

水基 ZnO 纳米流体电导和热导性能研究

李屹同 沈凉平[†] 王浩 汪汉斌

(湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

(2013年1月18日收到; 2013年3月1日收到修改稿)

利用水热法生成了形状规则、粒径均匀的球形 ZnO 纳米颗粒, 并超声分散于水中, 制备得到稳定的水基 ZnO 纳米流体. 实验测量水基 ZnO 纳米流体在体积分数和温度变化时的电导率, 并测试室温下水基 ZnO 纳米流体在不同体积分数下的热导率. 实验结果表明, ZnO 纳米颗粒的添加较大地提高了基液 (纯水) 的热导率和电导率, 水基 ZnO 纳米流体的电导率随纳米颗粒体积分数增加呈非线性增加关系, 而电导率随温度变化呈现出拟线性关系; 纳米流体的热导率与纳米颗粒体积分数增加呈近似线性增加关系. 本文在经典 Maxwell 热导模型和布朗动力学理论的基础上, 同时考虑了吸附层、团聚体和布朗运动等因素对热导率的影响, 提出了热导率修正模型. 将修正模型预测值与实验值对比, 结果表明修正模型可以较为准确地计算出纳米流体的热导率.

关键词: 水热法, 电导率, 热导率, 热导模型

PACS: 44.10.+i, 65.20.-w

DOI: 10.7498/aps.62.124401

1 引言

随着工程应用中对热交换设备效率要求的不断提高, 传热技术正处在关键的转折点. 如何提高传热工质热导率成为了新的研究热点^[1-3]. 1995年美国 Argonne 实验室的 Choi^[4] 提出了纳米流体的概念, 指出在基液中分散纳米量级颗粒形成的新型冷却工质, 相较于传统冷却工质, 热导率有显著提升, 此研究结果引起了各国研究人员的广泛关注. 有学者指出, 纳米流体将会在电子器件、高压输电、热核发电、震荡热管、航天航空等领域有着广阔的发展前景^[5].

由于 ZnO 纳米颗粒的制备方法比较成熟, 水热生成方法具有易于实现、成本低廉、易于控制、重复性好、适合大规模生产等优点. 学者们研究了不同基液下氧化锌纳米流体的热学电学和动力学性能. Shen 等^[6] 研究了绝缘油基 ZnO 纳米流体电导率随纳米颗粒体积分数和温度变化时的规律, 结果显示电导率随体积分数的增大和温度的升高而增大, 在体积分数为 0.75%, 温度为 50 °C 时电导率增大了 973 倍. 实验对于 ZnO 乙二醇纳米流体的热

导率、黏度等输运参数及流动与传热关系, 进行了较为系统的研究^[7-9]. 研究表明, 纳米流体热导率随体积分数及温度的增加而增大, 黏度随体积分数的提高而增强, 随温度的增大而减弱. 对于水基 ZnO 纳米流体, Suganthi 和 Rajan^[10] 测量了不同温度下纳米流体 zeta 电位及黏度值, 得出的结论与乙二醇体纳米流体体系结论一致. Hong 等^[11] 研究了不同粒径对热导率的影响, 结果显示粒径越小, 热导率越大, 并指出使用激光照射的方法可以将流体中的颗粒击碎成粒径更小的颗粒, 显著增强纳米流体的热导率. Zhang 等^[12] 研究发现 ZnO 纳米流体在抗菌领域具有良好的应用前景. 水基 ZnO 纳米流体以其优越的生物适应性, 在抗菌剂领域极具发展潜力.

电导率和热导率测量方面, 水基 ZnO 纳米流体电导率的测量目前报道较少. 同时, 采用两步法制备纳米流体的过程中, 目前主要是将外购的纳米粉体分散到基液中. 从相关报道的纳米颗粒微观形态看出^[13], 外购的纳米粉体团聚往往比较明显. 在分析纳米流体的热学和电学特性时, 如果还采用单分散体系理论将会带来分析误差. 在模型计算热导率和电导率方面, 学者们提出的热导率和电导率模型

[†] 通讯作者. E-mail: soso1979@sina.com

都能较好地预测特定体系的纳米流体,但对于不同体系流体,验证尚存在误差^[14].

本文利用水热法制备粒径均匀、分散良好的 ZnO 纳米颗粒,并采用两步法制备出稳定的水基 ZnO 纳米流体.在此基础上,测量了水基 ZnO 纳米流体的导电和导热特性.在比较现有模型与测量值的基础上,分析水基 ZnO 纳米流体导热系数增强机理,并提出热导修正模型.

2 实验

2.1 氧化锌纳米流体的制备

采用两步法制备流体,首先水热法生成氧化锌颗粒:取乙酰丙酮锌,聚乙二醇和甲醇适量,搅拌、超声至溶液澄清后放入聚四氟乙烯反应釜内胆,180 °C 反应条件下加热 24 h,待样品冷却至室温,取出样品后加入乙醇使用离心机离心生成液,并倒掉上清液,重复操作 3 次后,加入去离子水离心数次,取出样品烘干后得到 ZnO 颗粒.然后将制备好的颗粒按一定体积比在去离子水中超声分散得到水基 ZnO 纳米流体.由于水热法制备的氧化锌纳米颗粒在水中的分散及稳定性良好,故未加入表面活性剂对颗粒进行表面改性,就消除了分散剂对电导测量的影响,并提高了测量的准确性.

2.2 实验测量

实验测量采用美国 DECAON 公司生产的 KD2 热导测试仪及 CT-3030 型液体电导仪.测量体积分数变化为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%, 温度变化为 10—50 °C.测量间隔为 15 min.在测量电导率的过程中,为了保证测量时温度的准确,采用水浴加热和红外测温的办法,测量温度稳定后 60 s 时的电导率示数.每个测试点测量 3 次取平均值.

3 结果讨论

3.1 ZnO 纳米颗粒表征

图 1 是制备的 ZnO 纳米颗粒 X 射线衍射图谱(XRD)与标准六方纤锌矿型 ZnO 衍射图谱的比较.从图 3 中可知二者相符,表明制备出的样品是六方纤锌矿型晶体结构.XRD 谱图中没有发现第二相的存在,表明样品为纯的 ZnO 材料.图 2 为氧化锌

颗粒的扫描电镜照片,从图 2 中可以看出颗粒球形程度较好,大小均匀,粒径约为 80—90 nm.制备的氧化锌纳米流体分散均匀,静置数天无明显分层或沉淀现象.

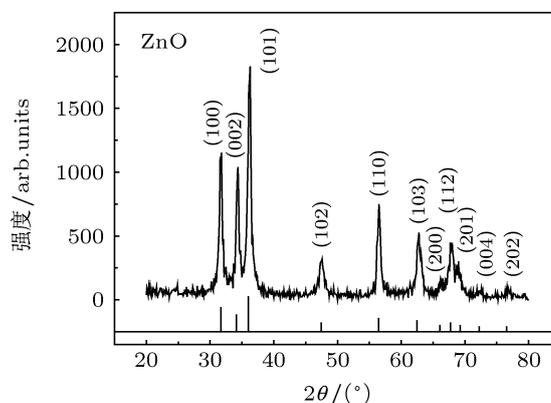


图 1 氧化锌颗粒 XRD 图谱

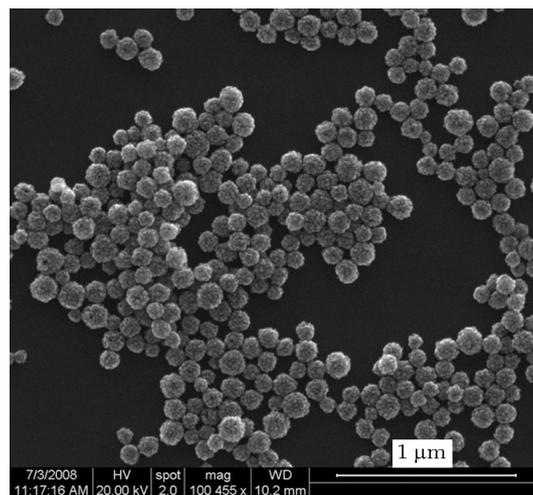


图 2 氧化锌颗粒扫描电镜照片

3.2 电导率测量结果

图 3 为 10, 20, 30, 40 和 50 °C 时水基 ZnO 纳米流体电导率随体积分数的变化关系.从图 3 中可知,水基 ZnO 纳米流体电导率随体积分数的增大而增大,呈现出非线性增加关系.当颗粒体积分数大于 0.6% 时,增长趋势明显趋缓.因为当颗粒体积分数过大时,颗粒间碰撞概率增大,形成的团聚体数量增多,减少了布朗运动作用下带电颗粒产生的附加位移.实验出于减小测量误差的考虑,未添加分散剂及表面活性剂,当体积分数大于 1% 后,纳米流体逐渐出现沉淀及分层现象,纳米流体稳定性破坏.故纳米流体体积分数测量范围为 1% 以内.图 4

为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8% 和 1.0% 颗粒体积分数下水基 ZnO 纳米流体电导率随温度的变化关系. 从图中可知, 水基 ZnO 纳米流体的电导率随温度呈现近似线性增加关系. 主要的原因一方面是温度升高基液载流子更加活跃, 自由离子浓度增大导致基液热导率增大; 更为重要的是纳米流体温度的提高加剧了纳米颗粒布朗运动的强度, 颗粒与颗粒间、颗粒与基液分子间载流子的传递速度加快, 从而纳米流体电导率增大. 当温度进一步升高, 水基 ZnO 纳米流体中水分子和纳米颗粒的布朗运动更加剧烈, 从而导致纳米流体中的微对流加剧, 载流子在单位时间内的自由行程增大, 必然会使得电导率持续增大. 通常情况下, 纳米流体的温度应在其基液的工作温度范围内.

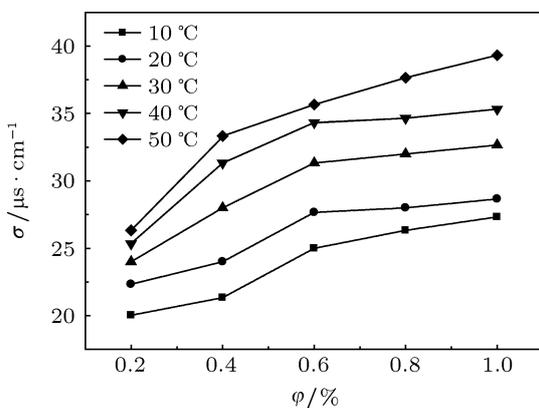


图3 不同体积分数下电导率随体积分数的变化

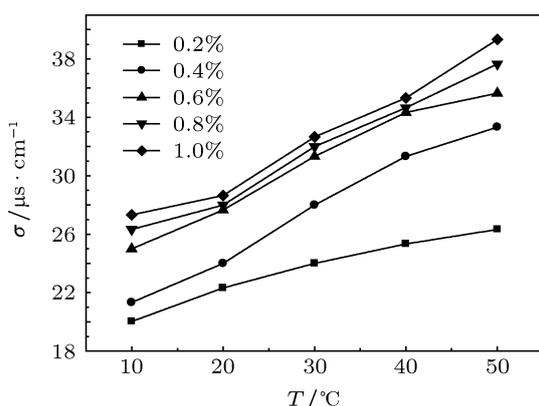


图4 不同温度下电导率随温度的变化

3.3 热导率测量结果

从图 5 中纳米流体导热系数颗粒的体积分数对的变化可知, 水热法制备的球形氧化锌颗粒纳米流体对基液的导热系数有极好的强化作用, 当颗粒

的体积分数为 1% 时, 以水为基液的纳米流体导热系数提高了约为 10%. 纳米流体的导热系数随着颗粒体积分数的增加而呈现等斜率增大.

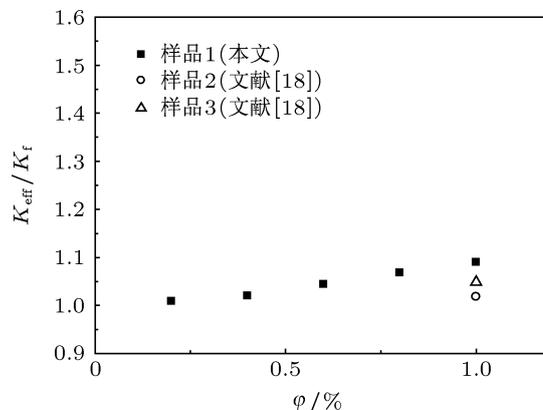


图5 纳米颗粒相对导热系数测量值与文献值的比较

Hong 等^[11] 测量了粒径 10 和 60 nm 的水基氧化锌纳米流体在体积分数为 1%, 温度为 25 °C 时的热导率. 比较本文测量值与文献测量值, 从图 5 看出, 本文测量值与文献值相比偏高. 根据粒径越小, 温度越高, 热导率越高的规律无法解释比较结果. 但从电镜图的比较可发现, Hong 等^[11] 使用的氧化锌粉体大小不均, 且团聚明显, 并非结晶性良好的颗粒. 从图 2 可知, 水热法制备的氧化锌颗粒粒径均匀且分散性良好, 不易形成稳定的团聚体, 故布朗运动较 Hong 等^[11] 的样品更为明显, 热导率的数值也应高于文献中的样品. 因此粒度均匀的颗粒和较少团聚都能增强纳米流体的热导率.

3.4 热导模型的修正及验证

3.4.1 传统模型分析

纳米流体中的纳米颗粒有效地提高了去离子水的热导率, 为进一步分析热导率增强机理, 探索适合于水基纳米流体的热导模型, 下面将几种典型的纳米流体热导模型进行分析并将计算值与测量值进行比较.

在假设固体颗粒均匀悬浮分散于液体基液中, 并且颗粒没有发生团聚的基础上, Maxwell^[15] 首先提出了计算球形固体颗粒 - 液体悬浮液热导系数的理论模型:

$$\frac{k}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2(k_p - k_f)\phi}{k_p + 2k_f - (k_p - k_f)\phi}, \quad (1)$$

式中 ϕ 为固体纳米颗粒所占体积分数, k_p 为纳米颗粒导热系数, k_f 为基液导热系数.

由于 Maxwell 模型^[15]并不能解释纳米流体热导率显著增强的现象,有学者指出^[16,17]:在纳米流体中纳米颗粒表面吸附着一定厚度的液体分子层,称为纳米流体中的吸附层,吸附层的存在是热导率增强的原因之一. Yu 等^[17]在 Maxwell 模型^[14]基础上考虑了液体吸附层并建立了如下纳米流体热导系数模型:

$$\frac{k}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2\varphi(k_p - k_f)(1 + 2L/d_p)^3}{k_p + 2k_f - \varphi(k_p - k_f)(1 + 2L/d_p)^3}, \quad (2)$$

式中, L 为液体吸附层的厚度,通常情况下 L 约为 1—3 nm, d_p 为纳米颗粒的粒径大小.

南京理工大学的 Xuan 等^[18]引入团聚体回转半径和分形的概念,将团聚体微运动引起的纳米流体热导系数增量转化为等效的球形粒子微运动产生的热导率增量,在 Maxwell 模型^[15]基础上,提出了纳米流体热导模型:

$$\frac{k}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2(k_p - k_f)\varphi}{k_p + 2k_f - (k_p - k_f)\varphi} + \frac{\rho_p \varphi C_p}{2k_f} \sqrt{\frac{k_B T}{3\pi r \mu}}, \quad (3)$$

式中 ρ_p , φ , C_p , k_B , r , μ 分别为纳米颗粒的密度、纳米颗粒的体积分数、纳米颗粒的比热容、玻尔兹曼常数、纳米颗粒团聚体的有效半径和液体动力黏度.

纳米流体热导率增强的原因,谢华清等^[16]认为主要是布朗运动、团聚体、颗粒边界液体吸附层. 丁国良等^[19]认为颗粒碰撞形成的团聚体会形成高热导率通路,增强纳米流体热导率. 将各典型模型计算值与 ZnO 纳米流体测量值对比,如图 5 所示, Maxwell 模型^[15]的计算值明显偏小. Maxwell 模型^[15]能较好地解释固-固分散体系的热导率,但在固-液两相分散体系热导率的预测中出现较大误差,说明纳米颗粒自身热导率对纳米流体的热导率影响程度小. Yu 模型^[17]计算值相比 Maxwell 模型^[15]计算值偏大, Xuan 模型^[18]计算值较为接近测量值,说明纳米颗粒表面液体吸附层和布朗运动都能影响热导率,并且布朗运动为纳米流体热导率增强的主要原因.

3.4.2 修正模型的建立及验证

综合考虑团聚体、边界吸附层和布朗运动等因素后,修正模型建立如下:首先假设纳米流体中颗粒以团聚体的形式稳定存在,由分形理论^[20]可得到团聚体内部颗粒体积分数

$$\varphi_{c,p} = \left(\frac{d_c}{d_p}\right)^{D-3}, \quad (4)$$

式中 $\varphi_{c,p}$ 为团聚体中纳米颗粒的体积分数, d_c 为团聚体直径, d_p 为颗粒直径, D 为团聚体分形维数. 在 (4) 式的基础上,通过微分求极限的方法^[19]得到了团聚体热导率:

$$k_c = \frac{D}{3} \left(\frac{d_c}{d_p}\right)^{D-3} k_p + \left[1 - \frac{D}{3} \left(\frac{d_c}{d_p}\right)^{D-3}\right] k_f. \quad (5)$$

团聚体体积分数为

$$\varphi_c = \frac{\varphi}{\varphi_{c,p}} = \varphi \left(\frac{d_p}{d_c}\right)^{D-3}, \quad (6)$$

式中 φ 为纳米流体体积分数. 代入 Yu 模型^[17]得到团聚体静态相对热导率:

$$\frac{k_1}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2\varphi_c(k_p - k_f)(1 + 2L/d_c)^3}{k_p + 2k_f - \varphi_c(k_p - k_f)(1 + 2L/d_c)^3}, \quad (7)$$

式中 k_1 为纳米流体静态热导率, L 为团聚体边界吸附层厚度. 采用类似 Xuan 等^[18]的方法,得到由于纳米粒子的微运动引起的纳米流体相对热导系数:

$$\frac{k_2}{k_f} = \frac{\rho_p \varphi C_p}{2k_f} \sqrt{\frac{2k_B T}{3\pi d_c \mu}}. \quad (8)$$

由 (7), (8) 两式可得纳米流体相对热导系数为

$$\frac{k}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2\varphi(k_p - k_f)(1 + 2L/d_c)^3 \left(\frac{d_p}{d_c}\right)^{D-3}}{k_p + 2k_f - \varphi(k_p - k_f)(1 + 2L/d_c)^3 \left(\frac{d_p}{d_c}\right)^{D-3}} + \frac{\rho_p \varphi C_p}{2k_f} \sqrt{\frac{2k_B T}{3\pi d_c \mu}} \left(\frac{d_p}{d_c}\right)^{D-3}, \quad (9)$$

式中, φ 为纳米颗粒的体积分数, k_p 为纳米颗粒热导系数, k_f 为基液热导系数, ρ_p 为纳米颗粒的密度, C_p 为纳米颗粒比热容, k_B 为玻尔兹曼常数, d_c 为纳米颗粒团聚体直径, d_p 为颗粒直径, μ 为液体动力黏度.

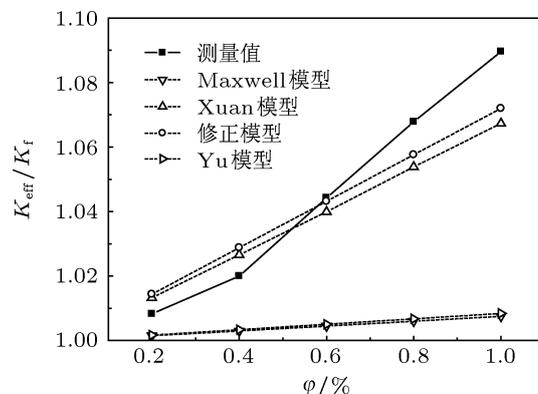


图 6 不同体积分数下热导率的变化及模型预测值

实验测得 10 °C 纯水热导率 k_f 为 $0.5814 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (取 $L = 2 \text{ nm}$, $d_c = 160 \text{ nm}$, $D =$

2.64, $C_p = 618.61 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). 如图 6 所示, 修正模型的相对热导率计算值较 Xuan 模型^[18] 有小幅增大, 并与测量值拟合得更接近. 说明考虑团聚体形成的静态导热通道和吸附层等因素对水基 ZnO 纳米流体的热导率的影响是必要的, 同时进一步证明了纳米颗粒的微运动是水基 ZnO 纳米流体热导率增强的主要因素.

4 结论

本文通过水热法制备出球形粒径均匀的纳米 ZnO 颗粒, 并超声分散于去离子水中, 得到极稳定的水基 ZnO 纳米流体. 与基液相比, 水基 ZnO 纳米

流体的热导率和电导率均有显著提高. 水基 ZnO 纳米流体的电导率随纳米颗粒体积分数呈非线性增加关系, 而电导率随温度变化呈现出拟线性关系; 纳米流体的热导率与纳米颗粒体积分数增加呈近似线性增加关系, 且电导率随温度增大趋势趋于平缓. 通过现有模型的计算值与实验值比较分析发现, 颗粒的布朗运动是纳米流体热导率增强的主要因素. 综合考虑团聚体、边界吸附层及布朗运动等因素建立了热导率修正模型. 对比预测值与测量值, 修正模型能较好地与实验值符合, 说明新建立的热导率修正模型适用于水基 ZnO 纳米流体的热导率计算.

-
- [1] Das S K, Choi S U S, Patel H 2006 *Heat Transfer Eng.* **27** 3
- [2] Li Y J, Zhou J E, Tung S, Schneider E, Xi S Q 2009 *Powder Technol.* **196** 89
- [3] Xie H Q, Chen L F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2513 (in Chinese) [谢华清, 陈立飞 2009 物理学报 **58** 2513]
- [4] Choi S U S, Siginer D A, Wang H P 1995 *Developments and Applications of non-Newtonian Flows* (New York: The American Society of Mechanical Engineers) p99
- [5] Saidura R, Leongb K Y, Mohammadc H A 2011 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **15** 1646
- [6] Shen L P, Wang H, Dong M, Ma Z C, Wang H B 2012 *Phys. Lett. A* **376** 1053
- [7] Saleh R, Putra N, Prakoso S P, Septiadi W N 2013 *Int. J. Therm. Sci.* **63** 125
- [8] Lee G J, Kim C K, Lee M K, Rhee C K, Kim S, Kim C 2012 *Thermochim. Acta* **542** 24
- [9] Yu W, Xie H Q, Chen L F, Li Y 2009 *Thermochim. Acta* **491** 92
- [10] Suganthi K S, Rajan K S 2012 *Asian J. Sci. Res.* **5** 207
- [11] Hong J, Kim S H, Kim D 2007 *J. Phys.* **59** 301
- [12] Zhang L L, Ding Y L, Povey M 2008 *Prog. Nat. Sci.* **18** 939
- [13] Shen L P 2012 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [沈谅平 2012 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [14] Jiang W T 2009 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [姜未汀 2009 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [15] Maxwell J C 1981 *A Treatise on Electricity and Magnetism* (Oxford: Clarendon Press) p440
- [16] Xie H Q, Xi T G, Wang J C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1444 (in Chinese) [谢华清, 奚铜庚, 王锦昌 2003 物理学报 **52** 1444]
- [17] Yu W, Choi S 2003 *J. Nanopart. Res.* **5** 167
- [18] Xuan Y M, Li Q, Hu W F 2003 *AICHE J.* **49** 1038
- [19] Ding G L, Jiang W T, Peng H, Hu H T 2010 *J. Eng. Thermophys. Rus.* **31** 1281 (in Chinese) [丁国良, 姜未汀, 彭浩, 胡海涛 2010 工程热物理学报 **31** 1281]
- [20] Wang B X, Zhou L Z, Peng X F 2003 *Int. J. Heat Mass Trans.* **46** 2665

Investigation on the thermal and electrical conductivity of water based zinc oxide nanofluids

Li Yi-Tong Shen Liang-Ping[†] Wang Hao Wang Han-Bin

(Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 18 January 2013; revised manuscript received 1 March 2013)

Abstract

Spherical ZnO nanoparticles each with a uniform size are synthesized by a hydrothermal method. These ZnO nanoparticles are then dispersed into water by ultrasonic vibrating to form stable nanofluids. The electrical conductivity of water-based ZnO nanofluids with a variety of temperature and volumetric fractions are investigated. The volumetric-fraction-dependent thermal conductivity is also measured at room temperature. Experiments indicate that the electrical conductivity of ZnO nanofluid reveals a non-linear relationship versus volumetric fraction. However, it presents a quasi linear relationship versus temperature. The thermal conductivity is enhanced nearly linearly with volumetric fraction increasing. Moreover, a modified model is established based on Maxwell thermal conductivity model and Brownian dynamics theory by considering boundary adsorption layer, aggregation and Brownian motion of nanoparticles in the fluid. The expected thermal conductivity values based on the modified model are in good agreement with our experimental data, suggesting that our modified model might be more accurately adapted to the nanofluids thermal conductivity.

Keywords: hydrothermal method, electrical conductivity, thermal conductivity, thermal conductivity model

PACS: 44.10.+i, 65.20.-w

DOI: 10.7498/aps.62.124401

[†] Corresponding author. E-mail: soso1979@sina.com