

03

Исследование коэффициентов вязкости и теплопроводности суспензий с одностенными углеродными нанотрубками

© А.В. Минаков^{1,2}, М.И. Пряжников^{1,2}, Д.В. Гузей^{1,2}, Д.В. Платонов^{1,2}¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия² Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: Aminakov@sfu-kras.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2019 г.

В окончательной редакции 18 октября 2019 г.

Принято к публикации 31 октября 2019 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований коэффициентов вязкости и теплопроводности суспензий с одностенными углеродными нанотрубками. Диапазон массовых концентраций нанотрубок составляет от 0.05 до 0.25 wt.%. Суспензии проявляют неньютоновское поведение. Получены зависимости реологических параметров суспензий от концентрации нанотрубок. Установлено влияние свойств базовой жидкости на коэффициент вязкости и теплопроводности суспензий.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, суспензия, теплопроводность, вязкость, несущая жидкость.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.03.48988.18059

Нанотрубки представляют собой цилиндрические структуры, имеющие высокое аспектное отношение (отношение длины к диаметру нанотрубки), диаметр которых составляет до нескольких нанометров. Стенки цилиндрических нитей представляют собой свернутые графеновые плоскости, состоящие из шестиугольников, в вершинах которых располагаются атомы углерода. По количеству стенок углеродные нанотрубки (УНТ) разделяют на одностенные и многостенные. Многостенные углеродные нанотрубки впервые были экспериментально получены в 1952 г. [1]. Первые фотографии одностенных углеродных нанотрубок были представлены в работах [2,3]. С момента открытия УНТ их свойства достаточно широко изучались. Были рассмотрены упругие свойства [4], проводимость [5], функционализация УНТ [6] и т.д. К изучению же свойств суспензий с УНТ приступили не так давно.

Первым исследованием суспензий с УНТ, по-видимому, была работа Чоя с соавторами [7]. Авторы [7] исследовали суспензии УНТ на основе синтетического α -олефинового масла. Они получили прирост коэффициента теплопроводности 159% при концентрации УНТ 1 vol.%. Затем последовала серия исследований теплопроводности суспензий с УНТ, основные результаты этих работ можно найти в обзорах [8–10].

В течение двух последних десятилетий было проведено достаточно большое количество исследований свойств водных суспензий с УНТ, также имеется несколько работ с этиленгликолем и изопропиловым спиртом в качестве несущей жидкости. Однако анализ литературных данных показывает, что самостоятельное исследование влияния базовой жидкости на коэффициенты суспензий с УНТ не проводилось.

В настоящей работе проведено исследование суспензии с одностенными углеродными нанотрубками.

В качестве базовых жидкостей рассмотрены дистиллированная вода, этиленгликоль и изопропиловый спирт. Были выполнены измерения коэффициента вязкости и теплопроводности суспензий.

В работе использовались одностенные углеродные нанотрубки (порошок) TUBALL™ (OCSiAl, Россия), которые были изготовлены компанией ООО „Плазмохимические технологии“. Параметры порошка УНТ, предоставленного производителем, приведены в таблице. В качестве базовых жидкостей были использованы дистиллированная вода, получаемая очищением проточной воды при помощи монодистиллятора GFL-2004, этиленгликоль (чда) и изопропиловый спирт (хч) (производства АО „ЭКОС-1“).

Концентрация нанотрубок варьировалась от 0.05 до 0.50 wt.%. Необходимое количество УНТ добавлялось в исследуемую жидкость. Полученная суспензия сначала механически тщательно перемешивалась, а затем подвергалась ультразвуковой обработке с помощью ультразвукового аппарата „Волна“ (модель УЗТА-0,4/22-ОМ) в течение 90 min. Все образцы были приготовлены при комнатной температуре. В водных суспензиях использовался 1 wt.% додецилсульфата натрия. Поверхностно-активное вещество было нужно для получения стабильной коллоидной суспензии.

Теплопроводность измерялась с помощью метода нагретой нити. Подробное описание процесса измерения теплопроводности и калибровки представлено в работе [11]. Значения теплопроводности были определены как среднее по пяти измерениям. Итоговая относительная погрешность измерения коэффициента теплопроводности составляла 3%.

Измерение вязкости проводилось с помощью вискозиметра OFITE 1100 [12]. Динамическая вязкость определялась в диапазоне скоростей сдвига от 10 до 1000 s⁻¹.

Параметры одностенных УНТ

Параметр	Значение	Метод оценки
Содержание углерода, wt.%	86 ± 1	ТГА, ЭДА
Содержание УНТ, wt.%	75 ± 1	ПЭМ, ТГА
Содержание металлических примесей, wt.%	14 ± 1	ЭДА, ТГА
Количество стенок в УНТ	1	ПЭМ
Длина, μm	> 5	АСМ
Средний диаметр УНТ, nm	1.6 ± 0.5	КР-спектроскопия, ПЭМ
Коэффициент G/D	67	КР-спектроскопия, 532 nm
Полная удельная поверхность, m^2/g	500	Адсорбция N_2 при 77 К

Примечание. ТГА — термогравиметрический анализ, ЭДА — энергодисперсионный анализ, ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия, АСМ — атомно-силовая микроскопия, КР-спектроскопия — спектроскопия комбинационного рассеяния.

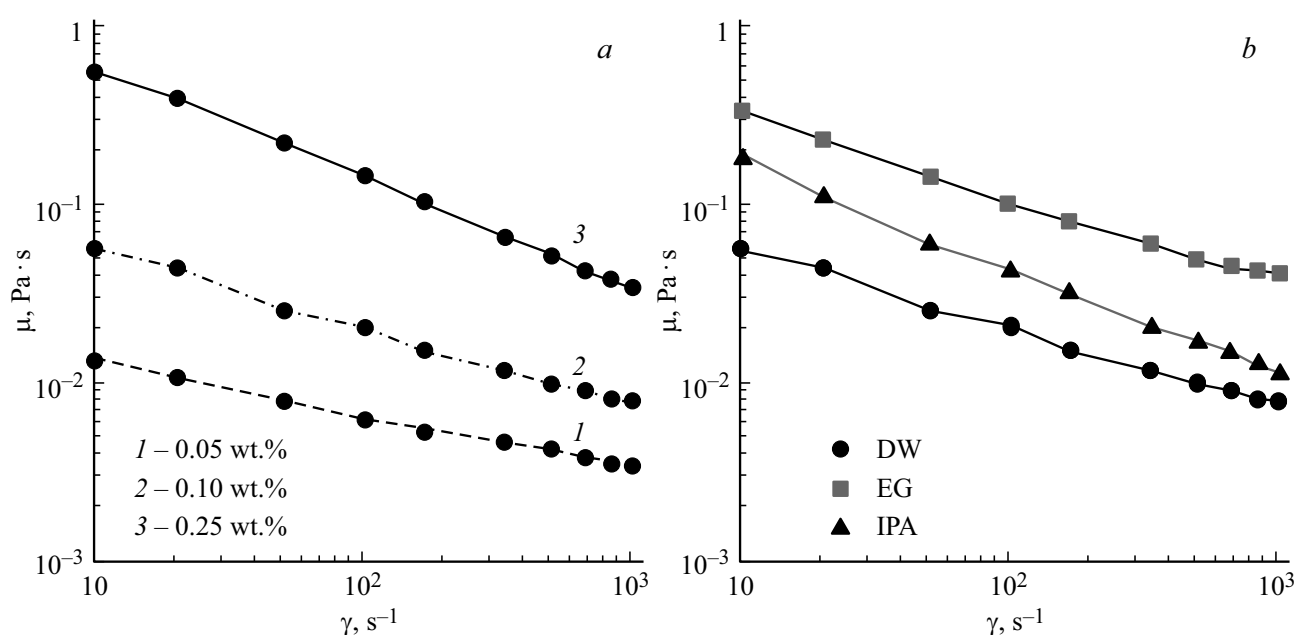


Рис. 1. Зависимость коэффициента вязкости суспензий от скорости сдвига. *a* — суспензии на основе дистиллированной воды; *b* — суспензии с массовой концентрацией УНТ $w = 0.10$ wt.% с разной базовой жидкостью (DW — дистиллированная вода, EG — этиленгликоль, IPA — изопропиловый спирт).

Точность измерений коэффициента вязкости была не ниже 2%. Измерения коэффициентов теплопроводности и вязкости проведены при постоянной температуре суспензии (298.15 K).

Анализ результатов измерений вискозиметром показал, что нанотрубки оказывают определяющее влияние на вязкость и реологию суспензии. Суспензии с углеродными нанотрубками являются неньютоновскими даже при очень низких концентрациях (рис. 1, *a*). При этом такое поведение наблюдалось для всех рассмотренных нами базовых жидкостей, которые сами по себе являются ньютоновскими (рис. 1, *b*).

Наибольшую относительную вязкость суспензий (по отношению к вязкости базовой жидкости) имеет суспензия на основе дистиллированной воды, а наименьшую — на основе этиленгликоля. При этом если расположить

базовые жидкости в порядке повышения коэффициента вязкости, то сначала идет дистиллированная вода, а затем изопропиловый спирт и этиленгликоль.

Реология исследуемых суспензий хорошо описывается степенной моделью

$$\mu = k_v \gamma^{n-1}, \quad (1)$$

где μ — коэффициент вязкости суспензии [Pa·s], k_v — индекс консистенции [Pa·s^{*n*}], γ — скорость сдвига [s⁻¹], n — показатель степени.

Анализ реологических данных показывает, что зависимости индекса консистенции k_v и показателя степени n суспензий с достаточно хорошей точностью (коэффициент достоверности корреляции $R^2 \geq 0.996$)

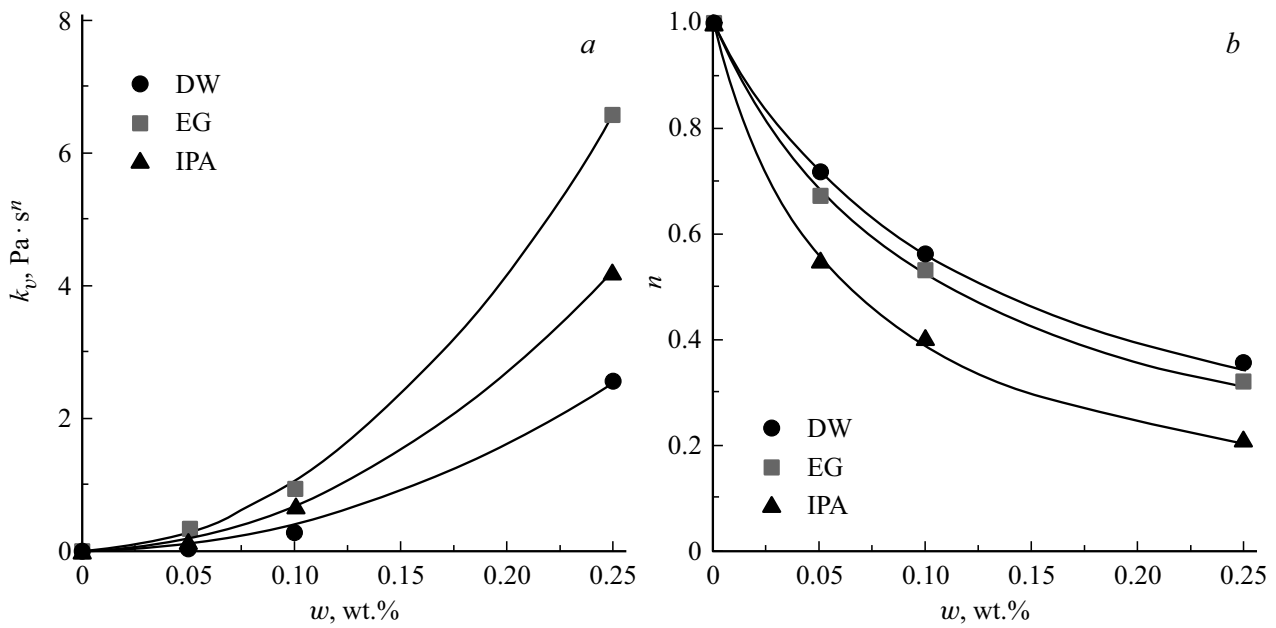


Рис. 2. Зависимость индекса консистенции k_v (a) и показателя степени n (b) суспензий от концентрации УНТ. Символы — эксперимент, линии — корреляции.

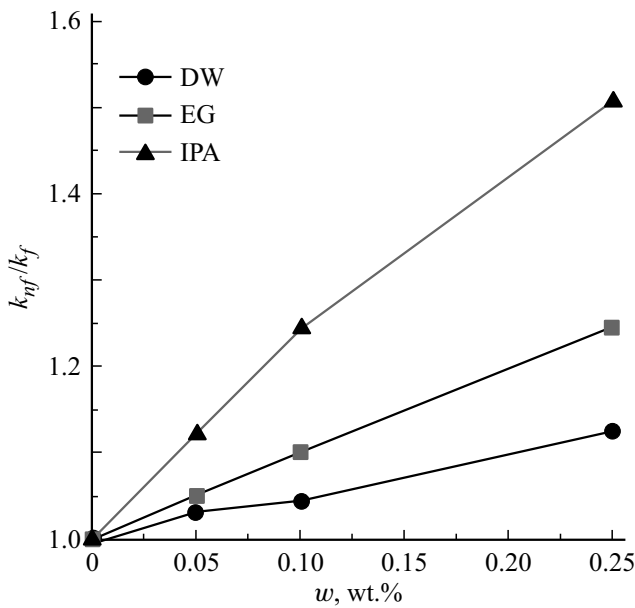


Рис. 3. Зависимость относительного коэффициента теплопроводности суспензий от массовой концентрации УНТ.

описываются корреляциями следующего вида:

$$k_v(w) = aw^2 + \mu_0, \tag{2}$$

$$n(w) = b/(w + b), \tag{3}$$

где w — массовая концентрация [wt.%], μ_0 — коэффициент вязкости базовых жидкостей при температуре 298.15 К [Pa·s]. Коэффициенты a и b были определены

для всех исследуемых суспензий (см. сплошные линии на рис. 2):

для воды

$$k_v(w) = 40.58w^2 + 0.89 \cdot 10^{-3},$$

$$n(w) = 0.130/(w + 0.130),$$

для изопропилового спирта

$$k_v(w) = 67.49w^2 + 2.06 \cdot 10^{-3},$$

$$n(w) = 0.064/(w + 0.064),$$

для этиленгликоля

$$k_v(w) = 103.9w^2 + 17.1 \cdot 10^{-3},$$

$$n(w) = 0.111/(w + 0.111).$$

Исследование коэффициента теплопроводности суспензий позволило получить следующие выводы. Зависимость относительного коэффициента теплопроводности k_{nf}/k_f суспензий (отнесенного к коэффициенту теплопроводности несущей жидкости k_f) от концентрации УНТ приведена на рис. 3. Как видно, базовая жидкость существенно влияет на коэффициент теплопроводности суспензии. При массовой концентрации нанотрубок 0.25 wt.% в дистиллированной воде коэффициент теплопроводности увеличился на 13%, для суспензии на основе этиленгликоля вырос на 24%, а для суспензий на изопропиловом спирте это превышение составило 51%. При этом максимальный измеренный коэффициент теплопроводности из всех рассмотренных

жидкостей имеет вода ($0.608 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), далее этиленгликоль ($0.252 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), а затем изопропиловый спирт ($0.135 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Таким образом, впервые было установлено, что приращение коэффициента теплопроводности наносuspензий при добавлении в нее УНТ тем выше, чем ниже коэффициент теплопроводности базовой жидкости.

Связь между коэффициентом теплопроводности суспензии и концентрацией частиц была впервые получена в рамках теории Максвелла [13]. Он рассматривал суспензии только со сферическими частицами, не взаимодействующими друг с другом. Позднее Гамильтон и Кроссер обобщили модель Максвелла для несферических частиц [14]. Следует отметить, что приращение коэффициента теплопроводности суспензий с УНТ, рассчитанного в рамках теории Гамильтона и Кроссера, составляет всего 4–5% (для исследуемых базовых жидкостей и максимальной концентрации УНТ). Это намного ниже измеренных значений.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование коэффициентов вязкости и теплопроводности суспензии с углеродными нанотрубками. В качестве несущей рассмотрены три базовые жидкости: дистиллированная вода, этиленгликоль и изопропиловый спирт. Получено, что суспензии с УНТ уже при низких их концентрациях (0.05 wt.%) проявляют неньютоновское поведение. Установлено, что вязкость суспензий хорошо описывается степенной моделью. Построены корреляции зависимостей реологических параметров от массовой концентрации для суспензий с различными базовыми жидкостями. Установлено, что относительная вязкость суспензии тем выше, чем ниже вязкость базовой жидкости.

Показано увеличение коэффициента теплопроводности суспензии на основе изопропилового спирта в 1.51 раза при концентрации 0.25 wt.% УНТ. Установлено, что приращение коэффициента теплопроводности наносuspензий при добавлении в нее УНТ тем выше, чем ниже коэффициент теплопроводности несущей жидкости.

Углеродные нанотрубки имеют преимущество по сравнению с другими наночастицами (например, оксидными) при использовании их в качестве добавок для повышения коэффициента теплопроводности теплоносителей. Так, для увеличения коэффициента теплопроводности суспензий на 25–30% необходимо примерно 20–25 wt.% оксидных наночастиц [15], в то время как УНТ требуется примерно в 100 раз меньше. При этом в жидкостях с плохой теплопроводностью, как было отмечено, этот эффект еще выше. Это делает УНТ наиболее перспективным материалом для управления теплопроводностью теплоносителей.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ Сибирскому федеральному университету в 2019 г. (проект номер 16.8368.2017/БЧ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М. // ЖФХ. 1952. Т. 26. В. 1. С. 88–95.
- [2] Iijima S., Ichihashi T. // Nature. 1993. V. 363. P. 603–605. DOI: 10.1038/363603a0
- [3] Bethune D.S., Kiang C.H., De Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. // Nature. 1993. V. 363. P. 605–607. DOI: 10.1038/363605a0
- [4] Городцов В.А., Лисовенко Д.С. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 1. С. 35–41.
- [5] Давлеткильдеев Н.А., Соколов Д.В., Болотов В.В., Лобов И.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 4. С. 47–55.
- [6] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 19. С. 8–15.
- [7] Choi S.U.S., Zhang Z.G., Yu W., Lockwood F.E., Grulke E.A. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 2252–2254. DOI: 10.1063/1.1408272
- [8] Murshed S.M.S., De Castro C.A.N. // Renew. Sust. Energy Rev. 2014. V. 37. P. 155–167. DOI: 10.1016/j.rser.2014.05.017
- [9] Sadri R., Ahmadi G., Togun H., Dahari M., Kazi S.N., Sadeghinezhad E., Zubir N. // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. N 1. P. 151–167.
- [10] Sabiha M.A., Mostafizur R.M., Saidur R., Mekhilef S. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 93. P. 862–871. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.10.071
- [11] Минаков А.В., Рудяк В.Я., Гузей Д.В., Пряжников М.И., Лобасов А.С. // ИФЖ. 2015. Т. 88. № 1. С. 148–160.
- [12] Minakov A.V., Rudyak V.Ya., Pryazhnikov M.I. // Coll. Surf. A. 2018. V. 554. P. 279–285. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.06.051
- [13] Maxwell J.C. A treatise on electricity and magnetism. Oxford: Oxford Univ. Press., 1904. P. 435.
- [14] Hamilton R.L., Crosser O.K. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1962. V. 1. P. 187–191. DOI: 10.1021/i160003a005
- [15] Pryazhnikov M.I., Minakov A.V., Rudyak V.Ya., Guzei D.V. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 104. P. 1275–1282. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.09.080