

06

Теплофизические свойства водных наножидкостей, модифицированных углеродными наноструктурами

© А.А. Возняковский,¹ А.П. Возняковский,² Е.И. Калашникова,¹ С.В. Кидалов,¹ Е.Д. Эйдельман¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

²Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева,
198035 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: alexey_inform@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2024 г.

В окончательной редакции 3 октября 2024 г.

Принято к публикации 3 октября 2024 г.

Представлены результаты исследования теплопроводности и вязкости наножидкостей на водной основе, модифицированных коммерческим детонационным наноалмазом (ДНА), прошедшим очистку в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, что позволило получить дисперсность до 90 nm. Также, используя данную методику очистки, стало возможно получить устойчивые наножидкости на основе ДНА с содержанием до 1 vol.%, а также получить рост теплопроводности до 26% при 55°C, однако добавление ДНА привело к росту вязкости конечной наножидкости до 62%. Для установления наиболее важных параметров с целью получения высокой теплопроводности экспериментальные данные были сравнены с теоретическими расчетами по моделям, а также проведено сравнение с другим углеродным наноматериалом — малослойным графеном с теплопроводностью, аналогичной ДНА.

Ключевые слова: наножидкость, наноалмаз, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, вязкость, теплопроводность.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59718.282-24

Введение

Жидкостное охлаждение является одним из наиболее распространенных способов отвода излишнего тепла от работающих механизмов, устройств мощной электроники и режущих инструментов при обработке различных изделий. Ключевым элементом жидкостного охлаждения является сама жидкость, которая выступает в роли теплоносителя. Помимо высоких теплофизических свойств, жидкость должна иметь как можно более низкую вязкость так как часто жидкость принудительно перекачивается по системе с помощью насосов. Однако несмотря на интенсивное развитие техники в качестве теплоносителя в жидкостных системах до сих пор используются давно известные жидкости, такие, как вода, спирты и т.д., которые не могут отводить тепло с нужной эффективностью. Поэтому исследователи активно пытаются получить более эффективные охлаждающие жидкости — так называемые наножидкости — путем создания устойчивых суспензий наноматериалов с высокой теплопроводностью, таких как, например, наноалмаз (НА).

Основной причиной использования НА при создании наножидкостей является рекордная теплопроводность алмаза, которая составляет до 2000 W/(m·K) [1].

Существует большое количество методов для определения теплофизических характеристик наножидкостей [2]. В работе [3] авторы, используя 1 vol.% поверхностно-модифицированных НА с дисперсностью

11 nm, показали, что им удалось достичь роста теплопроводности по сравнению с исходной водой на 12.7 и 22.8% при температурах 20 и 60°C, в то время как динамическая вязкость возросла в 1.5 и 1.8 раз соответственно. В работе [4] авторам удалось достичь роста теплопроводности при использовании 3 vol.% НА около 7.2 и 9% по сравнению с исходной водой при температурах 30 и 50°C соответственно. В работе [5] авторы, используя 0.25 mass% НА размером 6 nm, сумели получить рост теплопроводности на 15% при 60°C по сравнению с исходной водой. В работе [6] авторы, используя 1 vol.% НА со средним размером 11 nm, получили рост теплопроводности на 22.8% при 60°C, в то время как рост динамической вязкости составил 79%. Как отмечают авторы обзор [7], несмотря на то, что интуитивно ожидаемую зависимость эффективности конечных наножидкостей от дисперсности НА и степени их агрегации не удается получить, поскольку фактически ключевую роль играет концентрация, а также устойчивость агрегатов НА в суспензии.

В СССР был разработан уникальный метод создания НА путем детонационного синтеза [8]. НА, получаемые по такой методике, получили название „детонационных наноалмазов“ (ДНА). Однако в ходе детонационного синтеза фактически образуется так называемая детонационная шихта, для выделения НА из которой необходимо проводить очистку с использованием различных химических методик [9]. Используя авторскую методику дезагрегации коммерческого ДНА, научные группы

из Физико-технического института разработали методику получения стабильных водных суспензий 4–5 нм ДНА [10].

В настоящей работе представлены результаты исследования вязкости и теплофизических свойств наножидкостей на основе воды с добавлением коммерческого ДНА, очищенного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [11,12], с целью увеличения дисперсности агрегатов ДНА.

1. Экспериментальная часть

1.1. Исходные материалы

В качестве исходного материала был взят коммерческий ДНА (СКТБ „Технолог“, Россия).

1.2. Методика модификации ДНА

Исходный ДНА очищался в условиях СВС. Для этого порошок ДНА смешивали с нитратом аммония (ч.д.та., Россия) в гомогенизаторе типа „пьяная бочка“ в массовом соотношении 1:2 в течение 30 min. Затем полученную смесь нагревали до температуры 200°C и выдерживали до прекращения газовыделения. Полученный порошок промывали, высушивали при температуре 200°C в вакуумном шкафу (10^{-3} Pa) до прекращения потери массы.

1.3. Методика получения наножидкостей

Для получения наножидкостей использовали ультразвуковую ванну (22 kHz). В объем воды, нагретый до 50°C, диспергировали навеску ДНА, после чего подвергали механическому перемешиванию с помощью верхнеприводной мешалки (100 rpm). Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 min. Проведение процесса диспергации при 50°C осуществляли с целью облегчения распределения ДНА в объеме воды за счет снижения ее вязкости в два раза.

1.4. Характеризация ДНА и наножидкостей

Зольность исходного ДНА (DNDi) и после СВС процесса (DND-SHS) определяли путем термического отжига образцов (2 g) в течение 5 h при температуре 1000°C в муфельной печи с последующим взвешиванием несгораемого остатка. Для чистоты эксперимента порошок исходного ДНА промывали и сушили при тех же условиях, что и образец ДНА после СВС процесса. Электронные изображения частиц ДНА после СВС процесса были получены методом ПЭМ на микроскопе FEI Tecnai G2 30 S-TWIN (100 kV). Дисперсность частиц исходного ДНА в воде определяли методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000 (Malverin, Великобритания). Дисперсность частиц DND-SHS определяли методом DLS на приборе Zetasizer Nano ZS

(Malverin, Великобритания). Также на приборе Zetasizer Nano ZS для оценки стабильности полученных наножидкостей измеряли дзета-потенциал. Теплопроводность наножидкостей исследовали методом горячего диска на приборе SKZ1061C (SKZ, Китай). Метод основан на использовании плоского нагревательного элемента — зонда, также называемого „горячим диском“, который служит одновременно источником тепла и сенсором. В соответствии с рекомендациями из работ [13,14], для измерений наножидкостей применяли следующие условия: диаметр зонда 15 mm, время измерения 5 s, а сами эксперименты проводились в специальной ювенте для минимизации конвективных потоков жидкости. Динамическую вязкость наножидкостей измеряли на ротационном вискозиметре NDJ-9S (XZBELEC, Китай).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено электронное изображение образца DND-SHS.

Как видно из рисунка, частицы ДНА с размером 4–5 nm образуют агрегаты до 150–200 nm. Полученные данные были подтверждены методом DLS (рис. 2).

Как видно из рис. 2, средняя дисперсность агрегатов исходного ДНА составляет 25–30 μm , в то время как в образце DND-SHS — только 80–100 nm. Данные измерения могут быть обусловлены тем, что за счет выделения во время СВС процесса большого объема химически активных газов (кислород, азот), которые проникают во весь доступный объем ДНА (в том числе и в поры), происходит разрушение агрегатов ДНА. Аналогичный механизм наблюдался нами в работе [15], где подобного эффекта увеличения дисперсности удалось достичь в ходе восстановления осажденного на поверхность агрегатов ДНА нитрата кобальта, который восстанавливался до чистого кобальта с выделением большого количества газов. Также можно предположить,

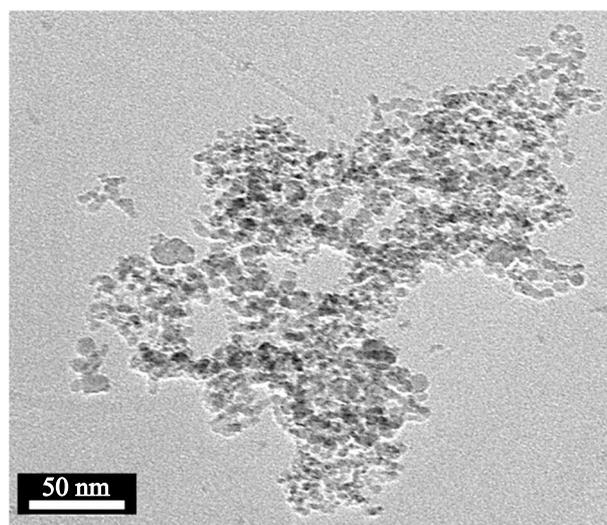


Рис. 1. Электронное изображение на ПЭМ образца DNS-SHS.

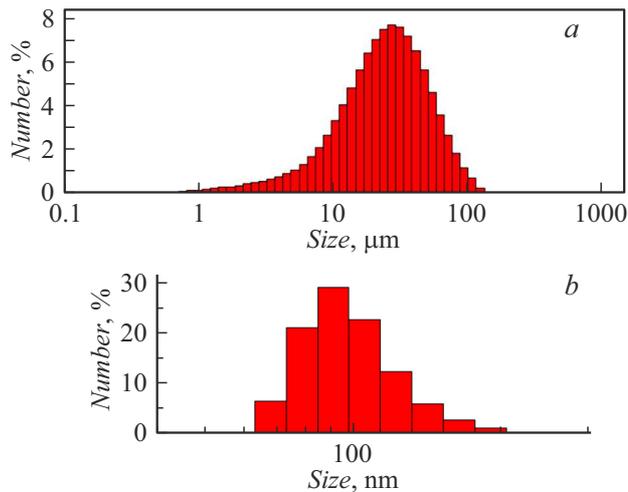


Рис. 2. Результаты измерения дисперсности исходного ДНА (а) и образца DND-SHS (б).

Результаты измерения зольности образцов ДНА

Образец	Зольность, %	Удельная поверхность, m^2/g
DNDi	7.4 ± 0.3	244 ± 4
DND-SHS	1.1 ± 0.3	196 ± 3

что за счет химической активности выделяемых во время СВС процесса газов происходит удаление различных загрязнений на поверхности ДНА, которые препятствуют дезагрегации [16]. Также было установлено, что наножидкость на основе исходного ДНА является неустойчивой (оседание частиц в течение 2 h, дзета-потенциал -11.2 mV), в то время как для наножидкости с частицами DND-SHS не наблюдалось выпадение осадка (дзета-потенциал -32.5 mV).

В таблице представлены результаты измерения зольности (несгораемого остатка) исходного порошка ДНА до и после СВС синтеза.

Как видно из таблицы, после СВС процесса зольность ДНА значительно снизилась, как и удельная поверхность, что может быть связано с удалением различных загрязнений в ходе СВС процесса.

На рис. 3 представлены результаты измерений динамической вязкости полученных наножидкостей.

Как видно из рисунка, введение DND-SHS приводит к значительному увеличению динамической вязкости наножидкостей даже при минимальной концентрации (0.1 vol.%). С увеличением доли DND-SHS продолжался рост динамической вязкости, который при 1 vol.% составил 51 и 62% при 25 и 55°C соответственно.

На рис. 4 представлены результаты измерения теплопроводности наножидкостей от концентрации DND-SHS при различных температурах.

Из рисунка видно, что при 25 и 35°C теплопроводность наножидкостей практически не зависит от концентрации DND-SHS, однако с ростом температуры при высоких концентрациях DND-SHS (0.4–1 vol.%) проявляется эффект от внедрения данной добавки. Так, для 1 vol.% DND-SHS рост теплопроводности при 55°C составил 26% по сравнению с исходной водой. Следует отметить, что полученные значения значительно ниже ожиданий и теоретических расчетов по известным моделям, таким, как модель Максвелла [17] (рис. 5), так как в этих моделях невозможно учитывать явления, обусловленные температурой, такие, как дополнительное перемешивание жидкости.

Из рис. 5 видно, что вне зависимости от принимаемой в оценках теплопроводности частиц DND-SHS (20–2000 W/(m·K)) расчетная теплопроводность наножидкости по модели Максвелла практически не изменяется. Нами было выдвинуто предположение, что ключевым фактором, влияющим на теплопроводность наножидкостей при высоких температурах, является

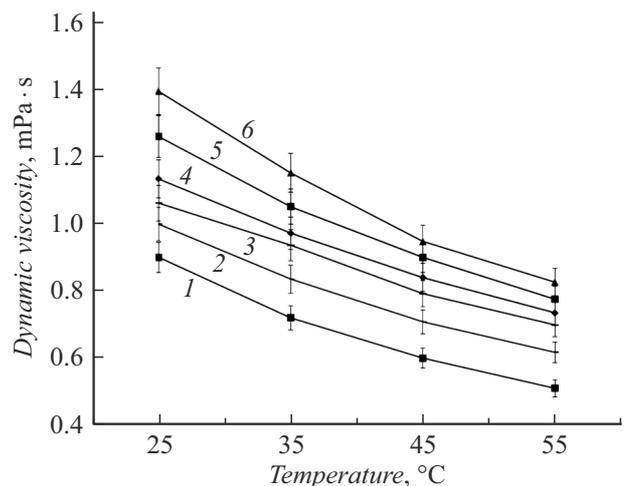


Рис. 3. Динамическая вязкость наножидкостей в зависимости от концентрации DNS-SHS. 1 — исходная вода, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.4, 5 — 0.8, 6 — 1 vol.%.

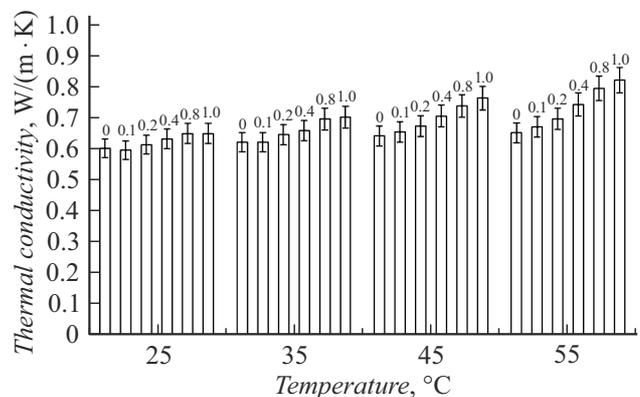


Рис. 4. Теплопроводность наножидкостей в зависимости от концентрации DND-SHS при различных температурах.

геометрия частиц, которая обуславливает активное перемешивание воды. Для этого в качестве образца сравнения был взят малослойный графен, синтезированный из целлюлозы в условиях СВС [11,12], размеры частиц которого на порядок превосходят размеры частиц DND-SHS (рис. 6), а геометрия кардинально отличается. Теплопроводность такого материала также оценивается величиной до 5000 [18].

Как видно из рис. 7, добавление частиц малослойного графена позволило получить рост теплопроводности на 87% по сравнению с исходной водой, в то время как при использовании такого же количества DND-SHS рост составил только 26%.

На рис. 8 представлены сравнительные результаты измерения динамической вязкости наножидкостей, модифицированных DND-SHS и малослойным графеном.

Как видно из рис. 8, добавление частиц малослойного графена, как и в случае с DND-SHS, приводит к росту динамической вязкости. Однако рост динамической вязкости при добавлении частиц малослойного графена

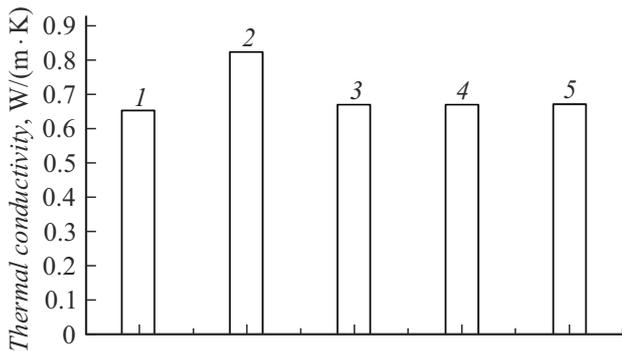


Рис. 5. Данные теплопроводности для воды и наножидкости, а также результаты расчетов теплопроводности наножидкости с 1 vol.% DND-SHS при 55°C по модели Максвелла (сферическое приближение). 1 — теплопроводность воды при 55°C; 2 — экспериментально измеренная теплопроводность наножидкости 1 vol.% DND-SHS при 55°C; 3 — результат расчета по модели при теплопроводности частиц DND-SHS = 20 W/(m·K); 4 — результат расчета по модели при теплопроводности DND-SHS = 200 W/(m·K); 5 — результат расчета по модели при теплопроводности DND-SHS = 2000 W/(m·K).

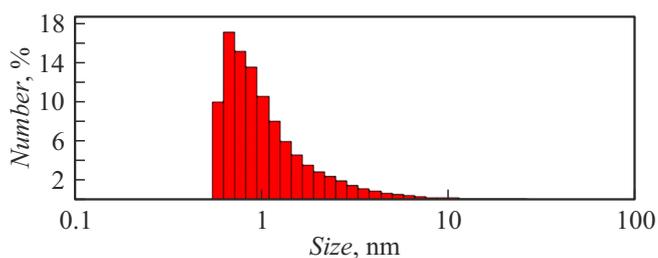


Рис. 6. Результаты измерения дисперсности образца малослойного графена.

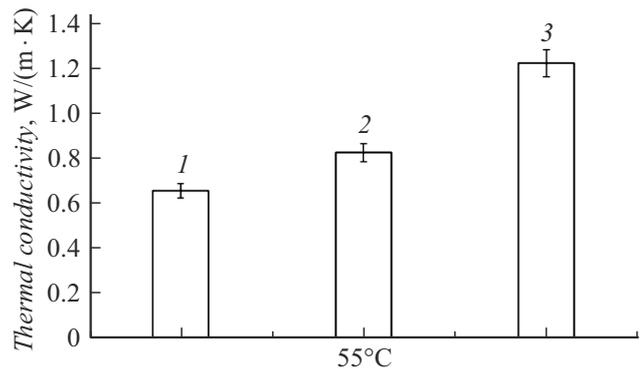


Рис. 7. Результаты измерения теплопроводности наножидкостей на основе воды при температуре 55°C. 1 — исходная вода, 2 — 1 vol.% DND-SHS, 3 — 1 vol.% малослойного графена.

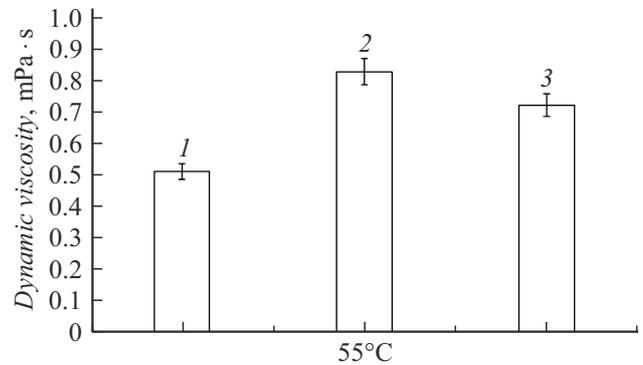


Рис. 8. Результаты измерения динамической вязкости наножидкостей на основе воды при температуре 55°C. 1 — исходная вода, 2 — 1 vol.% DND-SHS, 3 — 1 vol.% малослойного графена.

составил 41%, в то время как для частиц DND-SHS рост составил 62%.

Заключение

С помощью очистки коммерческого детонационного НА в условиях СВС удалось получить устойчивые наножидкости на основе воды с размером частиц 80–100 nm. Было установлено, что, несмотря на возрастание динамической вязкости с увеличением концентрации частиц (до 62% по сравнению с исходной водой), использование очищенного таким образом детонационного НА позволяет повысить теплопроводность на 26% при 55°C по сравнению с исходной водой. Экспериментальное сравнение эффективности углеродных наноматериалов со схожим порядком ожидаемой теплопроводности частиц, а именно детонационного НА и малослойного графена, но различной дисперсностью, показала, что для создания наножидкостей с высокой теплопроводностью предпочтительно использовать частицы с меньшей дисперсностью.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №24-29-00252.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B.T. Branson, P.S. Beauchamp, J.C. Beam, C.M. Lukehart, J.L. Davidson. *Acs Nano*, **7** (4), 3183 (2013). DOI: 10.1021/nm305664x
- [2] L.O. Usoltseva, M.V. Korobov, M.A. Proskurmin. *J. Appl. Phys.*, **128** (19), 190901 (2020). DOI: 10.1063/5.0024332
- [3] L.S. Sundar, M.J. Hortiguera, M.K. Singh, A.C. Sousa. *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, **76**, 245 (2016). DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.05.025
- [4] M. Yeganeh, N. Shahtahmasebi, A.H.M.A.D. Kompany, E.K. Goharshadi, A. Youssefi, L. Šiller. *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, **53** (15), 3186 (2010). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.03.008
- [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] Z. Said, L.S. Sundar, H. Rezk, A.M. Nassef, S. Chakraborty, C. Li. *J. Mol. Liq.*, **330**, 115659 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115659
- [7] F. Mashali, E.M. Languri, J. Davidson, D. Kerns, W. Johnson, K. Nawaz, G. Cunningham. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **129**, 1123 (2019). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.10.033
- [8] В.Ю. Долматов. *Усп. хим.*, **76** (4), 375 (2007). DOI: 10.1070/RC2007v076n04ABEH003643V [Yu. Dolmatov. *Russ. Chem. Rev.*, **76** (4), 339 (2007). DOI: 10.1070/RC2007v076n04ABEH003643]
- [9] В.Ю. Долматов, А.Н. Озерин, И.И. Кулакова, А.А. Бочечка, Н.М. Лапчук. *Усп. хим.*, **89** (12), 1428 (2020). DOI: 10.1070/RCR4924 [V.Y. Dolmatov, A.N. Ozerin, I.I. Kulakova, O.O. Bochechka, N.M. Lapchuk, V. Myllymäki, A. Vehanen. *Russ. Chem. Rev.*, **89** (12), 1428 (2020). DOI: 10.1070/RCR4924]
- [10] А.В. Швидченко, А.Н. Жуков, А.Т. Дидейкин, М.В. Байдакова, М.С. Шестаков, В.В. Шнитов, А.Я. Вуль. *Коллоид журн.*, **78** (2), 218 (2016). DOI: 10.7868/S0023291216020142 [A.V. Shvidchenko, A.N. Zhukov, A.T. Dideikin, M.V. Baidakova, M.S. Shestakov, V.V. Shnitov, A.Y. Vul'. *Colloid J.*, **78** (2), 235 (2016). DOI: 10.1134/S1061933X16020149]
- [11] A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomater.*, **12** (4), 657 (2022). DOI: 10.3390/nano12040657
- [12] A.P. Voznyakovskii, A.A. Neverovskaya, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomater.*, **12** (5), 883 (2022). DOI: 10.3390/nano12050883
- [13] R.J. Warzoha, A.S. Fleischer. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **71**, 779 (2014). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.064
- [14] R.J. Warzoha, A.S. Fleischer. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **71**, 790 (2014). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.062
- [15] A.A. Vozniakovskii, T.S. Kol'tsova, A.P. Voznyakovskii, A.L. Kumskov, S.V. Kidalov. *J. Colloid Interface Sci.*, **565**, 305 (2020). DOI: 10.1016/j.jcis.2020.01.034
- [16] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **3** (1), 68 (2011). DOI: 10.1166/nnl.2011.1122
- [17] M.T. Sebastian, H. Jantunen. *Intern. J. Appl. Ceramic Technol.*, **7** (4), 415 (2010). DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02482.x
- [18] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau. *Nano Lett.*, **8** (3), 902 (2008). DOI: 10.1021/nl0731872