

纳米流体导热系数的团簇宏观分析模型^{*}

王补宣^{**} 盛文彦

清华大学热能工程系, 北京 100084

摘要 提出了以颗粒团聚成统计平均尺寸的团簇宏观特征量计算纳米流体(纳米颗粒悬浮液)导热系数的物理数学模型. 计算远比作者在 2003 年建议和报道的分形模型法简便. 计算示例与讨论表明: 所倡导的数理模型可给出纳米流体导热系数可信的预示值, 对筛选和优化纳米流体具有一定的指导意义.

关键词 纳米流体(纳米颗粒悬浮液) 颗粒团聚 团簇的数理模型 导热系数 计算示例与分析

近 25 年来, 微尺度热物理的研究进展不只深化了物质科学的诸如表面物理、凝聚态、相变和相界面传输过程的认识细节, 也促进了装备小型化、微型化的技术创新, 为新型工作流体及其热过程的研究开拓了新的发展机遇. 面对新世纪社会和经济发展的前景, 美国率先于 2000 年出台了国家纳米技术计划, 包括继续开展研究 Argonne 国家实验室倡导的新工作流体——纳米颗粒悬浮液, 并被专门命名为“纳米流体”^[1], 在国际上掀起了相关的研究热潮. 低浓度(体积分数 $\Phi_p \leq 1\%$)金属氧化物的纳米颗粒可显著增强流体导热系数, 高于由 Maxwell^[2] 奠基的“有效介质近似理论”的预示值, 提高了传热和相变储热的潜能.

悬浮颗粒的表面吸附与吸附分子的扩散和更新以及纳米颗粒的团聚成簇及其生长是颗粒与周围液体和颗粒之间相互作用的非平衡态过程, 反映为表面动力学与热力学平衡趋势相互竞争的复杂性. 现有微细加工技术已能满足颗粒纳米化的需求, 在实践中也基本解决了纳米颗粒悬浮稳定性的有效控制方法与技术. 已有大量文献[1, 3—7]报道了许多纳米颗粒材料与去离子水等不同液体相匹配的不同粒径和不同浓度的纳米流体导热系数的实测数据, 也尝试了对诸如 Brown 运动、表面吸附、颗粒团簇

等相关因素各自影响深度的探讨^[8]. 随机的 Brown 运动虽然速度很小, 却改变着颗粒之间的相对位置, 接近或者远离, 为颗粒的团聚成簇提供机会, 而颗粒表面的吸附将避免颗粒团簇化时的直接接触^[7]. 纳米颗粒的团簇化使颗粒局部浓集, 从而明显影响悬浮液导热系数的预示值. 由于总体上缺乏数据关联的可信性, 妨碍了筛选和优化纳米流体导热性能的预示计算.

悬浮颗粒的团聚成簇及其成长是一个自律性的宏观现象, 对颗粒直径为 50 nm 的 CuO^o 去离子水和 25 nm SiO₂^o 去离子水的纳米流体的扫描电子显微镜照片^[7] 直接显示出颗粒团聚成簇具有自相似性的分形特性^[3,4], 可据以测定不同体积分数 Φ_p 时相应的分形维数, 并成功地提出分形模型以揭示纳米流体的导热系数^[3], 但需要由实测确定分形维数, 而且繁琐的计算也不利于实际采用. 本文提出对给定纳米流体导热系数的理性、宏观简便的新的计算模式.

1 团簇的宏观特征量

低浓度纳米流体的颗粒表面对周沿液体的吸附层通常属于液体单分子排列型, 其厚度 t 可按熟知的 Langmuir 公式计算, 即

2006-07-23 收稿, 2006-11-21 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59995550-3)

^{**} E-mail: bxwang@mail.tsinghua.edu.cn

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

$$t = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{4M_f}{\rho_f N_A} \right)^{1/3} \quad (1)$$

式中 M_f 为液体分子量, ρ_f 为液体密度, N_A 为 Avogadro 常数 ($6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$). 这个吸附层厚度将只取决于纳米流体中液体的性质, 但吸附层的致密度还与颗粒表面对液体的亲和性有关.

由于颗粒表面总伴随有吸附层, 可以将颗粒半径 a 和外裹吸附层看作一个半径 r 为 $(a+t)$ 的球形“团聚元”. 其中, 颗粒的体积分数为 $\phi_0 = \frac{a^3}{(a+t)^3}$,

液相的体积分数为 $(1-\phi_0)$.

由团聚元聚集成当量半径为 r 的团簇, 意味着颗粒浓度的局部浓聚而分配非均匀化. 团簇中的团聚元按立方型方阵排列时, 团聚元所占体积成分数将是 $\frac{4}{3}\pi r^3 / (2r)^3 = 0.524$, 表明团聚元之间的隙间占团簇空间的比例为 $\epsilon = (1-0.524) = 0.476$, 将吸纳非吸附的自由液体. 于是, 团簇中颗粒的体积分数为

$$(\phi_p)_d = 0.524\phi_0 \quad (2)$$

无论液态或者固态, 在中常压下都是不可压缩的, 在团聚元成理想化的立方型方阵排列时, 作为团簇结构特征的 $(\phi_p)_d$ 表现为与悬浮液中颗粒浓度 ϕ_0 无关. 实际上, 随着 ϕ_0 的增加, 团聚成簇的可能性越多, 团簇中颗粒的紧密度有可能被低估, 即(2)式揭示的团聚元之间囊括的自由液体会被部分地挤出团簇.

把统计平均的团簇名义半径记作 \bar{r}_d , 其平均密度为 $\bar{\rho}_d$, 或

$$\bar{\rho}_d = \frac{\int_0^\infty \rho_d u_{cl}(r) n_d(r) dr}{\int_0^\infty u_{cl}(r) n_{cl}(r) dr}, \quad (3)$$

式中, r 为团簇的当量半径, u_d 为团簇的比容, n_{cl} 为团簇数密度. 团簇数密度也和颗粒数密度一样遵循对数正态分布函数^[9]

$$n(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp \left\{ - \left[\frac{\ln r \sqrt{r}}{\sqrt{2 \ln \sigma}} \right]^2 \right\} \quad (4)$$

均方根偏差 σ 通常取经典值 1.5; \bar{r} 可取作 r 的统计平均值, 对颗粒为 a , 对团簇为 \bar{r}_d .

团簇的形成和生长是自律性的宏观现象, 由(2)式, 因 ϕ_0 取决于颗粒的名义球半径 a 和颗粒表面液体吸附层厚度 t , 而与团簇大小无关, 可以将 $(\phi_p)_d$ 视作一个统计平均的宏观量 $(\overline{\phi_p})_d$, 并取

$$\rho_{cl} = (\overline{\phi_p})_d \rho_p + [1 - (\overline{\phi_p})_d] \rho_f.$$

ρ_p 和 ρ_f 各为颗粒和液体的密度. 于是, (3)式事实上简化为

$$\bar{\rho}_{cl} = (\overline{\phi_p})_d \rho_p + [1 - (\overline{\phi_p})_{cl}] \rho_f \quad (5)$$

(5)式表明, $(\overline{\phi_p})_{cl}$ 是宏观统计平均密度, 或

$$(\overline{\phi_p})_{cl} = \frac{\bar{\rho}_{cl} - \rho_f}{\rho_p - \rho_f}. \quad (6)$$

纳米流体自身无化学变化时, 颗粒和液体的质量在团簇化前后应各自守恒. 颗粒团簇化前, 原配制的纳米流体中颗粒的密度为 $\rho_p \phi_0$, 纳米流体的密度为 $\rho_{nf} = \phi_0 \rho_p + (1-\phi_0)\rho_f$; 团聚后, 团簇密度为 $\bar{\rho}_d \bar{\phi}_d$, $\rho_{nf} = \bar{\phi}_d \bar{\rho}_d + (1-\bar{\phi}_d)\rho_f$. 因而有

$$\phi_0 \rho_p + (1-\phi_0)\rho_f = \bar{\phi}_d \bar{\rho}_d + (1-\bar{\phi}_d)\rho_f$$

$$\text{或} \quad \frac{\bar{\phi}_d}{\phi_0} = \frac{\rho_p - \rho_f}{\bar{\rho}_d - \rho_f} \quad (7)$$

联解(6)和(7)式, 得到

$$\frac{\bar{\phi}_d}{\phi_0} = \frac{1}{(\overline{\phi_p})_d} \quad (8)$$

其实,

$$\frac{\bar{\phi}_d}{\phi_0} = \frac{\int_0^\infty u_{cl} n(r) dr}{\int_0^\infty u_p n(r) dr} \quad (9)$$

式中, n 为数密度, v_d 为单个团簇的体积; $v_p = \frac{4}{3}\pi a^3$

已知颗粒名义半径为 a , 颗粒的分布和团簇的分布都遵循对数正态分布式. 于是, (9)式可被简化为

$$\frac{\bar{\phi}_d}{\phi_p} = \frac{1}{v_p} \frac{\int_0^{\infty} v_d n(r) dr}{\int_0^{\infty} n(r) dr} = \frac{\bar{v}_d}{v_p},$$

或
$$\frac{\bar{\phi}_d}{\phi_p} = \left(\frac{\bar{r}_d}{a} \right)^3. \quad (10)$$

上列各关系式, (5), (6), (8), (10)式, 给出团簇各相关参量的宏观统计平均值.

2 低浓度纳米流体的导热系数

Bruggeman^[10] 提供了运用“有效介质”近似理论 (effective media approximation, EMA) 预测颗粒悬浮液导热系数 λ_m 的如下计算式

$$\left(\frac{\lambda_p - \lambda_m}{\lambda_p - \lambda_f} \right) \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_m} \right)^{1/3} = 1 - \phi \quad (11)$$

或改写为

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_f} - X = (1 - \phi) \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_f} - 1 \right) X^{1/3} \quad (12)$$

可试算求得因固体颗粒的存在引起悬浮液导热系数增强率为 $X_m = \frac{\lambda_m}{\lambda_f}$. 当颗粒的体积分数 $\phi \rightarrow 0$ 时,

$X_m \rightarrow 1$.

利用(12)式, 写作

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_f} - \bar{X}_d = \left[1 - (\bar{\phi}_d)_d \right] \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_f} - 1 \right) \bar{X}_d^{1/3} \quad (13)$$

可计算出团簇颗粒的富聚引起团簇导热系数的增强率 X_{cl} .

再次利用(12)式, 写作

$$\frac{\bar{\lambda}_d}{\lambda_f} - X_{nf} = (1 - \bar{\phi}_d) \left(\frac{\lambda_d}{\lambda_f} - 1 \right) X_{nf}^{1/3} \quad (14)$$

最终可求得颗粒团簇化引起悬浮液导热系数 λ_{nf} 的增

强率 $X_{nf} = \lambda_{nf} / \lambda_f$.

3 计算示例与讨论

仍以 $a = 25 \text{ nm}$ CuO \cdot 去离子水的纳米流体为例, 以便于与我们已提出的分形模型^[3] 演算结果相比较, 并接受实测数据的检验.

计算采用通常手册中 CuO 和去离子水的下列基本数据资料: $\rho_p = 6310 \text{ kg/m}^3$ 和 $\rho_f = 996 \text{ kg/m}^3$, $\lambda_p = 32.9 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 和 $\lambda_f = 0.613 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$. 这些数据都有容许的测试不确定度, 作为迁移性质的导热系数 λ 与作为平衡性质的密度 ρ 相比, 照例会有明显的测试不确定度. 这使纳米流体导热系数的测试值和计算值出现偏差.

由(1)式, 水的分子量 M_f 取作 18 时, 不难得出颗粒表面单分子吸附水膜的厚度 $t = 2.85 \text{ nm}$. 纳米颗粒团聚元的半径为 $(a+t) = 27.85 \text{ nm}$, 颗粒的体积分数为 $\phi_b = \left(\frac{a}{a+t} \right)^3 = 0.72$. 由(2)式, 统计平均的当量半径为 \bar{r}_d 的团簇中固体颗粒的体积分数为 $(\bar{\phi}_p)_d = 0.38$, 与纳米流体中颗粒体积分数 ϕ_p 的大小无关. 而由(8)式, $\bar{\phi}_d$ 将与 ϕ_p 有关. 随 ϕ_p 增加而增大, 从 $\phi_p = 0.001$ 时的 $\bar{\phi}_d = 0.0026$ 增大为 0.01 时的 $\bar{\phi}_d = 0.026$.

已知 $\frac{\lambda_p}{\lambda_f} = \frac{32.9}{0.613} = 53.67$. 由(13)式, 因 $(\bar{\phi}_p)_{cl} = 0.38$ 与 ϕ_p 的大小无关, 对不同的 ϕ_p 得到 $53.67 - \bar{X}_d = 32.66 \bar{X}_d^{1/3}$ 求出 $\bar{X}_d = \frac{\bar{\lambda}_d}{\lambda_f} = 3.69$, 或 $\bar{\lambda}_{cl} = 2.26 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$. 由(14)式最终求得 CuO \cdot 去离子水按

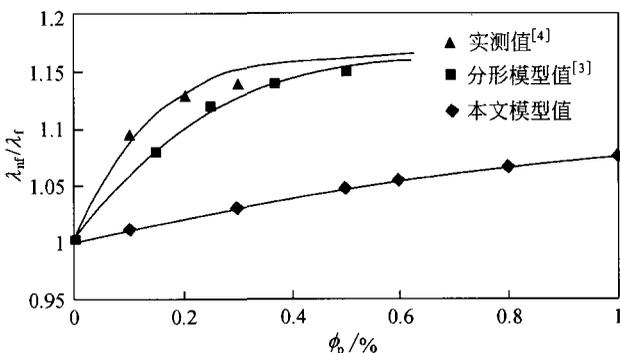


图 1 纳米流体 0.5 mm CuO \cdot 去离子水的 $\lambda\text{-}\phi_p$ 图

不同 ϕ_p 配制成的纳米流体导热系数 λ_{nf} 相对于去离子水导热系数 λ_f 的增强率 X_{nf} , 见图 1. 图中, 同时标示出实测数据和按分形模型^[3] 计算的结果. 按现有通行的热线法实测, 不可避免地涉及自然对流的影响, 测定的不是液体的导热系数, 而是有所提高的有效导热系数. 我们提出并采用的横置电加热膜片向下加热液体的准稳态法^[4], 纳米颗粒在液体中的 Brown 运动仍然会诱发液体在温度场作用下的自然对流效应. 因此, 图 1 表明: 分形模型法已能可信地计算出低颗粒浓度纳米流体的导热系数.

本文提出的是纯理性的解析计算模型, 未引入任何简化假说, 物理概念明确, 也不像分形模型中需要电子显微镜图片确定分形维数. 然而, 从图 1 看到, 算出的导热系数比分形模型计算的结果系统偏低. 这在对(2)式的讨论中已作出部分解释. 本文提出的宏观统计平均量的模型是静止的, 未计入吸附液体分子的扩散、团聚元随机集结和分离所含液体的进出团簇、以及团簇大小及其分布等实际动态因素的影响, 低估了纳米流体导热系数的实际强化效果. 不过, 如图 1 所揭示的, ϕ_p 从 0.1% 增加到 1%, 用本文模型计算的纳米流体的导热系数偏低分形模型的计算值不超过大约 8%. 计算简便性相对于随机团聚化自律过程的复杂性, 计算纳米流体导热系数的偏低程度不超过 10%, 对纳米流体的筛选和优化显已具有可信的实用价值.

在实践中, 也有在基液中添加少量分散剂以阻滞颗粒的团聚, 使颗粒在液体中的分布有所均匀化. 在这种情况下, ρ_f 和 λ_f 应是基液(溶剂)与分散剂(溶质)的溶液密度和导热系数, (1)式中的 M_f 应是溶液的折合分子量. 图 1 中, 我们对 CuO·去离子水的实测是在基液中溶入质量浓度为 2% 分散剂 SDBS^[4] 的结果. 在分形计算中, 从电子显微镜照片求分形维数时已包含有颗粒分布的动态信息, 忽略这种分散剂存在的复杂影响, 将是本文静态模型进一步偏离分形模型计算结果的主因. 分散剂的高分子量, 将增厚(1)式的 t 值, 拉开相邻颗粒的间距, 从而减小 $\overline{(\phi_p)_d}$, 但也同时使 $\overline{\phi_d}$ 有所增强, 后者对低浓度纳米流体的 λ_{nf} 影响微弱, 所以总的结果是降低 λ_{nf}/λ_f . 这正清楚表明, 国际上为何转向不使用分散剂的纳米流体的开发研究.

4 结论

悬浮在流体中的微粒在 Brown 力和 van der Waals 力对抗重力沉淀的相互作用下团聚成簇是客观存在的自然现象, 团簇的形成与发展具有自律性, 颗粒及其团簇化的分布遵循正态分布的概率曲线. 本文提出将纳米流体视作统计平均大小的团簇悬浮液, 探索出确定这种统计平均大小的团簇宏观特征量的数理模型, 按已有的有效介质理论计算纳米流体的导热系数. 稀浓度粒径 50 nm 颗粒的 CuO·去离子水纳米流体的示例计算所得到的不同颗粒含量 ϕ_p 时导热系数, 比原报道的受实测数据检验的分形模型法^[3] 预示计算结果偏低, 在实际可接受的限度以内, 而且作为预示估算偏于安全. 由于计算简便, 也不需要电子显微镜照片的辅助确定分形维数, 具有明显的实用价值.

本文提出的理性计算模型, 物理意义明确, 未引入专门的假设, 具有潜在的普适性. 这对筛选、优化开发作为新型工作流体的纳米流体的研究有着指导意义.

符 号 表

a	纳米颗粒的名义(统计平均)半径, nm
m	质量, kg
M_f	液体分子量
n	数密度, $1/m^3$
N_A	Avogadro 常数 ($6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$)
r	半径, m
r_d	团簇当量球半径, m
\bar{r}_d	团簇统计平均球半径, m
t	颗粒表面吸附层厚度, m
v	比容积, m^3/kg
ρ_p	纳米颗粒密度, kg/m^3
ρ_f, ρ_{nf}	分别为液体和纳米流体密度, kg/m^3
$\bar{\rho}_d, \bar{r}_d$	团簇的密度, kg/m^3
$\lambda_p, \lambda_f, \lambda_{nf}$	分别为颗粒、液体、纳米流体的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
$\bar{\lambda}_d, \bar{r}_d$	团簇的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
ϕ_p	纳米流体的颗粒体积分数
ϕ_0 和 $\bar{\phi}_{cl}$	团聚元和 \bar{r}_{cl} 团簇中固体体积分数

参 考 文 献

1 Choi SUS, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanop

- articles. Energy Technology Division, Argonne National Laboratory, 1995
- 2 Maxwell JC. A Treatise on Electricity and Magnetism. Oxford: Oxford University Press. 1873
 - 3 王补宣, 周乐平, 彭晓峰. 纳米颗粒悬浮液有效导热系数的分形模型. 自然科学进展, 2003, 13(9): 838—842
 - 4 Wang BX, Peng XF, Zhou LP. Keynote Lecture, “Thermophysical properties of nanoparticle suspensions” in Proceedings of The 7th Asian International Symposium on Thermophysical Properties (ASTP-7), Hefei, China Aug. 2004, 1—13
 - 5 宣益民, 李强. 纳米流体强化传热研究. 工程热物理学报, 2000, 21(4): 466—470
 - 6 Xie HQ, Wang JC, Xi TG, et al. Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles. Int J Thermophys-ics, 2002, 23(2): 571—580
 - 7 Wang BX, Li H, Peng XF. Research on heat conduction enhancement for liquid with nanoparticles suspensions. Int Symp Them Scienc Engineering (TSE 2002), Beijing, General Papers (G-1), 2002, 3—26
 - 8 Koblinski P, Phillpot SR, Choi SUS, et al. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (Nanofluids). Int J Heat Mass Transf, 2002, 45(4): 855—863
 - 9 Chylek P, Srivastava V. Dielectric constant of composite in homogeneous medium. Phys Rev B 1973, 27(8): 5098—5106
 - 10 Bruggeman DAG. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, I. Dielektrizitaskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen. Annalen der Physik1 Leipzig, 1935, 24: 636—679

《细胞》杂志发表上海生命科学研究院最新研究成果

脑是一个复杂的系统. 在胚胎发育过程中, 大量的神经细胞是依靠什么样的机制来协调它们的运动迁移并排列组合成有序的组织结构, 一直吸引着研究者们浓厚的兴趣. 4月19日, 国际生物学权威期刊《细胞》(Cell)在线发表了中国科学院上海生命科学研究院神经科学研究所这一方面的一项新发现.

由神经科学研究所研究员蒲慕明、袁小兵联合指导的研究生管沉冰等经过五年的潜心研究, 发现高度极性的神经细胞在定向迁移过程中, 需要一种长距离的细胞内信号传递过程, 协调神经细胞的不同部位对外界导向信号的反应. 他们观察到, 迁移神经细胞前方的生长锥是“侦查”前方信号的部位, 在自发迁移的神经细胞前方遭遇排斥性的神经导向因子 Slit 时会发生显著的躲避反应——生长锥首先“撤退”, 然后胞体停止前进, 并调转方向, 最终细胞朝相反方向逃逸而去. 在这个过程中, 会发生一个长距离的细胞内钙波“通讯”, 首先是 Slit 在生长锥内“点燃”钙离子“烽火”, 紧接着是钙离子“烽火”从生长锥传递到后方的胞体, 通知胞体前方的“敌情”, 进而通过调节胞体部位的一种小分子 GTP 酶 RhoA 的活性和分布, 使胞体掉头向后“撤退”. 正是这个钙波信号协调了运动中的神经细胞各部分对外界排斥性因子 Slit 的逃避反应. 目前已知多种发育性神经系统疾病是由于神经细胞迁移紊乱造成的, 患者常表现出智障、癫痫等症状. 因此, 对神经细胞迁移导向基本机制的研究将有利于人们对这类发育性神经系统疾病的认识和防治.

(供稿: 上海生命科学研究院)