

03

Электропроводность наножидкостей с металлическими частицами

© В.Я. Рудяк^{1–3}, А.В. Минаков^{1,2}, М.И. Пряжников^{1,2}¹ Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, Новосибирск, Россия² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия³ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: valery.rudyak@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 января 2019 г.

В окончательной редакции 12 февраля 2019 г.

Принято к публикации 12 февраля 2019 г.

Проведены экспериментальные исследования электропроводности наножидкостей на основе воды и этиленгликоля с частицами меди и алюминия. Параллельно измерена их теплопроводность и исследована реология. Показано, что электропроводность наножидкостей практически линейно растет с увеличением концентрации наночастиц. Электропроводность в отличие от теплопроводности растет с уменьшением размера частиц. С учетом этого сделан вывод, что механизмы электропроводности и теплопроводности наножидкостей существенно различаются.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47712.17720

Более двадцати лет наножидкости, т.е. дисперсные флюиды с наночастицами, активно изучаются многими десятками исследовательских групп в разных странах мира. Уже сегодня они активно используются в различных приложениях (см., например, работу [1] и цитируемую в ней литературу). При этом оказалось, что теплофизические свойства наножидкостей радикально отличаются от свойств обычных крупнодисперсных жидкостей. К настоящему времени надежно установлено, что коэффициенты переноса наножидкостей зависят не только от концентрации наночастиц, но и от их размера и материала (см. работы [1–9] и цитируемую в них литературу). При этом и коэффициент вязкости, и коэффициент теплопроводности, как правило, существенно превышают соответствующие значения, определяемые классическими теориями [10–12].

Наряду с вязкостью и теплопроводностью для различных приложений весьма важно знать электропроводность наножидкостей. В последние годы появилось значительное число публикаций, где экспериментально изучалась электропроводность наножидкостей с углеродными нанотрубками. Однако известно всего несколько работ, в которых представлены экспериментальные данные по изучению электропроводности наножидкостей с обычными сферическими частицами (см. [13,14] и цитированную там литературу). По этой причине все еще неясно, как электропроводность наножидкостей зависит от размера частиц, как она связана с теплопроводностью и влияет ли на нее реология наножидкости. Экспериментальному ответу на эти вопросы и посвящена настоящая работа.

Рассматривались наножидкости на основе дистиллированной воды и этиленгликоля с частицами меди и алюминия (L-ALEX™). Средний размер наночастиц

меди по данным БЭТ (Брунауэра, Эмметта, Теллера) [15] составлял 56 и 98.8 nm, а наночастиц алюминия — 90.7 nm. Массовая концентрация наночастиц w варьировалась от 1.68 до 20%. Для приготовления наножидкостей использовался стандартный двухшаговый метод. Необходимое количество порошка добавлялось в жидкость, после чего полученная суспензия тщательно механически перемешивалась. Чтобы разрушить агрегаты наночастиц, суспензии подвергались обработке ультразвуковым аппаратом УЗТА-0.4/22-ОМ в течение 20 min. Все представленные в настоящей работе измерения выполнены при температуре 20°C.

Удельная электропроводность измерялась кондуктометром „АНИОН 7025“. Диапазон измерения удельной электрической проводимости от 10^{-4} до 10 S/m. Точность измерений не ниже 2%. Одновременно измерялись коэффициенты теплопроводности и вязкости наножидкостей. В первом случае применялся метод нагреваемой нити [16], а вязкость измерялась ротационным вискозиметром Brookfield DV2T с использованием шпинделя LV-61. И в том, и в другом случае точность была также не ниже 2%.

Установлено, что во всех случаях удельная электропроводность растет с увеличением концентрации наночастиц. На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость удельной относительной электропроводности наножидкости на основе этиленгликоля (a) и воды (b) с частицами алюминия от их массовой концентрации. Здесь σ и σ_0 — удельная электропроводность наножидкости и базовой жидкости соответственно. В обоих случаях удельная электропроводность наножидкостей растет с увеличением массовой концентрации частиц. Однако увеличение удельной электропроводности наножидкости на основе этиленгликоля составило всего 23%

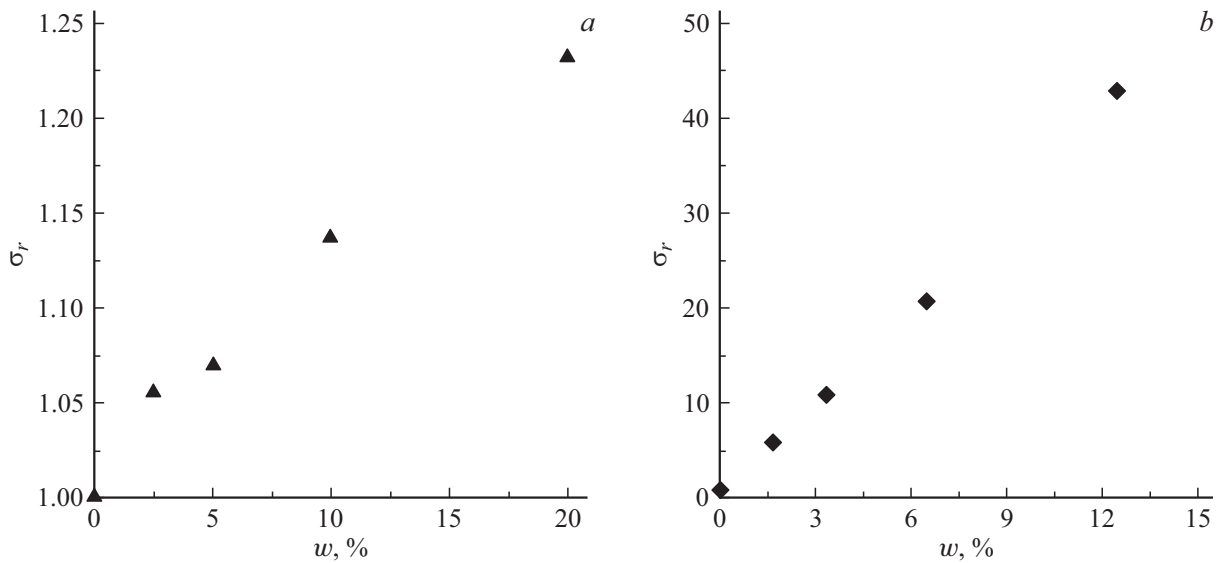


Рис. 1. Зависимость удельной относительной электропроводности наножидкости на основе этиленгликоля (а) и воды (b) с частицами алюминия от их массовой концентрации.

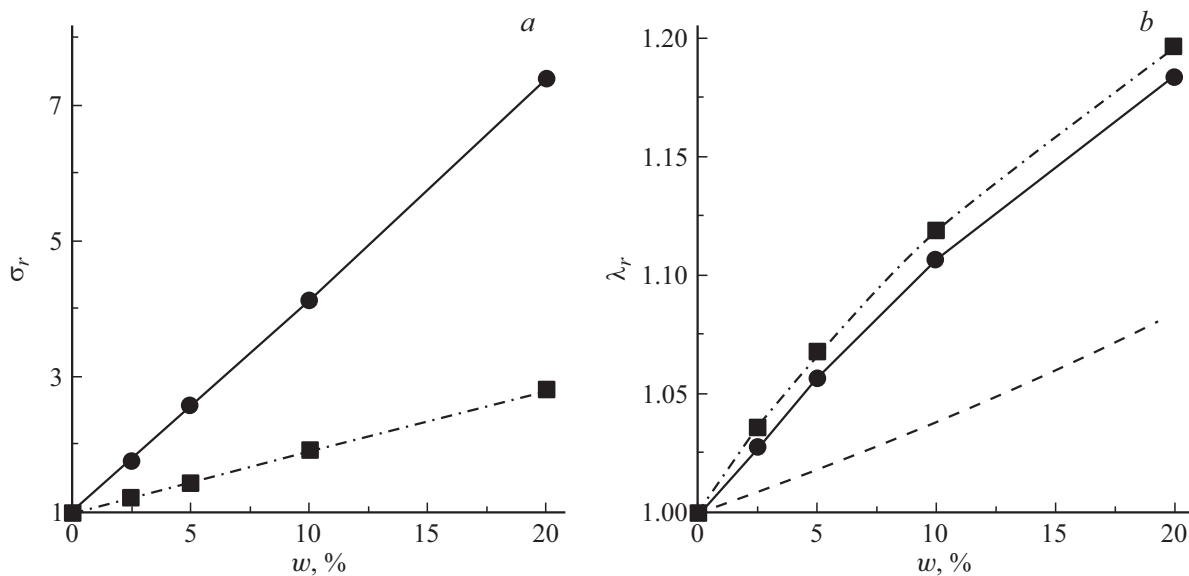


Рис. 2. Зависимость удельной относительной электропроводности (а) и относительного коэффициента теплопроводности (b) наножидкостей на основе этиленгликоля с частицами меди от их массовой концентрации. Пояснение в тексте.

(рис. 1, а). При этом коэффициент удельной электропроводности использованного этиленгликоля равнялся $0.91 \mu\text{S}/\text{cm}$. С другой стороны, удельная электропроводность наножидкости на основе воды увеличилась более чем на два порядка (рис. 1, b). Коэффициент удельной электропроводности использованной воды составлял $3.1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Рост электропроводности наножидкости с увеличением массовой концентрации наночастиц практически линейный: $\sigma_r = 1 + aw$, где a — некоторый коэффициент пропорциональности.

Как уже отмечалось, и вязкость, и теплопроводность наножидкостей существенно зависят от размера наночастиц. Зависимость относительной электропроводности

наножидкостей на основе этиленгликоля с частицами меди разного размера от их массовой концентрации представлена на рис. 2, а. Здесь кружки соответствуют наножидкости с частицами размером 56 нм, а квадраты — 98.8 нм. Зависимость электропроводности от массовой концентрации частиц в обоих случаях также линейная, причем коэффициент a в приведенной выше формуле для наножидкостей с частицами Cu размером 56 и 98.8 нм равен 0.318 и 0.0894 соответственно. Важно отметить, что электропроводность наножидкости с малыми частицами больше, чем для наножидкости с крупными. При массовой концентрации наночастиц меди 20% это превышение составляет 2.5 раза.

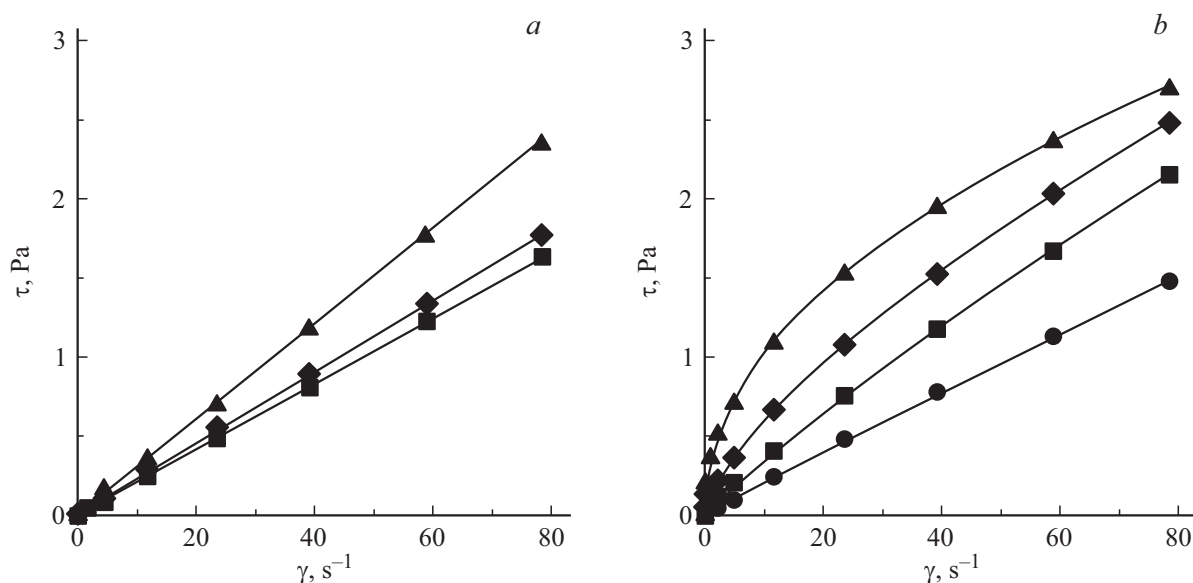


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига наножидкостей на основе этиленгликоля с частицами меди размером 98.8 (а) и 56 nm (b) от скорости сдвига. Пояснение в тексте.

Напротив, коэффициент теплопроводности растет с увеличением размера частиц. Его зависимость от концентрации наночастиц для тех же наножидкостей, что и на рис. 2, а, представлена на рис. 2, b (обозначения те же, что на рис. 2, а). Здесь $\lambda_r = \lambda/\lambda_0$ (λ, λ_0 — коэффициенты теплопроводности наножидкости и базовой жидкости соответственно), а штриховая линия соответствует данным теории Максвелла [12].

Итак, подводя итог, можно сделать два основных вывода.

Во-первых, добавление металлических наночастиц в базовую, слабо проводящую жидкость существенно увеличивает ее электропроводность. Это соответствует и данным ранее проводившихся измерений на других наножидкостях [13,14]. Эффект зависит от электропроводности самих наночастиц. Однако эта зависимость не является линейной. Так, электропроводность меди в 1.58 раза выше, чем у чистого алюминия. Тем не менее приращения электропроводности наножидкостей с частицами меди и алюминия при массовой концентрации 20% различаются более чем на порядок.

Во-вторых, электропроводность наножидкостей увеличивается с уменьшением размера наночастиц. С другой стороны, теплопроводность наножидкости, напротив, растет с увеличением размера частиц. Таким образом, механизмы электропроводности и теплопроводности наножидкостей существенно различаются.

Механизмы электропроводности наножидкостей с металлическими частицами, конечно, весьма сложны и требуют дальнейшего изучения. Здесь отметим лишь достаточно очевидное. Электропроводность зависит от подвижности наночастиц, и эта подвижность тем выше, чем меньше их размер. Легко получить простую оценку. Подвижность обратно пропорциональна силе сопротив-

ления, действующей в жидкости на наночастицу. Для не слишком малых частиц, которые и рассматривались в настоящей работе, эта сила довольно хорошо описывается силой Стокса [17]. Поэтому подвижность наночастиц l_n (а следовательно, в значительной степени и удельная электропроводность наножидкостей) определяется соотношением $l_n \sim (6\pi R\mu)^{-1}$, где μ — коэффициент вязкости базовой жидкости, а R — радиус наночастицы.

Вообще говоря, вода, которая использовалась в качестве базовой жидкости, имела достаточно высокую электропроводность. Это свидетельствует о том, что минеральная часть, состоящая из ионов натрия, кальция, хлора и некоторых других, была довольно значительной. Помимо этого в ней образуются гидроксилы и гидроксонии. Все указанные ионы и обеспечивают электропроводность воды. Легко убедиться, что обусловленная ими составляющая электропроводности также будет обратно пропорциональна действующей на ионы силе сопротивления, и поэтому $l_i \sim (6\pi r_i\mu)^{-1}$, где r_i — радиус иона. Строго говоря, следует отметить, что при наличии гидроксония имеет место и квазипротонная проводимость.

Однако все это справедливо лишь для ньютоновских жидкостей. Измерения коэффициента вязкости и реологии наножидкостей показали, что суспензии с наночастицами Cu размером 98.8 nm являются ньютоновскими (рис. 3, а) во всем диапазоне рассматриваемых концентраций. На рис. 3 представлена зависимость напряжений сдвига τ от скорости деформации $\dot{\gamma}$. Здесь треугольники, ромбы и квадраты отвечают массовым концентрациям 5, 10 и 20% соответственно. Наножидкость же на основе этиленгликоля при низких концентрациях частиц Cu размером 56 nm оказывается ньютоновской (рис. 3, b), а при концентрации 10 и 20% — неньютоновской, причем

ее реология хорошо описывается моделью степенной жидкости. На рис. 3, *b* кружки соответствуют массовой концентрации 2.5%.

Наножидкость на основе воды с частицами алюминия при минимальной концентрации частиц (2.5%) является ньютоновской, а при больших концентрациях (5, 10 и 20%) — неньютоновской, причем ее реология хорошо описывается моделью вязкопластической жидкости Хершеля–Балкли. С другой стороны, наножидкости с теми же частицами на основе этиленгликоля оказываются неньютоновскими лишь при максимальной концентрации частиц (20%). При всех остальных концентрациях (10, 5, 2.5%) они имеют ньютоновскую реологию.

В неньютоновских жидкостях ситуация с подвижностью частиц много сложнее, потому что, во-первых, сила сопротивления, действующая на уединенную частицу, в общем случае теперь нелинейно зависит от ее радиуса (см., например, [18]), а во-вторых, она зависит от скорости сдвига. И при разных скоростях сдвига эффективный коэффициент вязкости среды будет различным. Поэтому в реальных течениях, где скорость сдвига меняется, разной будет и подвижность частиц и ионов.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 17-01-00040, 17-58-45023).

Список литературы

- [1] Рудяк В.Я., Минаков А.В. Современные проблемы микро- и нанофлюидики. Новосибирск: Наука, 2016. 298 с.
- [2] Timofeeva E.V., Smith D.S., Yu W. // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. N 21. P. 215703.
- [3] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // *ЖТФ*. 2015. Т. 85. В. 6. С. 9–16.
- [4] Devendiran D.K., Amirtham V.A. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 60. P. 21–40.
- [5] Das P.K., Islam N., Santra A.K., Ganguly R. // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 237. P. 304–312.
- [6] Rudyak V.Ya., Minakov A.V. // *Eur. Phys. J. E.* 2018. V. 41. N 1. P. 15 (1–12).
- [7] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. В. 10. С. 1450–1458.
- [8] Pryazhnikov M.I., Minakov A.V., Rudyak V.Ya., Guzei D.V. // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2017. V. 104. N 1. P. 1275–1282.
- [9] Munyalo J.M., Zhang X. // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 265. P. 77–87.
- [10] Einstein A. // *Ann. der Phys.* 1906. Bd. 19. S. 289–306.
- [11] Batchelor G.K. // *J. Fluid Mech.* 1977. V. 83. Pt 1. P. 97–117.
- [12] Maxwell J.C. *A treatise on electricity and magnetism*. Oxford: Clarendon Press, 1881. 495 p.
- [13] Dong M., Shen L.P., Wang H., Wang H.B., Miao J. // *J. Nanomaterials*. 2013. V. 2013. P. 842963.
- [14] Kalpana Sarojini K.G., Manoj S.V., Singh P.K., Predeep T., Das S.K. // *Coll. Surf. A*. 2013. V. 417. P. 39–46.
- [15] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. N 2. P. 309–319.
- [16] Минаков А.В., Рудяк В.Я., Гузей Д.В., Пряжников М.И., Лобасов А.С. // *Инж.-физ. журн.* 2015. Т. 88. № 1. С. 148–160.
- [17] Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Tomilina E.A., Egorov V.V. // *Defect Diff. Forum*. 2008. V. 273-276. P. 566–571.
- [18] Tabuteau H., Oppong F.K., de Bruyn J.R., Coussot P. // *Europhys. Lett.* 2007. V. 78. N 6. P. 68007.