

03

О коэффициенте теплопроводности наножидкостей

© В.Я. Рудяк, А.А. Белкин, Е.А. Томилина

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
E-mail: rudyak@sibstrin.ru

Поступило в Редакцию 9 марта 2010 г.

Методом молекулярной динамики изучено влияние наночастиц на эффективный коэффициент теплопроводности наножидкостей. Показано, что теплопроводность наножидкости всегда превышает теплопроводность несущей жидкости; это превышение зависит от массы наночастиц, их размера и объемной концентрации. Увеличение массы наночастиц при постоянном радиусе приводит к более сильному росту теплопроводности, так что плотность материала наночастиц является важным фактором, определяющим изменение коэффициента теплопроводности наножидкости.

Наножидкости представляют собой двухфазную систему, состоящую из несущей среды (жидкости или газа) и наночастиц, т.е. частиц с характерными размерами от 1 до 100 nm. Типичными несущими жидкостями являются вода или какие-либо органические жидкости (этиленгликоль, масла, биологические жидкости), полимерные растворы и т.д. В качестве твердых наночастиц обычно выступают частицы химически устойчивых металлов или оксидов металлов. Исследования, проведенные в последнее десятилетие в США, Японии, Южной Корее, Китае, Австралии и некоторых других странах, показали, что эффективность различных теплообменных устройств с наножидкостями оказывается несопоставимой с устройствами, где используются обычные теплоносители. Кроме того, двухфазные теплоносители с макроскопическими частицами не удастся использовать из-за их седиментации, тогда как наночастицы не седиментируют. Следует также добавить, что использование наножидкостей позволяет отводить тепло при комнатных температурах охладителя, в отличие от традиционных низкотемпературных охладителей. Помимо этого использование наножидкостей в качестве рабочих элементов является одним из наиболее перспективных

методов создания новых теплоэнергетических установок, установок по транспортировке тепловой энергии, различных МЭМС-систем.

Высокая практическая мотивация получения высокотеплопроводящих жидкостей привела к тому, что несколько десятков групп на разных континентах активно заняты изучением теплопроводности наножидкостей. Полученные результаты, однако, оказываются весьма противоречивыми (см., например, обзоры [1,2]). Связано это с несколькими обстоятельствами. Прежде всего, в экспериментах изучалась главным образом зависимость эффективного коэффициента теплопроводности наножидкости от объемной концентрации наночастиц и соотношения коэффициентов теплопроводности наночастиц и несущей жидкости. Вместе с тем существуют экспериментальные данные, которые прямо или косвенно указывают на зависимость коэффициента теплопроводности от размера наночастиц [3,4]. На это указывают и данные по эффективной вязкости, полученные с помощью кинетической теории для наногазовзвесей [5] и молекулярно-динамического моделирования для наносuspензий [6]. Экспериментально создать монодисперсную наножидкость невозможно, это существенно осложняет процесс интерпретации полученных данных. „Идеальный“ эксперимент с наножидкостью, где контролировались бы размер частиц, их масса и т.п., можно провести с использованием метода молекулярной динамики. Такое моделирование и являлось целью данной работы. Наночастицы и молекулы несущей среды моделировались системой упругих твердых сфер различного радиуса и массы. Изучалась зависимость эффективного коэффициента теплопроводности от отношения масс M/m , радиусов R/r наночастиц и молекул, объемной доли частиц ϕ и приведенной плотности несущей среды $\rho_m = 4\pi nr^3/3$, где n — концентрация молекул среды. В ряде экспериментальных работ было установлено, что наножидкости даже с малым объемным содержанием частиц имеют экстремально высокое (не описываемое ни одной из существующих теорий) превышение теплопроводности по сравнению с несущей жидкостью [4,7]. Такие концентрации наиболее интересны и с практической точки зрения. Поэтому в данной работе мы ограничились изучением влияния малых концентраций наночастиц (их объемная доля изменялась в пределах от 10^{-3} до 10^{-2}). Молекулярно-динамическое моделирование коэффициента теплопроводности значительно сложнее и существенно более ресурсоемкое, нежели моделирование и диффузии наночастиц и эффективного коэффициента вязкости наножидкостей.

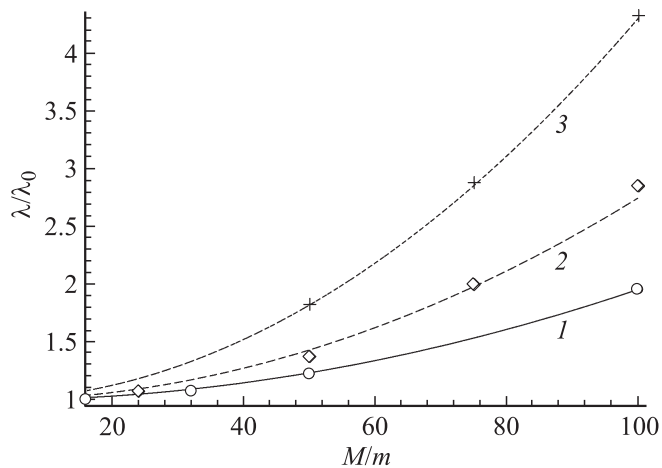


Рис. 1. Зависимость относительного коэффициента теплопроводности от массы наночастиц при разных объемных концентрациях: $\phi = 0.12\%$ (метки \circ), $\phi = 0.24\%$ (метки \diamond), $\phi = 0.48\%$ (метки $+$). Кривые 1–3 соответствуют параболическим аппроксимациям результатов.

Поэтому в данной работе приводятся систематические данные лишь для малых частиц, $R/r = 2, 3$ и 4 , а отношение масс изменялось в диапазоне от 25 до 250. Такое соотношение радиусов соответствует моделированию наночастиц с характерными размерами 1–2 нм.

Было установлено, что в зависимости от параметров системы превышение теплопроводности $\Delta\lambda = (\lambda - \lambda_0)/\lambda_0$ изменялось в диапазоне от нескольких процентов до сотен процентов. Здесь λ, λ_0 — коэффициенты теплопроводности наножидкости и несущей среды соответственно. Коэффициент теплопроводности наножидкости помимо зависимости от объемной концентрации наночастиц существенно зависит от размера наночастиц и их массы. На рис. 1 представлена зависимость нормированного коэффициента теплопроводности λ/λ_0 от отношения масс наночастицы и молекулы при разных объемных концентрациях частиц. Здесь $R/r = 3, \rho_m = 0.148$. Увеличение массы наночастицы при фиксированном размере приводит к росту теплопроводности, зависимость от нее описывается квадратичным законом: $\Delta\lambda \sim (M/m)^2$.

Коэффициент теплопроводности наножидкости увеличивается и с ростом объемной доли наночастиц ϕ . При малых объемных концентрациях вплоть до $\phi \sim 0.3\%$ эта зависимость для разных отношений M/m и R/r линейна

$$\lambda/\lambda_0 = 1 + a(M/m, R/r)\phi,$$

но коэффициент a является функцией размеров и массы наночастицы. При дальнейшем увеличении объемной концентрации наночастиц рост теплопроводности замедляется, в отличие от вязкости, где при больших концентрациях она растет пропорционально ϕ^2 . Наличие такого замедления роста коэффициента теплопроводности фиксировалось для наножидкостей и экспериментально [8].

Результаты моделирования, представленные на рис. 1, показывают весьма значительное увеличение теплопроводности наножидкостей даже при небольших концентрациях частиц. Степень этого увеличения существенно зависит от массы наночастиц. Поскольку каждая кривая на этом рисунке построена для наночастиц с фиксированным радиусом, то квадратичная зависимость роста теплопроводности от массы наночастиц означает одновременно и квадратичную зависимость от плотности

$$\Delta\lambda \sim (\rho_p/\rho_m)^2, \quad (1)$$

где ρ_p — плотность материала наночастицы. Именно этим, на наш взгляд, объясняется высокая теплопроводность наножидкостей с золотыми наночастицами [4] по сравнению с частицами из других материалов.

В случае, если при заданной массе наночастиц варьируется их размер, увеличение радиуса наночастиц приводит к уменьшению эффективного коэффициента теплопроводности. Так, для наножидкости с $M/m = 100$, $\phi = 0.12\%$, $\rho_m = 0.148$ при увеличении радиуса частицы R/r от 3 до 4 относительный коэффициент теплопроводности уменьшается с 1.96 до 1.28.

В силу выполнения соотношения (1) эффективный коэффициент теплопроводности будет расти с уменьшением плотности несущей среды. Это иллюстрирует рис. 2. Здесь приведенная плотность несущей среды ρ_m изменяется в диапазоне от 0.148 до 0.37. Во всех случаях размер наночастиц был одинаков и равен $R/r = 3$, а объемная концентрация — $\phi = 0.12\%$. Коэффициент λ/λ_0 практически линейно увеличивается с ростом обратной плотности несущей среды $\alpha \sim 1/\rho_v$. Таким образом,

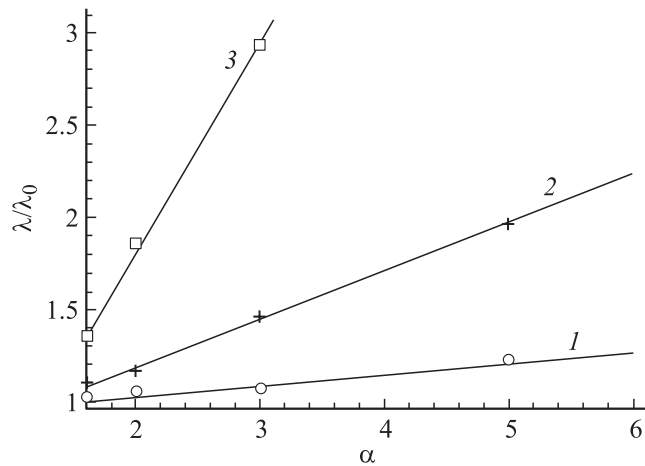


Рис. 2. Зависимости относительного коэффициента теплопроводности от обратной объемной плотности среды $\alpha = \pi(3\sqrt{2}\rho_m)^{-1}$. Прямые 1–3 соответствуют линейным аппроксимациям результатов (метки) для $M/m = 50, 100, 200$.

теплопроводность наножидкости определяется не только объемной, но и массовой концентрацией наночастиц.

В данной работе показано, что важнейшими факторами, которые следует учитывать при изучении коэффициента теплопроводности наножидкостей и интерпретации соответствующих экспериментальных данных, являются размер наночастиц и соотношение плотности материала наночастиц и несущей среды. Это соответствует данным, полученным ранее с помощью кинетической теории в [5], подтвержденным экспериментально [9]. Существенная зависимость коэффициентов переноса наножидкости от размера наночастиц и их массы особенно важна для не слишком больших частиц. Для наножидкостей с крупными частицами ($R > 50$) нм такой зависимостью, по-видимому, практически можно будет пренебречь.

Наконец следует отметить, что все феноменологические теории, начиная с классической теории Максвелла, предполагают, что коэффициент теплопроводности дисперсной жидкости зависит от соотношения теплопроводностей несущей жидкости и дисперсных частиц. При малых концентрациях наночастиц, рассматриваемых в данной

статье, вклад, обусловленный соотношением теплопроводностей в этих теориях, пренебрежимо мал. Наличие существенно разных теплопроводностей несущей жидкости и дисперсных частиц обусловлено несколькими факторами, главными из которых являются различные сечения рассеяния, изменение ближнего порядка в наножидкостях по сравнению с несущей средой и перенос внутренней энергии. Первые два обстоятельства в молекулярно-динамическом моделировании процессов переноса естественным образом учитываются. Однако перенос внутренней энергии здесь не учтен, что в принципе чрезвычайно сложно сделать в молекулярной динамике. Учет же реальности потенциала, в частности наличие межмолекулярного притяжения, является важным фактором, но не определяющим. Особенно если параметры потенциала твердых сфер брать из соответствующих экспериментальных данных, как это обычно и делается.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы Минобрнауки РФ „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (проект № П230), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-08-00164) и гранта № НШ-454.2008.1 поддержки ведущих научных школ.

Список литературы

- [1] *Keblinski P., Eastman J.A., Cahill D.G.* // *Materials Today*. June 2005. P. 36–44.
- [2] *Keblinski P., Prasher R., Eapen J.* // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 1089–1097.
- [3] *Putnam S.A., Cahill D.G., Braun P.V.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 084308.
- [4] *Kumar D.H., Patel H.E., Rajeev Kumar V.R., Sundararajan T., Pradeep T., Das S.K.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. N 14. P. 144301.
- [5] *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.* // *ДАН.* 2003. Т. 392. № 4. С. 624–627.
- [6] *Рудяк В.Я., Белкин А.А., Егоров В.В.* // *ЖТФ.* 2009. Т. 79. В. 8. С. 18–25.
- [7] *Eastman J.A., Choi U.S., Li S., Soyez G., Thompson L.J., DiMelfi R.J.* // *Inv. paper to Int. Symp. on Metastable Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Materials.* December 7–12, 1998, Wollongong, Australia.
- [8] *Zhu H.T., Zhang C.Y., Tang Y.M., Wang J.X.* // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 1646–1650.
- [9] *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Насибулин А.Г., Кауппинен Е.И.* // *ДАН.* 2002. Т. 386. № 5. С. 624–627.