

TỔNG HỢP LỚP PHỦ GRAPHENE TĂNG KHẢ NĂNG TRUYỀN NHIỆT

Bộ phận ngưng tụ trong các nhà máy nhiệt điện có nhiệm vụ truyền nhiệt để hơi nước ngưng tụ, đảm bảo cho hoạt động của nhà máy được diễn ra thông suốt. Tuy nhiên, hơi nước thường ngưng tụ không hiệu quả theo kiểu ngưng tụ dạng màng trên bề mặt kim loại vốn có tính ái nước. Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu của giáo sư Evelyn N Wang thuộc Khoa Thiết kế cơ học (Học viện Kỹ thuật Massachusetts, Mỹ) đã sử dụng graphene đơn lớp phủ lên bề mặt các ống kim loại, nhằm chuyển bề mặt ái nước của chúng thành kỵ nước. Nhờ vậy, các lớp phủ graphene có thể thúc đẩy quá trình ngưng tụ dạng giọt thay vì dạng màng, tăng tính truyền nhiệt của hệ thống. Khám phá này hứa hẹn có thể gia tăng công suất của các nhà máy điện trong tương lai.

Ngưng tụ hơi nước dưới dạng giọt

Trên thế giới, các nhà máy nhiệt điện, dù sử dụng than đá hay khí tự nhiên cũng như các nhà máy điện hạt nhân, đều tạo ra dòng điện bằng cách sinh ra dòng hơi nước để quay các tuabin. Dòng hơi này sau đó sẽ được ngưng tụ lại thành nước rồi từ nước sẽ được chuyển qua hơi. Vòng lặp cứ thế được thực hiện liên tục để đảm bảo tuabin luôn quay. Tuy nhiên, những bộ phận ngưng tụ để thu giữ hơi nước thường làm việc không hiệu quả, khiến cho hơi nước thất thoát, làm giảm công suất nhà máy.

Thông thường, hơi ngưng tụ sẽ hình thành các lớp màng mỏng chất lỏng trên bề mặt thiết bị ngưng tụ do năng lượng bề mặt cao của phần lớn các vật liệu truyền tải nhiệt (ví dụ như dây kim loại đồng hay oxide các kim loại khác nhau). Kiểu ngưng tụ này được gọi là ngưng tụ dạng màng, thường không có lợi vì tạo ra lớp cách nhiệt, có tính truyền nhiệt kém khiến cho hơi nước không truyền nhiệt hiệu quả để có thể ngưng tụ [1]. Ngược lại, nếu vật liệu của thiết bị ngưng tụ có bề mặt năng lượng thấp, hơi ngưng tụ sẽ được hình thành dưới dạng những giọt chất lỏng rời rạc (kiểu ngưng tụ dạng giọt). Những giọt nước này sẽ lăn theo các ống mao quản trên bề mặt của vật liệu (khoảng 2 mm), làm sạch bề mặt để thúc đẩy quá trình tái tạo mầm, nhờ đó làm gia tăng khả năng dẫn nhiệt của bề mặt thiết bị lên từ 5 đến 7 lần so với ngưng tụ dạng màng [2].

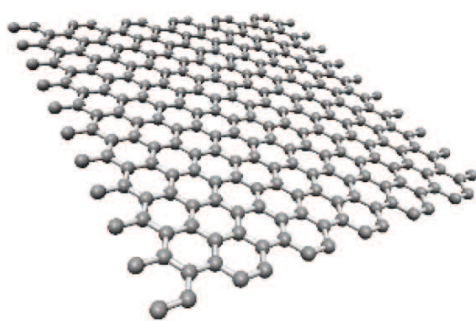
Như vậy, một cách tổng quát, ngưng tụ dạng giọt có thể đạt được khi biến tính bề mặt thiết bị ngưng tụ với một lớp phủ kỵ nước, chẳng hạn như phủ một đơn lớp

fluorocarbon hay một lớp sáp, một lớp polymer [3, 4]. Thật vậy, những đơn lớp của fluorocarbon hay acid béo (với bề dày khoảng 1 nm) có thể khiến cho bề mặt trở nên kỵ nước trong khi không làm tăng khả năng kháng nhiệt của bề mặt. Tuy nhiên, những lớp phủ này thường không ổn định, không bền hóa trong một thời gian dài, vì vậy không thích hợp cho những ứng dụng trong công nghiệp [5]. Ngược lại, những lớp phủ polymer dày hơn ($> 1 \mu\text{m}$) như PTFE cho thấy tiềm năng duy trì tính chất kỵ nước một cách ổn định, nhưng chúng lại có tính kháng nhiệt lớn, cản trở quá trình truyền nhiệt từ các hạt nước ngưng tụ [2]. Gần đây hơn, nhiều phương pháp tổng hợp như kết tủa hơi hóa học (CVD), đặc biệt là kết tủa hơi hóa học kết hợp plasma (PECVD) đã được phát triển, nhằm điều chế những lớp polymer siêu mỏng (bề dày $< 40 \text{ nm}$) có thể thúc đẩy thành công quá trình ngưng tụ dạng giọt trên bề mặt vật liệu. Mặc dù vậy, chưa có nhiều nghiên cứu khảo sát độ bền của những lớp phủ được điều chế bằng CVD hay PECVD trong thời gian dài, khiến cho vấn đề ứng dụng các lớp phủ này vẫn là một câu hỏi.

Ứng dụng graphene thúc đẩy quá trình ngưng tụ

Kể từ năm 2004, graphene, một vật liệu hình thành từ các nguyên tử carbon sắp xếp trong một khung mạng lục phương hai chiều (hình 1), đã được biết đến rộng rãi nhờ vào những tính chất vật lý và hóa học đặc biệt như tính dẫn điện, dẫn nhiệt, hoạt tính xúc tác nổi trội... [6]. Nhờ những tính chất này, graphene đã bắt đầu được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật khác nhau. Chẳng hạn, graphene có thể được

sử dụng trong các thiết bị điện tử kết nối nhờ tính linh động cao của các phần tử mang điện [7], hay được sử dụng để chế tạo các điện cực trong suốt trong pin mặt trời [8] cũng như có thể được dùng để làm các màng lọc nước chuyên dụng [9]. Graphene còn được dùng trong các thiết bị quản lý và điều chỉnh nhiệt do có thể cải thiện tính dẫn điện và khả năng lan truyền nhiệt của vật liệu [10]. Graphene vì thế ngày càng thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học trên thế giới, nhất là khi rất nhiều nhà nghiên cứu còn cho rằng những tính chất đặc biệt của graphene vẫn chưa được khai thác hết.



Hình 1: cấu trúc đặc trưng của graphene

Graphene vốn là một loại vật liệu kỳ nước [11], trở hóa học và bền cơ học, cho phép vật liệu này có thể tồn tại trong những điều kiện khắc nghiệt. Hơn nữa, tính kháng nhiệt của graphene được nhận thấy là không đáng kể trong các điều kiện ngưng tụ cụ thể [12]. Nhờ vậy, một vài nghiên cứu gần đây cho rằng, các lớp phủ graphene có khả năng thúc đẩy quá trình ngưng tụ dạng giọt [13] thông qua việc cải thiện tính truyền nhiệt của vật liệu ngưng tụ, mặc dù kết quả thực nghiệm vẫn chưa cho thấy sự cải thiện đáng kể nào đối với khả năng truyền nhiệt như mong đợi so với kiểu ngưng tụ dạng màng.

Chế tạo đơn lớp graphene trên bề mặt kim loại

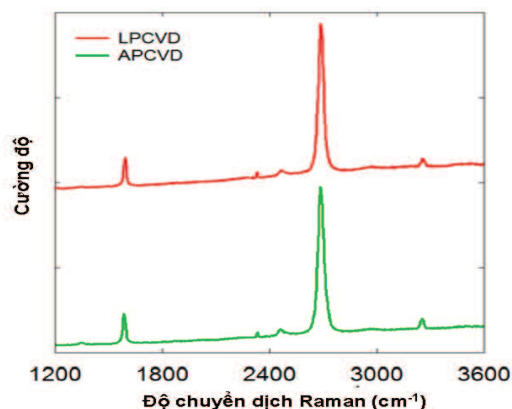
Để giải quyết vấn đề trên, nhóm nghiên cứu của giáo sư Evelyn N Wang thuộc Khoa Thiết kế cơ học (Học viện Kỹ thuật Massachusetts, Mỹ) đã đề nghị tổng hợp các đơn lớp graphene đồng nhất với độ tinh khiết cao (> 99,99%) phủ trên kim loại đồng bằng phương pháp kết tủa hơi hóa học ở hai điều kiện khác nhau: áp suất thấp (LPCVD) và áp suất khí quyển (APCVD) [14].

Quá trình tổng hợp bao gồm hai giai đoạn: xử lý chất nền và phủ graphene. Trong đó, các mẫu đồng được chọn làm chất nền có độ tinh khiết cao (> 99,99 %). Trước khi tiến hành quy trình CVD, những mẫu đồng này được rửa 1 lần siêu âm trong acetone, 3 lần

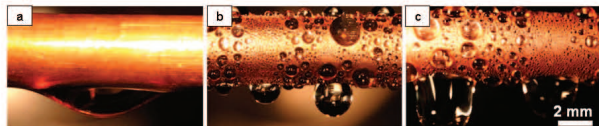
qua nước cất, sau đó ngâm trong acid HCl 2M, tiếp tục rửa 3 lần với nước cất và cuối cùng xử lý với dòng plasma argon trong 10 phút. Giai đoạn chuẩn bị này nhằm mục tiêu loại bỏ tất cả các tạp chất hydrocarbon trên bề mặt đồng. Tiếp theo, quá trình kết tủa hơi hóa học được thực hiện trên các mẫu đồng xử lý trong lò nung ống thạch anh. Đầu tiên, lò sẽ được gia nhiệt ở 1.000°C với dòng khí hydrogen (lưu lượng dòng 10 sccm) cho LPCVD và dòng khí argon (lưu lượng dòng 500 sccm) cho APCVD trong vòng 30 phút trước khi phủ graphene. Sau đó, khí methane sẽ được dẫn vào và quá trình tổng hợp graphene được thực hiện trong vòng 30 phút lần lượt ở áp suất 1,9 Torr (LPCVD) và áp suất khí quyển (LPCVD). Cuối cùng, mẫu đồng được để nguội đến nhiệt độ phòng và đem đi khảo sát khả năng ngưng tụ hơi nước và truyền nhiệt.

Tính chất của các lớp phủ graphene đơn lớp

Hình 2 trình bày phổ Raman của các mẫu đồng phủ graphene bằng hai phương pháp LPCVD và APCVD. Cả hai mẫu đều thể hiện các peak định vị ở 1.580 cm^{-1} (peak G) và 2.700 cm^{-1} (peak 2D) với tỷ lệ cường độ 2D/G khoảng 4-5 lần, đặc trưng cho đơn lớp graphene phủ thành công trên bề mặt đồng. Khi khảo sát khả năng ngưng tụ hơi nước, mẫu đồng không phủ graphene cho thấy có sự hình thành lớp màng mỏng nước bất chấp sự khác biệt về nhiệt độ giữa môi trường hơi nước và ống đồng nhờ vào khả năng lan tỏa của nước trên bề mặt kim loại ái nước (hình 3). Trong khi đó, các mẫu đồng phủ graphene bằng LPCVD và APCVD thể hiện kiểu ngưng tụ giọt nước rõ rệt. Những giọt nước này có góc tiếp xúc đo được dao động trong khoảng 87-93°. Kết quả trên chứng tỏ khi có sự hiện diện của lớp phủ graphene, bề mặt ống đồng đã thay đổi, từ ái nước trở nên kỵ nước.

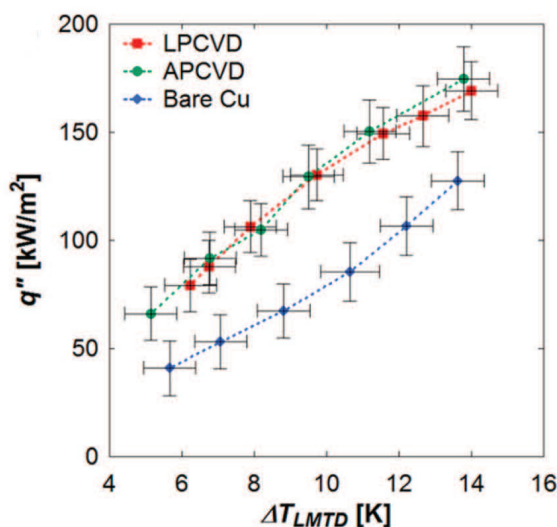


Hình 2: phổ Raman của hai mẫu đồng phủ graphene LPCVD và APCVD



Hình 3: thử nghiệm ngưng tụ hơi nước trên các mẫu đồng khác nhau: (a) mẫu đồng không phủ, (b) mẫu đồng phủ graphene bằng LPCVD, (c) mẫu đồng phủ graphene bằng APCVD

Để chắc chắn hơn về khả năng thúc đẩy ngưng tụ của các ống đồng phủ graphene, nhóm nghiên cứu của giáo sư Evelyn N Wang đã tiến hành khảo sát dòng nhiệt tổng thể (q'') theo sự chênh lệch nhiệt độ (ΔT_{LMTD}) giữa nước làm lạnh bên trong ống và nhiệt độ hơi nước lần lượt bao xung quanh các ống đồng không phủ graphene, ống đồng phủ graphene LPCVD và APCVD. Hình 4 cho thấy, cả hai mẫu vật liệu phủ graphene đều có khả năng truyền nhiệt luôn tốt hơn hẳn so với mẫu không truyền nhiệt ở tất cả các giá trị chênh lệch nhiệt độ. Điều này cho thấy vai trò đặc biệt của graphene trong việc gia tăng độ truyền nhiệt của vật liệu ngưng tụ, từ đó thúc đẩy hiệu quả quá trình ngưng tụ hơi nước.



Hình 4: biến thiên dòng nhiệt tổng thể (q'') theo sự chênh lệch nhiệt độ (ΔT_{LMTD}) giữa nước làm lạnh bên trong ống và nhiệt độ hơi nước

Chính vì vậy, nhiều nhà khoa học tin rằng, nếu nghiên cứu này sớm được ứng dụng cụ thể trong thực tế, công suất của các nhà máy điện sẽ gia tăng mạnh mẽ, góp phần giải quyết nhu cầu năng lượng của nhân loại.

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] W Nusselt (1916), "The surface condensation of water vapour", *Z Ver Dtsch Ing* **60**, pp.541-546.
- [2] J.W Rose (2002), "Dropwise condensation theory and experiment: a review", *J Power Energy*, **216**(A2), pp.115-128.
- [3] A.K Das, H.P Kilty, P.J Marto, G.B Andeen, A Kumar (2000), "The use of an organic self-assembled monolayer coating to promote dropwise condensation of steam on horizontal tubes", *J Heat Transfer*, **122**(2), pp.278-286.
- [4] S Vemuri, K.J Kim (2006), "An experimental and theoretical study on the concept of dropwise condensation", *Int J Heat Mass Transfer*, **49**(3-4), pp.649-657.
- [5] L.B Boinovich, A.M Emelyanenko (2008), "Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications", *Usp Khim*, **77**(7), pp.619-638.
- [6] K.S Novoselov, D Jiang, F Schedin, T.J Booth, V.V Khotkevich, S.V Morozov, A.K Geim (2005), "Two-dimensional atomic crystals", *Proc Natl Acad Sci U.S.A.*, **102**(30), pp.10451-10453.
- [7] X.Y Chen, D Akinwande, K.J Lee, G.F Close, S Yasuda, B.C Paul, S Fujita, J Kong, H.S.P Wong (2010), "Fully integrated graphene and carbon nanotube interconnects for gigahertz high speed CMOS electronics", *IEEE Trans Electron Dev*, **57**(11), pp.3137-3143.
- [8] X.S Li, Y.W Zhu, W.W Cai, M Borysiak, B.Y Han, D Chen, R.D Piner, L Colombo, R.S Ruoff (2009), "Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes", *Nano Lett*, **9**(12), pp.4359-4363.
- [9] S.C O'Hern, C.A Stewart, M.S.H Boutilier, J.C Idrobo, S Bhaviripudi, S.K Das, J Kong, T Laoui, M Atieh, R Karnik (2012), "Selective molecular transport through intrinsic defects in a single layer of CVD graphene", *ACS Nano*, **6**(11), pp.10130-10138.
- [10] P Goli, H Ning, X.S Li, C.Y Lu, K.S Novoselov, A.A Balandin (2014), "Thermal properties of graphene-copper-graphene heterogeneous films", *Nano Lett*, **14**(3), pp.1497-1503.
- [11] R Raj, S.C Maroo, E.N Wang (2013), "Wettability of graphene", *Nano Lett*, **13**(4), pp.1509-1515.
- [12] X.L Li, G.Y Zhang, X.D Bai, X.M Sun, X.R Wang, E Wang, H.J Dai (2008), "Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films", *Nat Nanotechnol*, **3**(9), pp.538-542.
- [13] J Rafiee, X Mi, H Gullapalli, A.V Thomas, F Yavari, Y.F Shi, P.M Ajayan, N.A Koratkar (2012), "Wetting transparency of graphene", *Nat Mater*, **11**(3), pp.217-222.
- [14] D.J Preston, D.L Mafra, N Miljkovic, J Kong, E.N Wang (2015), "Scalable graphene coatings for enhanced condensation heat transfer", *Nano Lett*, Accepted Manuscript.