  رسیده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانو گل‌ها درون آب، به طور چشم‌گیری تبخیر آب صورت گرفته و در بالاترین غلظت مورد استفاده، میزان کاهش جرم به  $3.64 \text{ kg/m}^2$  می‌رسد و نشان‌دهنده اثر نورگرمایی ایجاد شده با این نانوگل‌ها در آب و افزایش سرعت تبخیر و تولید بخار آب است.

گرافن موجب افزایش سرعت و میزان تغییرات دما در آب شده است تا جایی که پس از گذشت ۶۰ دقیقه، کامپوزیت با غلظت ۳۰ g/L باعث تغییر دمای آب تا حدود ۳۲ °C شده است که ۸/۶ درجه بیشتر از Cu<sub>2</sub>S تنها و ۴ درجه بیشتر از آئروژل تنها می‌باشد. به‌طور کاملاً مشخص استفاده از نانو گل‌ها بر روی سطح آئروژل، افزایش روند تغییرات دمایی آب را نسبت به آئروژل گرافن خالص به دنبال دارد و انتظار می‌رود این امر باعث افزایش تبخیر آب شود. این نمودار نشان می‌دهد با افزودن نانوجل‌ها به آئروژل گرافن می‌توان اثر نور گرمایی ایجاد شده با این ماده را بهبود بخشید.



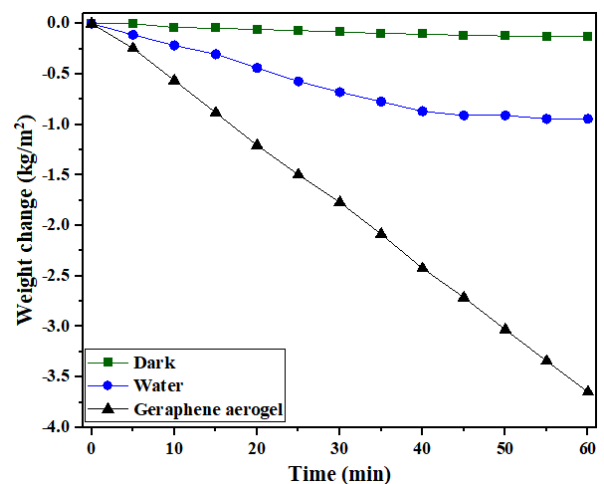
شکل ۱۲: نمودار تغییرات دمای آب بر حسب زمان برای کامپوزیت آئروژل گرافن/نانوجل‌های Cu<sub>2</sub>S.

### ۳-۴-۶- بررسی نمودار تغییرات جرم آب بر حسب

#### زمان کامپوزیت آئروژل گرافن/نانوجل‌های Cu<sub>2</sub>S

برای مشخص کردن میزان تبخیر آب توسط کامپوزیت آئروژل گرافن/نانوجل‌های Cu<sub>2</sub>S، این ماده درون ۲۵ ml آب قرار داده شد و تحت تابش نوری با شدت ۲۰۰۰ W/m<sup>2</sup> به مدت ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و هر ۵ دقیقه جرم آن اندازه‌گیری شد. در این آزمایش ۳ غلظت مختلف ۱۰، ۲۰ و ۳۰ g/L نانوجل‌های Cu<sub>2</sub>S بر آئروژل گرافن به روش قطره نشانی لایه-نشانی شد مورد بررسی قرار گرفت که بیشترین بازدهی تبدیل نور به گرما و بخار آب متناسب با بیشترین غلظت استفاده شده در کامپوزیت است. برای مقایسه بهتر، کاهش جرم این

در این قسمت نیز برای بررسی میزان آب تبخیر شده در حضور آئروژل گرافن، هر ۵ دقیقه، جرم نمونه اندازه‌گیری و نمودار تغییر جرم در شکل ۱۱ ترسیم شد. همچنین برای مقایسه بهتر، در دمای اتاق (۲۵ °C) آزمایش تاریکی انجام شد و کاهش جرم آب بدون حضور نور بررسی شد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، کاهش جرم آب خالص در آزمایش تاریکی بسیار ناچیز و در حدود ۰/۱۲۵ kg/m<sup>2</sup> در مدت زمان ۱ ساعت است اما در حضور نور این میزان به ۰/۹۴۳ kg/m<sup>2</sup> رسیده است. مشاهده می‌شود افزایش دمای بیشتر آب در حضور آئروژل گرافن موجب ایجاد تبخیر بسیار بیشتری نسبت به حالت آب خالص و آب بدون حضور نور شده و اثر نور گرمایی در این ماده باعث تبخیر مقدار قابل توجهی از آب شده است. میزان کاهش جرم آب زمانی که آئروژل گرافن به آن وارد شده حدود ۳/۶۴ kg/m<sup>2</sup> است که تقریباً ۴ برابر آب خالص در حضور نور با همین شدت است.



شکل ۱۱: نمودار تغییرات جرم آب بر حسب زمان در اثر تبخیر توسط آئروژل گرافن.

### ۳-۴-۵- بررسی نمودار تغییرات دمای آب بر حسب

#### زمان با حضور کامپوزیت آئروژل گرافن/نانوجل‌های

Cu<sub>2</sub>S:

شکل ۱۲، افزایش دمای آب در حضور آئروژل گرافن تزئین شده با نانوجل‌های Cu<sub>2</sub>S را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت نانوجل‌های Cu<sub>2</sub>S بر روی آئروژل

با توجه به این نکته که مهمترین بخش استفاده از اثر نور گرمایی با نمونه‌های ساخته شده، محاسبه بازده تبدیل آب به بخار آب است، این مهم طبق رابطه ۲-۲ محاسبه شد و نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: نتایج محاسبه بازده تبدیل آب به بخار آب برای نمونه‌های ساخته شده.

نمونه	نرخ تبخیر (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	بازده تبدیل آب به بخار (%)
Cu <sub>2</sub> S 10 g/L	۲,۷۲	۸۴
Cu <sub>2</sub> S 20 g/L	۲,۷۷	۸۶
Cu <sub>2</sub> S 30 g/L	۲,۹۱	۹۰
GA	۲,۹۲	۹۰,۷
GA@Cu <sub>2</sub> S 10 g/L	۲,۹۶	۹۱,۸
GA@Cu <sub>2</sub> S 20 g/L	۳,۰۵	۹۴
GA@Cu <sub>2</sub> S 30 g/L	۳,۱۲	۹۷

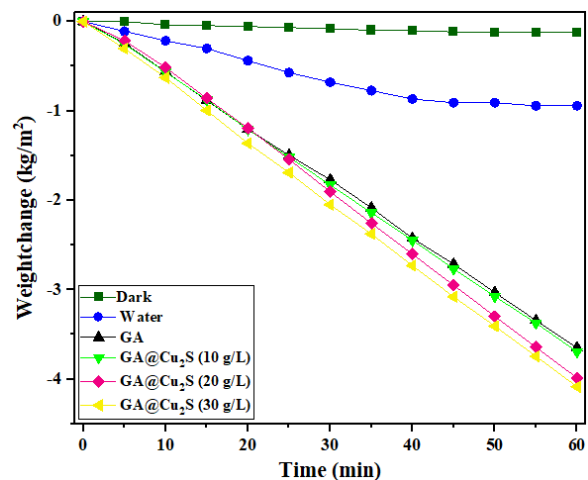
جدول ۲: چند مورد از تغییرات جرم در مقایسه با کار این پژوهش.

تبخیرکننده	شدت نور تابشی (kW/m <sup>2</sup> )	تغییرات جرم (kg/m <sup>2</sup> )	رفرنس
Plasmonic TiO <sub>2</sub>	۱	۱,۵	(۳۳)
Cu <sub>2</sub> O/Cu <sub>2</sub> O/CF	۱	۱,۴۶	(۳۱)
Ag/CuO-GO	۱	۲,۴۹	(۳۲)
GA/Cu <sub>2</sub> S	۲	۳,۹۶	کار حاضر

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، آئروژل گرافن با استفاده از روش خشک کردن در فشار محیط و بدون نیاز به استفاده از سامانه‌های خلأسازی تهیه شد. همچنین، نانوگل‌های Cu<sub>2</sub>S با استفاده از روش آبی حرارتی تهیه و با استفاده از آنالیزهای XRD و SEM مشخصه‌یابی شدند و سپس، مشخصات نوری این مواد با استفاده از آنالیزهای UV-Vis، PL و FTIR بررسی شدند. به منظور بررسی اثر نور گرمایی و تولید بخار خورشیدی، ابتدا غلظت‌های مختلف از نانوگل‌های Cu<sub>2</sub>S به تنهایی مورد آزمایش قرار گرفتند و هر یک از این مواد به‌طور جداگانه تحت تابش نور مرئی با شدت ۲۰۰۰ W/m<sup>2</sup> به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفتند و میزان افزایش دما برای آنها اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از روش قطره نشانی، نانوگل‌های Cu<sub>2</sub>S روی آئروژل

کامپوزیت در آب با حالت آب خالص در حضور و عدم حضور نور مورد بررسی قرار گرفت و در شکل نشان داده شده است. در این شکل به‌طور واضح مشخص است که آئروژل گرافن در حضور نانو گل‌های Cu<sub>2</sub>S اثر نور گرمایی بهتری از خود نشان داده و موجب تبخیر مقدار بیشتری آب شده است.



شکل: نمودار تغییرات جرم آب بر حسب زمان برای کامپوزیت آئروژل گرافن/ نانو گل‌های Cu<sub>2</sub>S در سه غلظت مختلف.

#### ۳-۷- بازده تبدیل بخار خورشیدی

مهم‌ترین بخش اثر نور گرمایی، کارایی و دستیابی به نتایج قابل قبول برای این اثر است. یکی از این نتایج، بازده تبخیر آب است. به تعبیر بهتر کاهش میزان انرژی مصرف شده برای شیرین‌سازی آب و همچنین تولید بخار آب، موجب افزایش کارایی و بهبود روند حل مشکل کم آبی خواهد شد. برای محاسبه بازده تبدیل آب به بخار (تبخیر آب به‌منظور شیرین‌سازی و استفاده از بخار تولید شده) از روابط زیر استفاده می‌شود:

$$\eta = \frac{v h_{lv}}{E_{in}} \quad (2-2)$$

$$v = \frac{dm}{S dt} \quad (3-2)$$

در این رابطه  $\eta$  بازده تبدیل آب به بخار آب،  $v$  (kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) سرعت تبخیر،  $h_{lv}$  (۲۲۳۴ J g<sup>-1</sup>) گرمای نهان تبخیر،  $S$  مساحت سطح تحت تابش و  $E_{in}$  (kJ m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) شدت انرژی نور تابشی است (۳۱، ۳۲).

Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>). Journal of Molecular Liquids. 2016;223:1021-31.

6. Wu X, Chen GY, Owens G, Chu D, Xu H. Photothermal materials: A key platform enabling highly efficient water evaporation driven by solar energy. Materials Today Energy. 2019;12:277-96.

7. Sun Y, Gao J, Liu Y, Kang H, Xie M, Wu F, et al. Copper sulfide-macroporous polyacrylamide hydrogel for solar steam generation. Chemical Engineering Science. 2019;207:516-26.

8. Roy P, Srivastava SK. Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications. CrystEngComm. 2015;17(41):7801-15.

9. Wang J, Rahman MM, Ge C, Lee J-J. Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>S nanoparticles on fluorine-doped tin oxide for efficient counter electrode of quantum-dot-sensitized solar cells. Journal of industrial and engineering chemistry. 2018;62:185-91.

10. Sithole RK, Machogo LF, Moloto MJ, Gqoba SS, Mubiayi KP, Van Wyk J, et al. One-step synthesis of Cu<sub>3</sub>N, Cu<sub>2</sub>S and Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> and photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020;397:112577.

11. Fu Y, Jin W. Facile synthesis of core-shell CuS-Cu<sub>2</sub>S based nanocomposite for the high-performance glucose detection. Materials Science and Engineering: C. 2019;105:110120.

12. Leal-Perez J, Flores-Valenzuela J, Vargas-Ortíz R, Alvarado-Beltrán C, Hurtado-Macias A, Almaral-Sánchez J. Synthesis of Cu<sub>2</sub>S Ultrasmall Nanoparticles in Zeolite 4A Nanoreactor. Journal of Cluster Science. 2023;34(3):1563-8.

13. Wei Y, He W, Sun P, Yin J, Deng X, Xu X. Synthesis of hollow Cu/Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>2</sub>S nanotubes for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. Applied Surface Science. 2019;476:966-71.

14. Jana B, Varghese D, Narayan A, Pandey A. Growth of Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> Islands on Cu<sub>2</sub>S Nanodisks. The Journal of Physical Chemistry C. 2023;127(18):8873-9.

15. Chen C-Y, Jiang J-R, Chuang W-S, Liu M-S, Lee S-W. Development of Crystalline Cu<sub>2</sub>S Nanowires via a Direct Synthesis Process and Its Potential Applications. Nanomaterials. 2020;10(2):399.

گرافن نشانده شدند و اثر هر دو ماده به صورت همزمان مورد بررسی قرار گرفت. افزودن کامپوزیت نانوگل‌های Cu<sub>2</sub>S / آتروژل گرافن به آب، موجب ایجاد اثر نور گرمایی خوبی شد و باعث بهبود سرعت تبخیر آب در نور مرئی شد به گونه‌ای که پس از گذشت ۶۰ دقیقه، کامپوزیت GA@Cu<sub>2</sub>S (30 g/L) باعث تغییر دمای آب تا حدود ۳۲ °C شد که ۸/۶ درجه بیشتر از Cu<sub>2</sub>S تنها در این غلظت و ۴ درجه بیشتر از آتروژل تنها می‌باشد. همچنین، میزان کاهش جرم آب در حضور این کامپوزیت به مقدار ۳/۹۶ g/m<sup>2</sup>k رسید. از این دستاورد می‌توان در راستای تولید بخار با استفاده حداقلی از منابع تجدیدپذیر بهره برد و همچنین، می‌توان با استفاده از تبخیر آب و جمع‌آوری بخار تولید شده در شیرین‌سازی آب استفاده و از صرف هزینه‌های هنگفت جلوگیری کرد. یکی از محدودیت‌های این پژوهش این بود که آزمایش‌های کاهش جرم و افزایش دما به صورت همزمان انجام نشد که به دلیل محدودیت در سامانه طراحی شده اتفاق افتاد. همچنین، از این نتیجه می‌توان در شیرین‌سازی آب استفاده کرد اما محدودیت دستگاهی امکان جمع‌آوری بخار تولید شده توسط انرژی خورشیدی و اثر نور گرمایی استفاده شده را نداد.

## مراجع

1. Mancosu N, Snyder RL, Kyriakakis G, Spano D. Water scarcity and future challenges for food production. Water. 2015;7(3):975-92.
2. Yang Z, Zhou Y, Feng Z, Rui X, Zhang T, Zhang Z. A review on reverse osmosis and nanofiltration membranes for water purification. Polymers. 2019;11(8):1252.
3. Deng D, Aouad W, Braff WA, Schlumpberger S, Suss ME, Bazant MZ. Water purification by shock electro dialysis: Deionization, filtration, separation, and disinfection. Desalination. 2015;357:77-83.
4. Al-Karaghoul A, Kazmerski LL. Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013;24:343-56.
5. Karamoddin M, Varaminian F. Water purification by freezing and gas hydrate processes, and removal of dissolved minerals (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>,

their electrochemical energy-related applications. *Science Bulletin*. 2016;61(6):443-50.

27. Chenot Cc, Robiette RI, Collin S. First evidence of the cysteine and glutathione conjugates of 3-sulfanylpentan-1-ol in hop (*Humulus lupulus* L.). *Journal of agricultural and food chemistry*. 2019;67(14):4002-10.

28. Farbod, M., Madadi Jaberi, M., Zargar Shoushtari, M., Shojaeenezhad, S. S. Fabrication of Graphene Aerogel by Freeze Casting under Ambient Pressure and Investigation of Its Properties. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 2022; 40(4): 205-213.

29. Farbod M, Mobarakmoab A, Sharif L Matroodi F. Fabrication of Cu<sub>2</sub>S nanoflowers and investigation of its optical and photothermal properties in both visible and infrared regions. *Nano meghyas* 2023;10(2):28-35

30. Hemathangam S, Thanapathy G, Muthukumaran S. Tuning of band gap and photoluminescence properties of Zn doped Cu<sub>2</sub>S thin films by CBD method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016;27(2):2042-8.

31. Ying L, Zhu H, Li H, Zhu Z, Sun S, Wang X, et al. Heterostructure design of Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>2</sub>S core/shell nanowires for solar-driven photothermal water vaporization towards desalination. *Sustainable Energy & Fuels*. 2020;4(12):6023-9.

32. Kospa DA, Ahmed AI, Samra SE, Ibrahim AA. High efficiency solar desalination and dye retention of plasmonic/reduced graphene oxide based copper oxide nanocomposites. *RSC advances*. 2021;11(25):15184-94.

33. Wu D, Zhao C, Xu Y, Zhang X, Yang L, Zhang Y, et al. Modulating solar energy harvesting on TiO<sub>2</sub> nanochannel membranes by plasmonic nanoparticle assembly for desalination of contaminated seawater. *ACS Applied Nano Materials*. 2020;3(11):10895-904.

16. Gorai S, Ganguli D, Chaudhuri S. Synthesis of flower-like Cu<sub>2</sub>S dendrites via solvothermal route. *Materials Letters*. 2005;59(7):826-8.

17. Tung HT, Dan HK, Thomas D, Jun H. The preparation of reduced graphene oxide-Cu<sub>2</sub>S by hydrothermal method for quantum dot sensitized solar cells. *Optical Materials*. 2023;139:113725.

18. Gorgolis G, Galiotis C. Graphene aerogels: a review. *2D Materials*. 2017;4(3):032001.

19. Zhang P, Liao Q, Zhang T, Cheng H, Huang Y, Yang C, et al. High throughput of clean water excluding ions, organic media, and bacteria from defect-abundant graphene aerogel under sunlight. *Nano Energy*. 2018;46:415-22.

20. Garcia-Bordejé E, Benito A, Maser WK. Graphene aerogels via hydrothermal gelation of graphene oxide colloids: Fine-tuning of its porous and chemical properties and catalytic applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021;292:102420.

21. Ma Z, Zhao X, Gong C, Zhang J, Zhang J, Gu X, et al. Preparation of a graphene-based composite aerogel and the effects of carbon nanotubes on preserving the porous structure of the aerogel and improving its capacitor performance. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(25):13445-52.

22. Bai H, Li C, Wang X, Shi G. On the gelation of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(13):5545-51.

23. Jiang X, Ma Y, Li J, Fan Q, Huang W. Self-assembly of reduced graphene oxide into three-dimensional architecture by divalent ion linkage. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(51):22462-5.

24. Nassar G, Daou E, Najjar R, Bassil M, Habchi R. A review on the current research on graphene-based aerogels and their applications. *Carbon trends*. 2021;4:100065.

25. Lai KC, Hiew BYZ, Lee LY, Gan S, Thangalazhy-Gopakumar S, Chiu WS, et al. Ice-templated graphene oxide/chitosan aerogel as an effective adsorbent for sequestration of metanil yellow dye. *Bioresource technology*. 2019;274:134-44.

26. Qiu H-J, Liu L, Wang Y. Template-directed fabrication of 3D graphene-based composite and



# Investigation of the photothermal properties of the graphene aerogel/Cu<sub>2</sub>S nanoflower composite and its application in water desalination.

M.Farbod\* and A. Mobarakmoab

Department of physics, Faculty of science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz

**Abstract:** The use of photothermal effect is an appropriate method for generating solar steam without the use of fossil fuels. In this study, a graphene aerogel/Cu<sub>2</sub>S nanoflower composite was prepared and used for rapid water evaporation. The Cu<sub>2</sub>S nanoflowers were synthesized using a solvothermal method and characterized using XRD and SEM analyses. The optical properties of these materials were investigated using UV-vis, PL, and FTIR analyses. Additionally, the graphene aerogel was prepared by drying under ambient pressure. The composite of these two materials was prepared using a droplet casting method. To study the photothermal effect, these materials were exposed to visible light irradiation with an intensity of 2000 W/m<sup>2</sup> for one hour. The temperature changes of different concentrations (10, 20, and 30 g/l) of these materials were compared to pure water, both in the presence and absence of light, and it was found that the presence of these materials in water leads to an increase in temperature changes and the rate of water evaporation. with an increase in the concentration of nano-flowers in water, the temperature showed a significant increase, reaching 48.4 degrees Celsius at a concentration of 30 g/l, compared to 25 degrees Celsius initially. moreover, the amount of water mass reduction, indicating water evaporation, reached 3.64 kg/m<sup>2</sup> at the highest concentration. Furthermore, the graphene aerogel/Cu<sub>2</sub>S nanoflower composite was used to simultaneously investigate the effects of both materials in water at different concentrations, and the results showed after 60 minutes, the composite with a concentration of 30 g/l caused a temperature change of approximately 32 degrees Celsius, which is 8.6 degrees higher than Cu<sub>2</sub>S alone and 4 degrees higher than graphene aerogel alone. The reduction in water mass in the presence of this composite under visible light irradiation at an intensity of 2000 W/m<sup>2</sup> reached 3.96 kg/m<sup>2</sup>

**Key words:** photothermal, graphene aerogel/Cu<sub>2</sub>S nanoflower composite, water evaporation