

06.1;06.5

**Теплопроводность наножидкостей: влияние формы частиц**

© Е.Д. Эйдельман, А.Я. Вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: eidelman@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 июня 2021 г.

В окончательной редакции 10 июля 2021 г.

Принято к публикации 13 июля 2021 г.

Предложена модифицированная формула Максвелла в приложении к расчету теплопроводности наножидкостей. Показано, что использование частиц удлиненной формы или цепочек наночастиц приводит к существенному увеличению теплопроводности. Теоретические оценки по предложенной модели хорошо согласуются с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** теплопроводность, наножидкости, удлиненные частицы, цепочки наночастиц, формула Максвелла.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.20.51617.18920

1. Одним из путей увеличения теплопроводности [1] является замена традиционных масел и воды наножидкостями, содержащими наночастицы твердой фазы. Экспериментально полученное увеличение теплопроводности хорошо описывалось в модели двухфазной системы жидкость—твердые частицы, предложенной Максвеллом [2,3]. Формула Максвелла для расчета коэффициента теплопроводности следует из точного решения уравнения теплопроводности. Ее часто используют для частиц сферической формы, но можно применять для частиц произвольной формы. Для этого нужно вычислить формфактор. Чтобы избежать таких не всегда конечных вычислений, часто вводят модифицированные формулы, включая в формулу для частиц сферической формы „рукотворные“ добавки.

Рекордно высокая теплопроводность алмаза и производств алмазных наночастиц (DN) в промышленных масштабах обусловили попытки создания алмазных наножидкостей [4,5]. Было получено увеличение теплопроводности на 10% в наножидкостях на основе этиленгликоля [4] и на 5% в наножидкости на основе деионизированной воды [5] с добавками DN до 1% по массе.

Отметим, что в [4] было обращено внимание на экспериментально полученное увеличение теплопроводности, которое не описывалось в модели двухфазной системы — формулой Максвелла.

В настоящей работе приводится объяснение того, почему формула Максвелла не дает результаты, соответствующие экспериментально полученным значениям коэффициентов теплопроводности в наножидкостях с DN [4,5] и углеродными нанотрубками (CNT) [6], и предложена соответствующая таким наножидкостям теория, результаты которой совпадают с экспериментом.

На основе развитой теории предсказано, что для увеличения теплопроводности целесообразно создавать наножидкости, которые содержат наночастицы с высоким аспектным отношением длины к ширине.

2. Математическая модель распространения тепла в среде с включениями частиц в рассматриваемом случае строится на основе решения уравнения теплопроводности для одной частицы эллипсоидальной формы (см., например, [7,8]). При моделировании рассматриваются круговые эллипсоиды, у которых аспектное отношение равно  $n$ .

Для учета топологических особенностей тел используется формфактор. Формфактор в модели вытянутых эллипсоидов имеет вид

$$F = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{dx}{(1+n^2x)(1+x)^{3/2}}. \quad (1)$$

При  $n = 1$  формфактор  $F = 1/3$ , что соответствует частице сферической формы.

Проведя интегрирование, получим

$$F = \frac{1}{n^2 - 1} \left[ \frac{n}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \frac{n + \sqrt{n^2 - 1}}{n - \sqrt{n^2 - 1}} - 1 \right]. \quad (2)$$

При  $n > 6$  формула упростится:

$$F \approx [\ln(2n) - 1]/n^2. \quad (3)$$

Формфакторы частиц с аспектными отношениями  $n < 6$  приведены в таблице.

Формула для вычисления эффективного коэффициента теплопроводности наножидкости  $\kappa_{pf}$  (см. [8]),

Формфакторы наночастиц

$n$	$F$
1	0.333
2	0.175
3	0.110
4	0.076
5	0.056
6	0.043

заменяющая в принятой модели формулу Максвелла, в случае, когда материал частиц с концентрацией  $\varphi_c$  имеет коэффициент теплопроводности  $\kappa_p$ , а жидкость имеет коэффициент теплопроводности  $\kappa_f$ , запишется как

$$\kappa_{pf} = \kappa_f \frac{1 + \left(\frac{\kappa_p}{\kappa_f} - 1\right)[F + (1 - F)\varphi_c]}{1 + \left(\frac{\kappa_p}{\kappa_f} - 1\right)F(1 - \varphi_c)}. \quad (4)$$

Здесь как обычно сделано предположение, что распределение тепла не меняется, если частицы не соприкасаются друг с другом, что соответствует случаю малых концентраций  $\varphi_c$ . Если формфактор  $F = 1/3$ , то формула (4) совпадает с формулой Максвелла.

Далее будет использоваться параметр  $K = \kappa_{pf}/\kappa_f$ , показывающий увеличение теплопроводности жидкости при введении наночастиц.

3. Сведения об использовании CNT для повышения значения эффективного коэффициента теплопроводности  $\kappa_{pf}$  различных жидкостей собраны в обзоре [9]. Согласно [6], наиболее перспективным материалом для преобразования солнечной энергии в тепловую является тройной карбонат  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$  с отношением масс компонентов 4:4:2. При температурах 500–560°C теплопроводность тройного карбоната  $\kappa_f = 0.65\text{--}0.70 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ . Для облегчения создания суспензии с CNT в жидкий тройной карбонат вводятся поверхностно-активные вещества, однако они повышают теплопроводность незначительно: без CNT теплопроводность жидкости  $\kappa_f = 1.0\text{--}1.1 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$  более чем на три порядка меньше теплопроводности самих CNT  $\kappa_p \approx 3000\text{--}3500 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ .

Примем, что CNT при моделировании соответствуют круговые эллипсоиды, у которых размер одной из полуосей (по длине)  $l$  больше размеров двух других (по ширине)  $d$  в  $n$  раз. Используя данные [6], найдем, что соотношение (3) применимо. Действительно,  $n = l/d \approx (0.5\text{--}2.0 \mu\text{m})/(20\text{--}30 \text{ nm}) = 100\text{--}20 \gg 10$ .

Таким образом, для случая, рассмотренного в [6], можно из (2) и (3) найти значение формфактора, а затем из (4) получить коэффициент увеличения теплопроводности

$$K = 1 + \frac{\varphi_c n}{3[\ln(2n) - 1]}. \quad (5)$$

Для использованных в [6] концентраций в 1% по массе при указанных там же плотностях для тройного карбоната и для использованных в исследовании CNT плотностью  $1.8 \text{ kg}/\text{m}^3$  найдем, что концентрация CNT будет  $\varphi_c = 1.2\%$  по объему. Подставляя все приведенные выше значения величин, получим, что эффективный коэффициент теплопроводности тройного карбоната с поверхностно-активными веществами, содержащего CNT в концентрации  $\varphi_c$ , должен быть не меньше  $\kappa_{pf} \approx 1.40 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ .

Рассчитанное таким образом теоретическое значение совпадает с большинством из приведенных в [6] экспериментальных результатов (для разных температур и с разными поверхностно-активными веществами) с

точностью  $> 90\%$ . Рекордные экспериментальные значения  $1.63$  и  $1.62 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$  получены (см. [6]), когда в наножидкости образуются игольчатые структуры.

4. Очевидным геометрическим аналогом CNT являются цепочки наночастиц. Недавно было показано (см. [10–12]), что в гидрозольх алмазных наночастиц детонационного синтеза (DND) алмазные наночастицы образуют цепочки.

В [4] приведены значения эффективного коэффициента теплопроводности  $\kappa_{pf}$  этиленгликоля (EG), содержащего малые концентрации (доли процента) DND размером  $\sim 11 \text{ nm}$  в воде и  $18 \text{ nm}$  в толуоле.

В [5] приведены подобные значения для деионизированной воды, причем наночастицы алмаза размером  $4\text{--}5 \text{ nm}$  были диспергированы в деионизированной воде и функционализированы путем химического присоединения групп, совместимых с жидкостью-хозяином.

Полученные и в [4], и в [5] экспериментальные значения существенно превышают значения коэффициентов теплопроводности, вычисленные там же по формуле Максвелла. Можно предположить, что DND в EG и воде не имеют сферически симметричной формы, которая подразумевается этой формулой [2,3]. Отметим, что величины теплопроводности как EG ( $\kappa_f = 0.25 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ ), так и воды ( $\kappa_f = 0.61 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ ) на четыре порядка меньше теплопроводности частиц алмаза ( $\kappa_p \approx 1200\text{--}2000 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ ) и на три порядка меньше теплопроводности графита ( $100\text{--}350 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ ).

Рассмотрим теплопроводность наножидкости в случае присутствия цепочек, состоящих из частиц DND, которые будем считать сферическими.

Концентрация цепочек  $\varphi_c$  соответствует концентрации эллипсоидальных частиц в п. 2 и нанотрубок в п. 3. Запишем

$$\varphi_c = \alpha\varphi/(3n), \quad (6)$$

где  $\alpha$  — доля частиц DND, вошедших в цепочки, а  $\varphi$  — концентрация частиц DND, введенных в жидкость. Подчеркнем, что для цепочки аспектное отношение  $n$  совпадает с числом частиц DND, соединившихся в цепочку. Считая распределение частиц по направлениям изотропным, можно долю цепочек, которые вытянуты вдоль определенного направления, принять равной  $1/3$ .

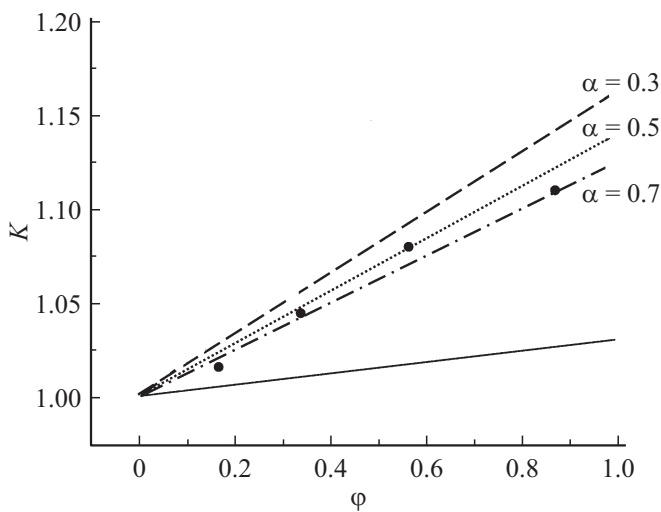
Из (4) теперь можно найти формфактор, подставляя который в (3), получим

$$K = 1 + \frac{\alpha\varphi n}{3[\ln(2n) - 1]}. \quad (7)$$

Для CNT  $\alpha = 1$ , и выражение (7) переходит в формулу (5).

Очевидно, что в процессе теплопроводности участвуют цепочки различной длины. Логично предположить, что доля алмазных наночастиц, вошедших в цепочки с заданным числом частиц  $n$ , убывает с ростом  $n$ .

Предположим, что цепочки с  $n = 2$  содержат половину всех частиц, вошедших в цепочки, их доля



Увеличение теплопроводности наножидкости  $K = \kappa_{pf}/\kappa_f$  по сравнению с теплопроводностью жидкости в зависимости от концентрации алмазных наночастиц  $\phi$ . Параметр  $\alpha$  — доля частиц, вошедших в цепочки. Точки — экспериментальные данные из работы [4], сплошная линия — расчет коэффициента  $K$  по формуле Максвелла.

$\alpha/2$ ; цепочки с  $n = 3$  содержат четверть всех частиц, вошедших в цепочки, и т.д. Такое убывание отличается тем, что  $\sum_{m=1}^m \frac{1}{2^m}$  с ростом  $m$  стремится к единице, что должно выполняться для любого закона убывания числа цепочек, имеющих  $n$  звеньев, с ростом  $n$ . Тогда выражение для увеличения теплопроводности имеет вид

$$K = \phi \sum_{n=2}^n \frac{1 + \frac{\alpha n}{2^{n-1}}}{3[\ln(2n) - 1]}. \quad (8)$$

Приведенные на рисунке данные иллюстрируют увеличение теплопроводности наножидкости при наличии цепочек наночастиц DND в зависимости от концентрации  $\phi$  частиц, введенных в жидкость, при различных значениях доли частиц DND, вошедших в цепочки ( $\alpha$ ). Видно, что наилучшее согласие между результатами эксперимента и расчетами, учитывающими образование цепочек [4,5], наблюдается в том случае, когда цепочки формируются из 50% введенных в жидкость алмазных наночастиц.

5. Геометрическое соответствие и соответствие соотношения теплоемкостей наполнителя (DND или CNT) и теплоемкости соответствующих жидкостей позволяют объяснить эксперименты из работ [4–6] с единой точки зрения. Результаты расчета, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами измерений, приведенными в [4,5] для алмазных наночастиц в этиленгликоле и воде, и с результатами, приведенными в [6] для углеродных нанотрубок в тройном карбонате.

Предсказано, что для увеличения теплопроводности нужно создавать наножидкости, которые при прочих равных условиях содержат наночастицы с высоким ас-

пектным отношением длины к ширине или формируют протяженные цепочки.

Топологическое подобие цепочек алмазных наночастиц и углеродных нанотрубок позволило проводить вычисления единым методом, используя формулу Максвелла для этого случая. При вычислениях не учитывался эффект уменьшения теплопроводности из-за теплового сопротивления на границах жидкости и наночастиц — эффект Капицы. Оценки показывают, что учет этого эффекта не изменит качественного результата.

### Благодарности

Авторы благодарны А.П. Мейлахсу за проверку вычислений и продуктивное обсуждение.

### Финансирование работы

Е.Д. Эйдельман благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку (грант 18-29-19117 МК).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.U.S. Choi, J. Heat Transfer, **131** (3), 033106 (2009). DOI: 10.1115/1.3056479
- [2] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Гидродинамика* (Наука, М., 2003), § 50, зад. 2.
- [3] W. Yu, S.U.S. Choi, J. Nanopart. Res., **5** (1-2), 167 (2003). DOI: 10.1023/A:1024438603801
- [4] B.T. Branson, P.S. Beauchamp, J.C. Beam, C.M. Lukehart, J.L. Davidson, ACS Nano, **7** (4), 3183 (2013). DOI: 10.1021/nn305664x
- [5] F. Mashali, E. Languri, G. Mirshekari, J. Davidson, D. Kerns, Int. Commun. Heat Mass Transfer, **101**, 82 (2019). DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.01.007
- [6] L.X. Sang, W.M. Ai, Y.T. Wu, C.F. Ma, Int. J. Energy Res., **44** (1), 334 (2019). DOI: 10.1002/er.4923
- [7] Г. Карслоу, Д. Егер, *Теплопроводность твердых тел* (Наука, М., 1964).
- [8] В.С. Зарубин, Г.Н. Кувыркин, Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, № 376, 85 (2012).
- [9] M.M. Tawfik, Renew. Sustain. Energy Rev., **75**, 1239 (2017). DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.111
- [10] A.Ya. Vul', A.E. Aleksenskiy, E.D. Eidelman, A.V. Shvidchenko, A.T. Dideikin, V.S. Yufarov, T. Lebedev, Yu. V. Kul'veils, M.V. Avdeev, Carbon, **114**, 242 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.12.007
- [11] N.M. Kuznetsov, S.I. Belousov, D.Ya. Stolyarova, A.V. Bakizov, S.N. Chvalun, A.V. Shvidchenko, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul', Diamond Relat. Mater., **83**, 141 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.02.006
- [12] A.V. Shvidchenko, A.Yu. Vul', E.D. Eidelman, N.M. Kuznetsov, D.Yu. Stolyarova, S.I. Belousov, S.N. Chvalun, Adv. Colloid Interface Sci., **268**, 64 (2019). DOI: 10.1016/j.cis.2019.03.008