摘要

太阳能热水集热器是目前可再生能源利用中唯一可与常规化石能源竞争的 清洁能源利用装置,性能优良的集热器是太阳能热利用系统的关键。太阳集热器 的性能主要由其集热效率来衡量,要提高集热器的效率,总的原则应该是,在保 持最大限度地吸收太阳能的同时,尽可能减小其热损失。

本文提出了直接吸收式碳纳米管黑液流体太阳热水集热器的概念。所谓碳纳 米管黑液流体,就是以一定的方式和比例在液相介质中添加碳纳米管粒子,形成 一类新的太阳集热器的吸热与传热循环工质。碳纳米管黑液流体太阳热水集热器 利用碳纳米管黑液流体直接吸收太阳辐射,因此,集热器的最高温度点出现在碳 纳米管黑液流体内部,有效的降低了集热器的散热损失。

为了制备适合用于直接吸收式太阳集热器的碳纳米管黑液流体,本文通过将 碳纳米管与体积比为 1:1 的乙二醇水溶液直接混合,综合采用添加分散剂、超声 波振荡、球磨等方法,改变纳米颗粒的表面性质,获得了分散稳定的碳纳米管黑 液流体。实验结果表明,碳纳米管黑液流体的分散稳定性主要受到纳米颗粒的属 性、分散剂的属性和含量、分散方式以及分散时间等因素的影响。所制备的碳纳 米管黑液流体分散体系具有很好的光热稳定性。

通过对碳纳米管黑液流体的导热系数、粘度和比热容等热物性的测试,结合 对纳米颗粒的特殊物化行为的理论分析,深入地研究了碳纳米管黑液流体这类新 型集热器循环工质的热物性与纳米粒子属性和含量、分散剂的属性和含量、温度 以及悬浮稳定性之间的联系。研究结果表明,碳纳米管黑液流体的导热系数和粘 度随纳米粒子和分散剂的含量的增大而增大,但对于不同类型的纳米粒子和分散 剂,导热系数和粘度增大的比例不同。此外,温度也是影响碳纳米管黑液流体粘 度的一个重要因素。温度对比热容的影响很小。

由于纳米颗粒的吸收和散射的共同作用,碳纳米管黑液流体对太阳辐射具有 全波段强吸收的特性。碳纳米管黑液流体由于具有高的传热系数和低的比热容, 因此非常适合用作太阳集热器的吸热与传热循环工质。

由于碳纳米管黑液流体优异的光热转换性能和流动性能,可以预料,将碳纳

I

米管黑液流体用作直接吸收式太阳热水集热器的循环工质,将大大提高集热器的 集热效率。碳纳米管黑液流体的提出为太阳热水集热器的发展提供了新方向,研 究结果显示了碳纳米管黑液流体在太阳能低温热利用领域具有广阔的应用前景 和潜在的巨大经济价值。

关键词:分散;碳纳米管;热物性;

本研究得到广东省科技计划项目《储能式黑液太阳能集热器系统的关键技术研 究》(编号: 2006B13201001)和江苏省华扬太阳能有限公司资助。

ABSTRACT

Solar water heater collector is the unique renewable energy utilization facility, which can compete with conventional fossil fuel. The high performance collector is very important for solar energy heat utilization systems. The performance of solar collector mainly weighed by collector efficiency, in order to improve the collector efficiency, the best principle is to keep solar radiation absorption more and keep heat loss less.

In this paper, a concept of direct absorption type aqueous suspension containing Multi-walled Carbon Nanotubes solar collector(MWNTSN) is proposed. Nanofluid refers to a new kind of recycle fluid for solar collectors, which collect and transport solar energy by suspending MWNTs in base fluid. MWNTs nanofluid is used to absorb the solar radiation directly in MWNTSN, so the highest temperature of MWNTSN is exist in MWNTs nanofluid, and reduce the solar collector thermal loss effectively.

In order to obtain adaptive MWNTs nanofluid used for MWNTSN, this study presents a preparation method of MWNTs nanofluid by directly mixing MWNTs and Ethylene Glycol aqueous solutions, some auxiliary dispersants and disperse means are necessary to obtain the even distributed and stabilized MWNTs nanofluid. With this method, MWNTs nanofluids with different content have been prepared. The results show that some factors affect the stability and evenness of MWNTs nanofluid, such as the property of nano-particles, the property and content of dispersants, disperse means and disperse time. The prepared MWNTs nanofluid suspensions have a good photo-thermal stability.

By means of thermophysical property (heat conductivity, viscosity, specific heat capacity) measurement experiments, combined with the analysis based on particular physicochemical behaviors of nano-particles, the thermophysical performances of MWNTs nanofluid, a novel class of potential solar collector recycle fluid, and their relations to the species and content of MWNTs, the species and content of dispersant, temperature and suspension stability have been deeply investigated. The results show that the heat conductivity and viscosity increase almost linearly with an increase in the content of nano-particles, but the ratio of heat conductivity and viscosity increase is different for different nano-particles and dispersants. In addition, temperature is an important influencing factor for the viscosity of MWNTs nanofluid. The influence of temperature to specific heat capacity is very slightly.

Because of combined action of absorbing and scattering from nano-particles, the MWNTs nanofluid has strong absorption for solar radiation in full-wavelength. Since high heat conductivity and low specific heat capacity, MWNTs nanofluid is considered the best recycle fluid for MWNTSN.

Because of the excellent photo-thermal properties and flow performances, MWNTs nanofluid is used as recycle fluid for direct absorption type MWNTSN may improve the thermal efficiency greatly. MWNTs nanofluid provides a new idea for the development of solar water heater collectors. The research results indicate that the MWNTs nanofluid has extensive application prospect and potential economic value.

Key word: dispersion ; multi-walled carbon nanotubes(MWNTs); thermophysical property;

独创性声明

秉承学校严谨的学风与优良的科学道德,本人声明所呈交的论文是我个人 在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别 加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果, 不包含本人或其他用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任 何贡献均已在论文中作了明确的说明,并表示了谢意。

本学位论文成果是本人在广东工业大学读书期间在导师的指导下取得的, 论文成果归广东工业大学所有。

申请学位论文与资料若有不实之处,本人承担一切相关责任,特此声明。

指导教师签字: 1 C C C Z 论文作者签字: 3 子子 2.00年 6月 10日

第一章 绪论

1.1 引言

要了解光谱选择性吸收涂层在太阳能利用中的作用,首先要从太阳辐射谈起。众所周知,太阳是离我们最近的一颗恒星,它是一个炙热的气态球体。太阳 内部不断地进行热核反应,中心温度高达 4000 万度,并以辐射的形式向宇宙空 间发射巨大的能量,每秒钟向外发射的能量,相当于每秒钟燃烧1.32 亿亿吨标准 煤放出的能量。其中 22 亿分之一左右的能量到达地球大气上层,每秒钟约有 1.765×1017 焦耳,折合标准煤约 600 万吨。

如此说来,既然太阳能量如此之大,地球上怎么还会出现能源危机呢?我们 知道,虽然太阳辐射能量十分巨大,可到达地面的能量密度并不很高(平均每平 方米 1000 瓦左右),而且是不连续的,这就给我们有效地利用太阳能带来了许 多困难。因此要广泛地利用太阳能不仅要解决技术上的种种问题,而且在经济上 必须能同常规能源相竞争。利用太阳能的途径虽然很多,但从技术与经济的观点 来看,最简单也最切合实际的途径就是把太阳能转换成热能来加以利用,这就是 我们所说的太阳能热利用。

在太阳能热利用装置中,首先要将太阳辐射能转换成热能,实现这种转换的 器件称为太阳集热器。无论哪种形式和结构的集热器,都要有一个用来吸收太阳 辐射的吸收部件,该部件吸收表面的热辐射性能对集热器的热性能起着重要的作 用。表征吸收表面热辐射性能的物理量是吸收比和热发射比,前者表征吸收太阳 辐射能的能力,后者表征自身温度下发射辐射能的能力。为了提高太阳集热器的 热效率,我们要求吸收部件表面在波长 0.3~2.5μm 太阳光谱范围内具有较高的 吸收比(α),同时在波长为 2.5~5.0μm 红外光谱范围内保持尽可能低的热发 射比(ε)。换句话说,就是要使吸收表面在最大限度地吸收太阳辐射的同时, 尽可能减小其辐射热损。获得这种吸收效果的表面的涂层称为选择性吸收涂层。 显而易见,该涂层两个重要的性能参数 α、ε 对提高集热器的热效率起着至关

重要的作用。因此,研究和应用光谱选择性吸收材料是太阳能热利用中的重要课题。

太阳能热水集热器是目前可再生能源利用中唯一可与常规化石能源竞争的 清洁能源利用装置,性能优良的集热器是太阳能利用系统的关键。近年来,人们 对于太阳集热器的研究主要集中在选择性吸收膜/涂层方面¹¹⁻⁴,而对其它形式的集 热器及其吸收材料的研究则相对较少。本工作提出了一种新型液体太阳能集热材 料,它既是太阳辐射的吸收材料又是太阳集热器的传热工质。在传统的太阳热水 集热器中,太阳辐射先被选择性吸收表面吸收,然后再通过热传导和对流将能量 传递至载热工质(水)。新型碳纳米管黑液流体太阳集热器则利用在透明玻璃管 内的黑色工作流体直接吸收太阳能。图 1-1 表示了碳纳米管黑液流体集热器和常 规集热器的传热过程。可以看到,在常规集热器中,最高温度点出现在吸热表面, 而在碳纳米管黑液流体集热器中,最高温度点则在碳纳米管黑液流体内部,固其 透明玻璃管的表面温度比常规吸热板的温度低,从而有效地降低了集热器的散热 损失。



其中 Ta:环境温度 Ts:吸热面表面温度 Tf:工作流体温度 热损失:△T=Ts-Ta

图 1-1 碳纳米管黑液流体集热器与常规集热器的工作原理示意图

Fig.1-1 Schematic of Multi-walled Carbon Nanotubes liquid solar collector and conventional solar collector operating principle

与常规的平板型和真空管式集热器相比,这种直接吸收式集热系统对太阳辐射的吸收不仅不需要通过涂覆于金属板或玻璃管表面的选择性吸收涂层吸收,而

且热量也不需要通过金属板或玻璃管的热传导再传递至流动热工质,因此热损失 少。同时,系统对不同角度入射的太阳辐射均具有良好的吸收性,即使集热器处 于水平放置时仍具有较高的热效率。据预测,直接吸收式太阳集热系统的集热效 率要比常规的平板型太阳集热器高 10%~20%。由于集热管内的碳纳米管黑液流 体不存在冻结和过热等问题,整个集热器也没有金属结构件,因而装置的成本和 运行维护费用都较低。按照目前的市场价格,用玻璃管代替金属管(无缝钢管) 制造集热器,可使其成本每平米降低 16%~25%。

用于直接吸收式太阳集热器循环工质的黑液有纯液体黑液和悬浮液黑液两 种。纯液体黑液主要是指一些黑色的水基溶液,比如黑墨水的稀溶液、染料的水 溶液以及一些深色无机盐的水溶液等;悬浮液黑液则主要是指将一些黑色微细颗 粒均匀、稳定的分散到液相介质中所形成的一类黑色悬浮液。受液相介质沸点的 影响,黑液集热器主要在低温的条件下适用,一般低于100℃。在初期的实验研 究中发现,纯液体黑液的吸收和传热性能均不如悬浮液黑液好,所以本工作重点 对悬浮液黑液进行了研究。悬浮液黑液又可分为传统的毫米/微米级悬浮液黑液和 新型纳米级悬浮液黑液。传统的毫米/微米级悬浮液中因固体粒子尺寸较大,其颗 粒比表面积与表面活性远不如纳米颗粒,因此对太阳辐射的吸收能力也远不如纳 米悬浮液,而且毫米/微米级悬浮液的抗沉淀性能差,流动时容易引起管道磨损、 堵塞等不良结果。考虑到上述原因,本工作不再研究毫米/微米级悬浮液,仅对纳 米级悬浮液碳纳米管黑液流体进行研究。

碳纳米管黑液流体是由对太阳辐射具有强吸收能力的碳纳米管粒子均匀、稳 定的分散于液相介质中制备所得。由于纳米粒子的量子效应以及高的比表面积和 表面活性,与传统黑液相比,它对太阳辐射具有更高的吸收率,而且由于纳米颗 粒的表观密度小,在液相介质中具有更好的分散性和流动性。

碳纳米管黑液流体与传统的纯液体热工质及在液体中添加毫米/微米级固体 粒子相比,其高效传热性能的优势主要体现在以下几个方面:

 与纯液体相比,碳纳米管黑液流体由于粒子与粒子、粒子与液体、粒子与 壁面间的相互作用及碰撞,破坏了流动底层,减小了传热热阻,增强了流动湍流 强度,使传热增加。

2. 在液体中添加纳米粒子,可显著增大液体的导热系数,使传热增强。

3. 在粒子体积含量相同的情况下,纳米粒子的数目和表面积远大于毫米或微

米级粒子的数目和表面积。因此,碳纳米管黑液流体的导热系数大于添加了毫米 /微米级固体粒子悬浮液的导热系数。

 由于纳米颗粒的小尺寸效应,其行为接近于液体分子,纳米粒子强烈的布 朗运动有利于其保持稳定悬浮而不沉淀,不会出现产生管道磨损或堵塞等不良结
 果。

碳纳米管黑液流体作为一种新型的太阳能集热工质,其优异的太阳辐射吸收 性能为太阳集热器的发展提供了新方向。此外,碳纳米管黑液流体高效的传热性 能将大大提高集热器中热交换设备的换热效率,降低集热器的热阻,使集热器的 结构变得更为紧凑。由此可知,新型碳纳米管黑液流体太阳能吸热与传热材料的 应用,对于提高太阳能集热系统的集热效率、经济性、可靠性和小型化有着重要 意义,具有广阔的应用前景和潜在的巨大经济价值。

1.2 黑液太阳能的国内外研究概况

1.2.1 黑色纯液体太阳集热器

1974 年, Minardi 和 Chuang¹⁷首先提出利用黑液作为吸热材料的直接吸收式 太阳能集热系统,并制作了第一个黑液太阳集热器,其结构为矩形(61 cm×91.5 cm),两层玻璃盖板,所用黑液配方为:60wt%的乙二醇+40wt%的水+3 g/L 的 印度墨水。尽管文中并没有给出所用黑液的详细辐射性能数据,但给出的实验结 果表明,0.25 英寸(0.635 cm)深的黑液能吸收98%的太阳辐射能,其集热效率 与单层玻璃盖板蜂窝式平板集热器相差无几,但该集热器的制作工艺要比蜂窝式 平板集热器简单得多。随后,Landstrom等¹⁰用派克墨水+氯化铜溶液作为黑液, 实验并分析了用四种不同厚度(0.15 cm,0.5 cm,1.0 cm,1.5 cm)的丙烯酸板制 作的黑液集热器的集热性能,均得到了较好的结果。Meas等¹⁰设计制作了一个与 Landstrom 所用类似的黑液集热器,他们使用的黑液为机油。结果表明,6 mm 深 的机油具有最好的吸收性能,但文中并没有解释这个深度是怎样得来的。为了比 较黑液集热器与常规平板型集热器的性能,他们同时还制作了一个类似的铜板平 板型集热器,比较结果显示黑液集热器的集热效率要明显优于常规平板集热器。

Carnera-Roda 等100对黑液太阳集热器进行研究时,在考虑了层流与辐射传递

协同作用的情况下建立了质量、动量和能量的局部平衡方程及其相关边界条件, 得出了系统温度场和速度场的数值模型,计算了系统的热损失和集热效率,分析 了盖板间距、工作流体的光学厚度、平板底面的反射率等参数对黑液集热器性能 的影响,评估了通过简单模型模拟预期结果的能力,提供了一些重要的黑液集热 器设计标准。Al-Abbasi等^{111,12}利用不同染料混合液作为黑液吸热材料,制作了一 种新型液体集热器,这种集热器无论是从能源利用方面还是经济性方面都是很成 功的。此外,Negi等¹¹²对利用菲涅耳反射器制作的聚焦式黑液集热器进行了初步 研究。

上述黑液太阳集热器的研究阶段主要是在上世纪 70 年代末至 90 年代初,和 其它太阳能热利用技术一样,在随后的十几年,黑液集热器的发展速度非常缓慢, 90 年代以后的相关文献极少。直到本世纪,由于大量燃烧矿物能源,造成了全球 性的环境污染和生态破坏,人们才又开始对太阳能进行大规模研究,黑液太阳集 热器也重新得到人们的重视。2005 年,Gyanaprakash 等¹¹⁴以浓度为 0.03wt%的黑 墨水溶液作为黑液材料制作了一个简易的黑液太阳集热器。文中对集热器的非稳 瞬态进行了分析,找出了控制集热器性能的各项物理参数,并通过四阶 Runge-Kutta 法对集热器系统的控制方程进行了求解,得出了各物理参数的值。通 过对静态和流动集热介质进行的实验分析,发现理论预测结果与实测数据能够很 好的吻合。

中国对黑液集热器的研究相对较少。1979年,台湾大学的黄秉钧教授^{[15,19}对 抛物线聚焦式黑液太阳集热器进行了实验研究。实验测试装置(见图1-2,1-3) 由三个相同的集热器、恒温储液箱以及泵串联组成回路,所用反射器为抛光的不 锈钢反射器,反射器上的盖板为透明塑料板,透过率为95.5%;焦点线上的黑液 通道为普通钠钙硅玻璃管,所用黑液成分为1wt%~2wt%的直接黑EX染料的水溶 液。文中建立了预测集热器热性能的数值模型,实验结果显示数值模型的预测误 差在15%以内。研究结果表明抛物面的反射性能是提高聚焦式黑液集热器效率的 关键。1995年,河南大学的王长顺教授^[17]设计实验了一种由多种普通染料的水溶 液混合而成的液态光热转换介质。实验发现这种液态集热介质对太阳辐射的热敏 感性能及耐光和耐热腐性能都很好,混合液的稳定性高,并能获得高达0.73的集 热效率。







Fig.1-2 Black liquid cylindrical parabolic collector Fig.1-3 Experimental and testing installation 尽管黑色纯液体太阳集热器在一定程度上能够提高集热器的集热效率,但由于自身的局限性,其推广应用还存在一些困难:液体集热介质的导热系数不高,与工作流体的换热效率低;受基液沸点的影响,黑液集热器仅适用于低温供热。为了解决纯液体集热介质存在的上述不足,于是有研究者提出通过在气/液相介质中添加对太阳辐射具有强吸收能力的微细颗粒来提高黑液集热器的吸热与传热效率。由于固体的导热系数要远远高于气体和液体,因此,添加了微细颗粒后的气/液相集热介质的传热性能得到了大大提高,集热器的效率也相应的得到了提高。

1.2.2 颗粒悬浮体系太阳集热器

液相介质中悬浮颗粒对太阳辐射的吸收主要包括高温熔融盐中悬浮颗粒对 太阳辐射的吸收和常温下无机/有机液体介质中悬浮颗粒对太阳辐射的吸收。由高 温熔盐中悬浮颗粒对太阳辐射吸收而制作的太阳集热器称为熔盐集热器。与颗粒 集热器类似,熔盐集热器也是一种用于聚焦式太阳能集热系统的高温集热器,特 别适用于太阳能热发电站中,其中熔盐既是集热器的传热材料也是储热材料,目 前一般以硝酸熔盐为主。熔盐不能单独作为吸热材料,因为熔盐对太阳辐射的吸 收率很低。为了提高熔盐对太阳辐射的吸收率,往往会在熔盐中添加一些黑色粉 体。最早研究熔盐集热器的是美国的 Sandia 实验室⁽¹⁴⁾,他们所使用的熔盐为 NaNO₂、NaNO₃ 与 KNO₃ 的共晶混合物 Hitec (NaNO₂:NaNO₃:KNO₃=40:7:53) 以

及 NaNO₃ 与 KNO₃ 的二元混合物 (NaNO₃:KNO₃=46:54),所用黑色粉体是粒径 为 0.35 μm ~2.5 μm 的 Co₃O₄ 和 CuO 颗粒。实验发现,Co₃O₄ 颗粒的太阳辐射吸 收性能要优于 CuO 颗粒;而且颗粒一熔盐混合物的吸收率随固体颗粒浓度的增加 几乎成直线增加,1 cm 深的熔盐加入 0.1wt% 的 Co(NO₃)₂.6H₂O 颗粒后,颗粒一 熔盐混合物的吸收率从原来纯熔盐的 8%升至 90%。另外还发现,混合物的吸收 率随温度的变化也较明显。Halmann 等^[19]研究了在文献[18]中的两种熔盐中添加 TiO₂、Fe₂O₃、CuO、Co₃O₄、MoS₂、Fe₃O₄、石墨、活性炭、炭黑等颗粒后混合物 的光吸收性能、颗粒悬浮稳定性以及不锈钢在高温熔盐条件下的电化学腐蚀性 能。实验结果发现,MoS₂在Hitec 中会分解,Fe₃O₄和炭黑分散较为困难,TiO₂、 Fe₂O₃、Co₃O₄会加剧 NO₂气体的产生。Fe₂O₃、CuO、Co₃O₄在二元熔盐混合物中 分散较为稳定。随着太阳能热发电技术的发展,由于熔融盐良好的高温稳定性^[20] 以及在太阳能高温集热系统中应用的经济性^[21],熔盐集热器现已在槽式和塔式太 阳能热发电集热系统中得到了广泛的应用^[22,23]。

熔盐集热器虽然有其自身的优势,但也还存在较多的不足之处。熔盐的凝固 点一般高于120℃,所以在使用的过程中需要良好的隔热或持续加热来防止冻结, 这样导致了初期投资与运行维护成本过大。其次,集热介质所用硝酸熔融盐一般 为强氧化剂,具有强氧化性,它本身不可燃,但能导致可燃物燃烧,与易燃物、 有机物、还原剂接触时,能分解引起燃烧和爆炸,燃烧后可能产生有毒和刺激性 的氦氧化物气体。上述这些问题都是熔盐集热器进一步发展的障碍。

颗粒集热器和熔盐集热器都属于高温集热系统,主要在工业场合应用,很少 用于日常民用,日常民用用得最多的是用于供热供暖的低温集热器。纯液体集热 器是低温集热器的一种,为了提高纯液体对太阳辐射的吸收率,一些黑色粉体材 料常被添加到液体中,制备成一类悬浮液集热介质。日本对这种利用悬浮液作为 集热介质的集热器研究得比较多,他们称这种集热器为体积热收集器式太阳集热 器("Volume Heat Trap"type solar collector)^{[24:77}.文献[24]中测试了纯邻苯二甲酸二 乙脂以及邻苯二甲酸二乙脂一石墨粉悬浮液的光谱吸收系数。实验表明,当石墨 粉浓度范围在0.057 kg/m³~0.284 kg/m³之间时,悬浮液在可见光段的吸收系数不依 赖于波长。实验还比较了邻苯二甲酸二乙脂一碳化硅颗粒、邻苯二甲酸二乙脂一 二氧化硅颗粒以及乙二醇一石墨粉颗粒三种悬浮液的光谱吸收系数,结果证明石 墨粉是最好的光谱吸收材料。文献[26]通过实验和理论分析了悬浮液中颗粒浓度、

悬浮液层厚度以及悬浮液的光学边界条件对悬浮液光谱吸收性能的影响。在氙灯 照射的条件下,实验了静止邻苯二甲酸二乙脂一石墨粉悬浮液的集热性能,理论 计算与实验结果能很好的吻合,其集热性能要明显优于吸热板的集热性能。另外, 实验还发现最高集热效率出现在某一特定的颗粒浓度,并且悬浮液的光学厚度不 随悬浮液的实际厚度而变化。为了提高液体集热介质的工作温程,Burke等^[20]在市 售热载体中溶入发色团,用于制作工作温度在200 ℃~300 ℃的黑液集热器。他们 选用的热载体有Therminol66 (孟山都公司)、X2-1163硅油(道康宁公司)以及 Dixylylethane(海湾公司)。这些热载体在室温下是液态,但是超过200 ℃后就会 沸腾。他们通过将热载体一发色团混合液加热到300 ℃以及在10倍于太阳辐射强 度的条件下曝晒20 h测试了混合液的热稳定性和光化学稳定性,并通过光谱法分 析了实验样品的化学变化。实验数据显示,1 cm厚的该混合液能吸收90%的太阳 辐射能。

国内开展颗粒悬浮体系对太阳辐射吸收方面的研究工作的主要有哈尔滨工 业大学能源科学与工程学院的余其铮教授等人。他们主要进行了如下一些工作: (1)采用蒙特卡罗法对各向异性介质的辐射特性进行了模拟¹⁰⁹。(2)利用蒙特 卡罗法研究了含粒子平板状半透明等温介质层的发射特性。通过分析粒子直径和 介质折射率对粒子系衰减系数及反照率的影响,解释了介质层半球和方向发射率 随粒子直径和介质折射率的变化规律¹⁰⁹。(3)结合 Mie 散射理论与蒙特卡罗法分 析了含吸收散射粒子半透明介质层的容积吸收特性¹⁰¹。(4)在考虑了粒子的吸收 与各向同性散影响的基础上,用蒙特卡罗法模拟了含粒子的半透明流体层对入射 辐射的光谱吸收特性¹⁰³。(5)通过数值模拟分析了微粒散射对半透明流体层光谱 吸收特性的影响¹⁰³。虽然他们对悬浮体系中的颗粒辐射特性进行了大量的研究工 作,也取得了很多令人瞩目的成果,但是他们的研究主要是在理论层面上,并没 有在实际的太阳集热器上进行实验。

1995 年,美国 Argonne 国家实验室的 Choi¹³⁴在国际上首次提出了"纳米流体 (Nanofluids)"的概念,即以一定的方式和比例在液体中添加纳米级金属或非金 属氧化物粒子,形成一类新的传热冷却工质。由于纳米颗粒的添加显著增加了液 体的导热系数,因此纳米流体的概念一经提出,立刻引起了世界各国学术界的关 注,并迅速成为强化传热领域的研究热点。目前,国内外对纳米流体的应用研究 主要集中在强化传热领域¹³⁵⁻⁹⁹,包括纳米流体的热传导、自然对流换热、强迫对

流换热、池内沸腾换热以及流动沸腾换热等,对于纳米流体在其他方面的应用则 报道得相对较少。近两年,考虑到纳米颗粒优异的光吸收性能和纳米流体良好的 热输运性能,已有研究者提出将纳米流体用作直接吸收式太阳集热器的循环工质 ^{10-43]}。最近,随着纳米技术的发展,纳米流体在太阳能热利用方面的优势已逐渐 被人们所认识,更可喜的是国家科技部和国内一些太阳能企业正在加大这方面的 研究力度(见表 1-1)。由于纳米流体在太阳能领域的应用刚起步不久,是一个 全新的研究领域,因此,目前这一方面的研究工作还主要处于初期探索阶段,还 有很多的问题值得进一步研究。

表 1-1 近年纳米流体用于太阳能领域的研究项目

资金来源	项目名称	研究单位	
广东省科技计划项目 (2006 年)	储能式黑液太阳能集热器 系统的关键技术研究	广东T.业大学	
江苏省华扬太阳能有限公司 (2006 年)	合作研发黑液太阳能储 能式热水器	广东工业大学	
国家自然科学基金项目 (2007 年)	纳米流体对太阳能辐射选 择性吸收特性研究	浙江大学	
上海市"联盟计划"项目 (2008 年)	基于纳米流体强化传热介 质的高效太阳能热水系统	上海第二工业大学	
上海桑吴太阳能科技发展有 限公司(2008 年)	基于纳米流体强化传热介 质的高效太阳能热水系统	上海第二工业大学	

Table 1-1 Research projects of nanofluids used in solar energy

1.3 洗题背景

1.3.1 研究中存在的问题

目前,将碳纳米管黑液流体应用于太阳能热利用领域存在的问题主要有如下 几点:

 1. 纳米颗粒的均匀分散。在碳纳米管黑液流体中,由于固体粒子比表面积极 大,颗粒的表面活性造成极高的颗粒表面能,因此,碳纳米管黑液流体中的纳米 粒子极易团聚在一起形成大的团聚体。如何使纳米粒子均匀、稳定地分散在液相 介质中,形成分散性好、稳定性高、持久及低团聚的纳米悬浮液,是将碳纳米管 黑液流体应用于新型直接吸收式太阳集热器的关键。

2. 碳纳米管黑液流体奇异的热物性。学术界关于纳米悬浮液热物性反常的机 理有多种说法,意见不统一,有的甚至矛盾。纳米悬浮液热物性的变化规律已不 是现有固一液两相流理论所能解释,现有的模型都是基于宏观理论建立起来的, 没有考虑尺度的影响,而纳米悬浮液热物性出现特异性的主要原因是纳米粒子微 尺度效应引起的相关作用。此外,碳纳米管黑液流体的热物性还和纳米颗粒的物 化性质(如比表面积、形状等)以及固一液两相的相容性有关。

3. 碳纳米管黑液流体的光热转换性能。国内外关于纳米悬浮液对太阳辐射吸 收的文献极少,而有关纳米悬浮液光热转换方面的文献则几乎没有。因此,如何 从分子、原子层面合理的解释碳纳米管黑液流体对太阳辐射的吸收及其光热转换 性能至关重要。正确的机理解释是开展下一步工作的前提,理论指导实践,下一 步工作可以根据碳纳米管黑液流体的光吸收和光热转换要求选择合适的成分和 工艺。

1.3.2 课题的由来及研究内容

针对上述问题,本工作在广东省科技计划项目和江苏省华扬太阳能有限公司 的支持下,对碳纳米管黑液流体的制备工艺、碳纳米管黑液流体的热物性、碳纳 米管黑液流体太阳集热器的光热性能等进行了系统性的研究。主要研究内容如 下:

 理论分析碳纳米管黑液流体的分散方法、分散过程、分散稳定性机理以及 分散稳定性的评价方法;应用 Mie 散射理论和 Reyleigh 散射理论探讨碳纳米管黑 液流体的光吸收机理,为后面的实验提供有力的理论依据。

2. 以乙二醇水溶液为分散介质(基液),以碳纳米管为分散相材料,通过选用不同的分散剂,并按不同比例进行配比,采用"两步法"制备均匀稳定分散的碳纳米管黑液流体,并对各种实验条件对分散效果的影响进行表征,总结出碳纳米管黑液流体的分散规律。

 通过对碳纳米管黑液流体的导热系数、粘度、比热容的测试,分析影响碳 纳米管黑液流体热物性的主要因素。

 利用分光光度法测试碳纳米管黑液流体的光吸收性能,并通过闷晒实验分 析碳纳米管黑液流体的光热转换特性。

第二章 碳纳米管的分散及其光学特性的理论研究

2.1 引言

碳纳米管黑液流体以一定的方式和比例在液相介质(基液)中添加碳纳米管, 形成一类新的太阳集热器的吸热与传热循环工质。由碳纳米管黑液流体的定义可 以知道,碳纳米管在基液中的分散稳定性及其光学性能对于碳纳米管黑液流体在 太阳集热器中的应用极为重要。本章主要从碳纳米管在基液中的分散方法、分散 过程、分散稳定性理论以及分散稳定性的评价方法等方面理论研究了碳纳米管黑 液流体的分散技术;同时,采用 Mie 散射理论和 Reyleigh 散射理论分析了光与碳 纳米管黑液流体的相互作用。本章中的理论研究主要为接下来碳纳米管黑液流体 的制备提供理论上的指导,为后面碳纳米管黑液流体太阳集热器的光热特性实验 研究提供理论依据。

2.2 碳纳米管黑液流体的分散技术

2.2.1 分散方法

碳纳米管黑液流体的制备过程实质就是碳纳米管在基液中的分散过程。碳纳 米管在基液中的分散方法主要有物理分散和化学分散两种。物理分散主要包括机 械搅拌分散、超声波分散和高能处理法分散等。而化学分散则是利用表面化学方 法通过不同的机理来达到对纳米颗粒的分散。

2.2.1.1 物理分散 1. 机械搅拌分散:机械搅拌分散主要是借助于外界剪切力或 撞击力等机械能,使纳米粒子在基液中充分分散的一种形式。机械搅拌分散是通 过对分散体系施加机械力,从而引起体系内物质的物理、化学性质变化以及伴随 的一系列化学反应来达到分散目的¹⁴¹。机械搅拌分散的具体形式主要有研磨分散、 胶体磨分散、球磨分散、砂磨分散、高速搅拌等。机械搅拌分散法简便易行,但

其分散效果不太理想,机械力撤消后容易形成二次聚沉。

2. 超声波分散: 超声波分散是将需要处理的碳纳米管黑液流体直接置于超声场中,用适当频率和功率的超声波加以处理,是一种强度很高的分散手段。超声波分散作用的机理目前普遍认为与空化作用有关。超声波在基液中的传播过程存在着一个正负压强的交变周期,基液在交替的正负压强下受到挤压和牵拉。当足够大振幅的超声波来作用于基液时,在负压区内基液分子间的平均距离会超过使基液保持不变的临界分子距离,基液就会发生断裂,形成微泡,微泡进一步长大成空化气泡。这些气泡一方面可以重新溶解于基液中,也可能上升并消失;也可能脱离超声场的共振相位而溃陷。这种空化气泡在基液中产生、溃陷或消失的现象就叫空化作用^[45]。空化作用可以产生局部的高温高压,并且产生巨大的冲击力和微射流,纳米颗粒在其作用下,表面能被削弱,可以有效地防止纳米颗粒的团聚使之充分分散。但在超声波分散过程中,应避免使用过热超声波搅拌,因为随着热能和机械能的增加,纳米颗粒碰撞的几率也随之增加,反而会导致进一步的团聚。因此,在制备碳纳米管黑液流体时,应该选择较低频率的超声波进行分散。

3. 高能处理法分散:高能处理法并不是直接对碳纳米管黑液流体进行分散, 而是通过高能粒子作用,在纳米颗粒表面产生活性点,增加表面活性,使其易与 其他物质发生化学反应或附着,对纳米颗粒表面改性而达到对碳纳米管黑液流体 分散的目的^[49]。高能粒子包括电晕、紫外光、微波、等离子体射线等,使纳米颗 粒的表面受激而产生活性点。

2.2.1.2 化学分散 化学分散是利用表面化学方法,加入表面处理剂来实现碳纳 米管分散的方法。可以通过纳米颗粒表面与处理剂之间进行化学反应,改变纳米 颗粒的表面结构和状态,从而改变颗粒和基液之间以及颗粒自身之间的相互作 用,达到表面改性的目的;另外还可以通过分散剂吸附改变粒子的表面电荷分布, 产生静电稳定和空间位阻稳定作用来增强分散效果。

物理方法可以较好实现碳纳米管的分散,但一旦外界作用力停止,纳米粒子 间由于分子间力作用,又会相互聚集。而采用化学分散,通过改变颗粒表面性质, 使颗粒与基液、颗粒与颗粒间的相互作用发生变化,增强颗粒间的排斥力,将产 生持久抑制絮凝团聚的作用。因此,在碳纳米管黑液流体的制备过程中,可以将 物理分散(如球磨分散、超声波分散、磁力搅拌分散等)和化学分散(如添加分 散剂等)有机地结合在一起,用物理手段解团聚,用化学方法保持分散稳定,以

获得最佳分散效果的碳纳米管黑液流体。

2.2.2分散过程

碳纳米管黑液流体的分散过程主要包括碳纳米管在基液中的润湿和碳纳米 管黑液流体的分散与稳定三个阶段。纳米颗粒的润湿是指颗粒表面的空气或其他 杂质被基液取代的过程,润湿程度的好坏与润湿热和润湿接触角密切相关;分散 是指借助于外界能量使碳纳米管黑液流体中大颗粒的聚集体分散为小颗粒的过 程;而稳定则是指使碳纳米管黑液流体保持长期的均匀分散而不发生絮凝的过 程。

2.2.2.1 润湿 1. 润湿热:从微观上看,纳米颗粒表面的润湿性主要取决于表面 不饱和键与基液分子之间的作用能。当纳米颗粒被基液润湿时,通常会放出热量, 这种热通常称为润湿热⁴⁷⁷。润湿热反映了基液对纳米颗粒的润湿程度,如果润湿 热越大,说明纳米颗粒在基液中润湿程度越好,分散性能也越好,反之,则较差。 影响润湿热的因素有很多,如颗粒和基液的性质,形成固液界面时的相互作用力 等。极性基液对极性颗粒具有较大的润湿热; 非极性基液对极性颗粒的润湿热较 小,而非极性颗粒与极性水的润湿热远小于与有机液体的润湿热。因此,在碳纳 米管黑液流体的制备过程中,可以通过选择合适的纳米颗粒与基液配对,使纳米 颗粒在润湿过程中的润湿热最大,这样才有可能获得最优分散效果的碳纳米管黑 液流体。因本工作所用的基液(乙二醇水溶液)是一种极性溶液,因此要制备出 碳纳米管黑液流体,就必须对碳纳米管表面进行修饰,获得不饱和极性键。

2. 润湿接触角:纳米颗粒被基液润湿的过程主要基于颗粒表面的润湿性。润湿性一般用润湿接触角θ来度量⁽⁴⁹⁾。润湿接触角θ定义为当液滴在固体表面达到 平衡状态时,在气、液、固三相交界处,气一液界面和固一液界面之间的夹角,如图2-1所示。接触角实际上是液体表面张力γ_{l-g}和液一固界面张力γ_{l-s}间的夹角。接触角的大小是由气、液、固三种界面张力的相对大小所决定的。当γ_{l-g}、γ_{l-s}和 γ_{s-g}达到平衡时,三者之间满足Young方程

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}} \tag{2.1}$$

从Young方程可以知道:如果 $\gamma_{s-e} - \gamma_{l-s} = \gamma_{l-e}$,则cos $\theta = 1$, $\theta = 0^{\circ}$,此时,

纳米颗粒被基液完全润湿;如果 $\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s} < \gamma_{l-g}$,则1>cos θ >0, θ <90°,此时,纳米颗粒被基液部分润湿;如果 $\gamma_{s-g} < \gamma_{l-s}$,则cos θ <0,180°> θ >90°,此时,纳米颗粒不能被基液润湿。因此,可以从润湿接触角的数值看出基液对纳米颗粒润湿的程度。接触角越小,纳米颗粒在基液中的的润湿性越好。



图2-1 液一固润湿作用图



2.2.2.2 分散 碳纳米管的分散是制备碳纳米管黑液流体的关键。只有当碳纳米 管均匀、稳定地被分散在基液中才有可能使纳米颗粒表现其特有的纳米效应。碳 纳米管的分散过程就是通过上述物理化学方法对碳纳米管表面进行修饰和改性 的一个过程。

2.2.3 稳定 碳纳米管黑液流体的分散稳定性是纳米颗粒能否充分发挥其纳米 效应的一个非常重要的指标。碳纳米管在基液中分散后形成的碳纳米管黑液流 体,一方面与常规颗粒相比,纳米颗粒的布朗运动更占优势,使碳纳米管黑液流 体在动力学上更具有稳定性;另一方面,由于碳纳米管比表面积大,表面活性高, 较常规颗粒来讲,更容易团聚,因而具有更大的热力学不稳定性。因此,对于碳 纳米管黑液流体的分散体系,应该采取相应措施来提高分散稳定性。

2.2.3 分散稳定性理论

碳纳米管黑液流体的分散稳定性是指碳纳米管黑液流体的某种性质(例如分 散相浓度、颗粒大小、体系粘度或密度等)有一定程度的相对不变性。由于碳纳 米管黑液流体中固体颗粒的尺寸为纳米级,所形成的碳纳米管黑液流体具有类似 胶体的性质,因此,可以借鉴胶体的稳定理论来探讨碳纳米管黑液流体的分散性 能。胶体分散体系主要有三大稳定理论:DLVO理论(静电稳定理论)、空间位阻 稳定理论和静电位阻稳定理论。

2.2.3.1 DLVO 理论 DLVO 理论是由前苏联的 Dariaguin、Landon^[49]和荷兰的 Verwey、Overbeek^[50]在 1941 年和 1948 年分别独立提出来的。DLVO 理论主要是 通过粒子的双电层理论来分析纳米黑液分散稳定的机理及影响稳定性的因素。因 此, DLVO 稳定理论也称静电稳定理论。根据双电层理论,带电粒子溶于极性介 质后,在固体与液相介质接触的界面上形成双电层,粒子周围被离子氛所包围, 如图 2-2 所示。



图 2-2 颗粒表面双电层



图 2-3 颗粒表面离子氛重叠状态

Fig.2-2 Electric double layer of particle surface Fig.2-3 The state of ionic atmosphere overlapping

当两个粒子趋近而离子氛尚未重叠时,粒子间并无排斥作用;当离子相互接 近到离子氛发生重叠时(图 2-3),处于重叠区中的离子浓度显著增大,破坏了原 来电荷分布的对称性,引起了离子氛中电荷的重新分布,即离子从浓度较大区间 向未重叠区间扩散,使带正电的粒子受到斥力而相互脱离,这种斥力可以通过粒 子间距离表示,见图 2-4。





Fig.2-4 Curve of potential energy VS distance

由图 2-4 可知,当两粒子相距较远时,离子氛尚未重叠,粒子间"远距离"的

吸引力在起作用,即引力占优势,曲线在横轴以下,总位能为负值;随着距离的 缩短,离子氛重叠,此时斥力开始出现,总位能逐渐上升为正值,斥力也随距离 变小而增大,至一定距离时出现一个能峰,位能上升至最大点,意味着两粒子间 不能进一步靠近,或者说它们碰撞后又会分离开来。如越过位能峰,位能即迅速 下降,说明当粒子间距离很近时,离子氛产生的斥力,正是颗粒避免团聚的重要 因素,离子氛所产生的斥力的大小取决于双电层厚度。因此,可通过调节基液的 pH 值增加粒子所带电荷,加强碳纳米管黑液流体中颗粒间的相互排斥;也可通 过向碳纳米管黑液流体中加入能电解的物质,这些电解质电解后产生的离子对纳 米颗粒产生选择性吸附,使得粒子带上正电荷或负电荷,从而在布朗运动中,两 粒子碰撞时产生排斥作用,阻止凝聚发生,实现碳纳米管黑液流体的稳定分散; 也可以加入与纳米颗粒表面电荷相同的离子表面活性剂,因为它们的吸附会导致 表面动电位增大,从而使碳纳米管黑液流体的分散稳定性提高。

2.2.3.2 空间位阻稳定理论 空间位阻稳定是通过在碳纳米管黑液流体中加入 一定量的不带电的高分子聚合物,聚合物分子的锚固基团吸附在纳米颗粒表面, 其溶剂化链在基液中充分伸展形成位阻层充当稳定部分,阻止颗粒间的碰撞聚集 和重力沉降,从而形成空间位阻稳定作用。当碳纳米管黑液流体中存在聚合物吸 附层时,颗粒间的总位能可表示为

$$U = U_A + U_B + U_B^S \tag{2.2}$$

式中: U_A为颗粒之间的吸引能; U_R为颗粒之间的排斥能; U^S_R为颗粒之间的空间 斥力位能。由式 (2.2) 可知,当碳纳米管黑液流体中有非离子型的表面活性剂或 高聚物存在时, U^S_R对碳纳米管黑液流体的分散稳定性起到重要的作用,尤其在 非水基液中。空间斥力位能由四部分组成

$$U_R^S = U_R^e + U_R^E + U_R^o + U_R^H$$
(2.3)

式中: U^{*}_k为熵斥力位能; U^{*}_k为弹性斥力位能; U^{*}_k为渗透斥力位能; U⁺_k为焓斥 力位能。

产生空间位阻稳定效应必须满足以下两个条件: (1)聚合物的锚固基团在 颗粒表面覆盖率较高且发生强吸附,这种吸附可以是物理吸附也可以是化学吸 附; (2)溶剂化链充分伸展,形成一定厚度的吸附位阻层,通常应保持两颗粒 间距为10 nm ~20 nm。因此,所用高分子聚合物的结构、分子量及加入量都是影 响分散的主要因素。 2.2.3.3 静电位阻稳定理论 静电位阻稳定是通过在碳纳米管黑液流体中加入聚 合物电解质,带电的高分子聚合物吸附在纳米颗粒表面,形成空间位阻层,同时 它又通过本身所带的电荷形成静电排斥力(其中静电电荷来源主要为颗粒表面电 荷、外加电解质和高聚物所带电荷),也就是利用聚合物电解质形成静电及空间 位阻复合稳定作用。当颗粒间距离较远时,双电层排斥力为主要作用;当颗粒较 近时,空间位阻阻止颗粒靠近。静电位阻稳定机制的稳定效果与聚电解质的结构、 分子量、添加量、电离程度,以及体系的 pH 值、电解质浓度等有关。

2.2.4 分散稳定性的评价方法

目前可用于评价碳纳米管黑液流体分散稳定性的方法主要有沉降法、粒度观测法、Zeta电位法、吸光度法和粘度法等。

2.2.4.1 沉降法 沉降法是一种最直观的表征碳纳米管黑液流体分散稳定性的方法。分散稳定性差的碳纳米管黑液流体多呈团粒式的絮凝迅速沉降,且沉降物与上部清液形成一清晰的界面很快达到沉降平衡;分散稳定性好的则沉降速度慢,碳纳米管黑液流体中的颗粒由上而下呈逐渐增浓的弥散分布,没有明显的沉积物。沉降法的具体操作是:将分散好的碳纳米管黑液流体倒入试管或量简中,静置,观察沉降物的体积或高度。

沉降法可以真实地反应碳纳米管黑液流体的分散稳定性,且操作简便,是最 可靠的一种方法。不足之处是试验周期长,对于分散稳定性好的碳纳米管黑液流 体有可能放置一星期、一个月甚至一年不发生沉降。

2.2.4.2 粒度观测法 粒度观测法是通过观测碳纳米管黑液流体中纳米颗粒的粒度或粒径分布的一种评价方法。分散稳定性好的碳纳米管黑液流体颗粒粒径分布 窄、平均尺寸小。相反粒度较大者,一方面说明该纳米颗粒有一定程度的团聚;另一方面其在碳纳米管黑液流体中所受重力影响较大,沉降速度加快,从而加剧了碳纳米管黑液流体分散的不稳定性。

从目前所用的粒度观测法的具体操作来看,测量的粒度大小或粒度分布都是 碳纳米管黑液流体中经过处理(如稀释)后所观测到的结果,因此这种方法除不 能直接测量纳米颗粒在基液中的粒径大小外,而且取样有限,结果缺乏统计性。 2.2.4.3 Zeta 电位法 纳米颗粒分散到基液中形成碳纳米管黑液流体后,颗粒表

面带有一定数量的净电荷,吸引同等数量的相反电荷在其周围,紧密层和扩散层 交界处滑动面的电位为 Zeta 电位^[51]。Zeta 电位的绝对值越大,则颗粒之间的静电 斥力占优势,不易团聚,说明碳纳米管黑液流体分散越稳定;相反,Zeta 电位的 绝对值越小,则颗粒之间的范德华引力占优势,容易团聚,说明碳纳米管黑液流 体分散稳定性越差。

Zeta电位法能有效的评价碳纳米管黑液流体的分散稳定性,也能很快地得出 实验结果,这是Zeta电位法的最大优点。但是这种方法是建立在静电稳定机制的 理论基础上的,不适合空间位阻稳定机制的碳纳米管黑液流体,具有一定的局限 性。

2.2.4.4 吸光度法 吸光度法是通过采用分光光度计测量一定波长入射光下碳纳 米管黑液流体的吸光度,以吸光度大小来评价碳纳米管黑液流体的分散稳定性。 吸光度大小可由 Revleigh 方程表示^[52]

$$A = k \cdot n \tag{2.4}$$

式中: *A*为吸光度; *k*为吸光常数; *n*为单位体积的粒子数。碳纳米管黑液流体的吸光度大小与碳纳米管黑液流体中纳米粒子浓度成正比,吸光度越大,表明碳纳米管黑液流体中粒子浓度越高,则粒子在碳纳米管黑液流体中的分散稳定性越好。

吸光度法最大的优点是直观、省时,但吸光度法不能用于评价浓度很大的碳 纳米管黑液流体。对于本工作中浓度极低的碳纳米管黑液流体,吸光度法不失为 一种很好的表征手段。

2.2.4.5 粘度法 当碳纳米管黑液流体流动时,分散介质本身、分散介质和固体 颗粒之间、固体颗粒之间都会产生相互作用,导致碳纳米管黑液流体粘度的变化。 碳纳米管黑液流体的粘度也可用于评价碳纳米管黑液流体的分散稳定性好坏^[53]。 一般说,在相同的条件下,碳纳米管黑液流体的分散程度越好,流动时克服的阻 力越小,粘度越低,这样的碳纳米管黑液流体越稳定;反之,粘度较高,则反映 碳纳米管黑液流体中颗粒间彼此聚集使体系的流动受阻,分散稳定性较差。由于 粘度测量精度范围的限制,粘度法主要适用于评价固相含量较高的碳纳米管黑液 流体的分散稳定性,不适用于本工作中固相含量极低的碳纳米管黑液流体。

对于碳纳米管黑液流体分散稳定性的表征手段,除了上述方法外,还可以通过现代仪器和测试手段直接观察和测定处于碳纳米管黑液流体中的纳米颗粒的

表面结构、成分、价态及受力情况。例如可以采用 STM、TEM¹⁹¹等观测颗粒的形态、粒径及分散情况,采用 FTIR、XRD 等分析碳纳米管黑液流体中颗粒表面的成分和成键状况,由此间接判断其分散性的优劣以及内在原因。尤其是近年利用原子力显微镜 (AFM)¹⁹³直接测量颗粒间的相互作用力。但这些微观的评价方法同样存在一个取样有限和样品前处理的问题,而且相比较而言,这些评价方法的成本非常昂贵。

2.3 碳纳米管黑液流体的光学特性理论

在经典电磁学体系中, Maxwell 方程组及其边界条件是解决光与粒子或其它 任意材料相互作用的基本方程, 也是研究碳纳米管黑液流体光学性质的基本手段 和出发点。1908 年, Mie^(se)对稀薄的溶胶粒子系统与光的相互作用问题进行了研 究, 并首次通过求解 Maxwell 方程组对各向同性球状微粒的吸收、散射及消光 性质给出了严格的解析解。

2.3.1 Mie 散射理论

根据 Mie 散射理论,对于球形颗粒,颗粒的光学特性仅与颗粒的尺寸参数 *χ* 和颗粒的光学常数 *m* 有关。

尺寸参数定义为

$$\chi = \pi d / \lambda \tag{2.5}$$

式中: *x* 为反映颗粒相对于波长大小的一个量; *d* 为颗粒粒径; *x* 为入射光波长。 光学常数定义为复数

$$m = n + ik \tag{2.6}$$

式中: n为折射率, 它决定着材料内部波传播的速度; k 为材料的吸收因子, 它 决定着材料内部波传播的衰减。

Mie 理论的详细解析过程在很多专门的颗粒光散射和吸收的专著中可以找到 ^[57-59],这里采用参考书^[60,61]的表达式,其散射效率、衰减效率、吸收效率和相函数的 公式分别如下

$$Q_{s,\lambda} = \frac{C_{s,\lambda}}{\pi r^2} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)[|a_n|^2 + |b_n|^2]$$
(2.7)

$$Q_{\epsilon,\lambda} = \frac{C_{\epsilon,\lambda}}{\pi r^2} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}[a_n + b_n]$$
(2.8)

$$Q_{a,\lambda} = Q_{e,\lambda} - Q_{s,\lambda} \tag{2.9}$$

$$\Phi_{\lambda}(\theta) = \frac{2}{Q_{s,\lambda}\chi^2} [|S_1|^2 + |S_2|^2]$$
(2.10)

式中: Re为取实部的符号; r为粒子半径; χ 为尺寸参数; $C_{s,\lambda}$ 与 $C_{e,\lambda}$ 为散射及 衰减截面; a_n 与 b_n 为 Mie 散射系数; S_1 与 S_2 为幅值函数(也有称散射函数), 其 计算式分别如下

$$a_n = \frac{\Psi'_n(m\chi)\Psi_n(\chi) - m\Psi_n(m\chi)\Psi'_n(\chi)}{\Psi'_n(m\chi)\xi_n(\chi) - m\Psi_n(m\chi)\xi'_n(\chi)}$$
(2.11)

$$b_n = \frac{m\Psi'_n(m\chi)\Psi_n(\chi) - \Psi_n(m\chi)\Psi'_n(\chi)}{m\Psi'_n(m\chi)\xi_n(\chi) - \Psi_n(m\chi)\xi'_n(\chi)}$$
(2.12)

式中:"'"表示自变量求导; $\xi_n = \Psi_n - i\eta_n$; $\Psi_n \otimes \eta_n$ 为 Bessel 函数,满足下面的 递推关系

$$\Psi_{n+1}(\chi) = \frac{2n+1}{\chi} \Psi_n(\chi) - \Psi_{n-1}(\chi) \qquad \eta_{n+1}(\chi) = \frac{2n+1}{\chi} \eta_n(\chi) - \eta_{n-1}(\chi)$$

$$\Psi_{-1}(\chi) = \cos(\chi), \quad \Psi_0(\chi) = \sin(\chi) \qquad \eta_{-1}(\chi) = -\sin\chi, \quad \eta_0(\chi) = \cos(\chi)$$

幅值函数计算式如下

$$S_{1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_{n} \pi_{n}(\cos \varphi) + b_{n} \tau_{n}(\cos \varphi)]$$
(2.13)

$$S_{2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_{n} \tau_{n}(\cos \varphi) + b_{n} \pi_{n}(\cos \varphi)]$$
(2.14)

式中: π, 和τ, 称为散射角函数, 其定义式为

$$\pi_n(\cos\varphi) = \frac{P_n^1(\cos\varphi)}{\sin\varphi} \qquad \qquad \tau_n(\cos\varphi) = \frac{d}{d\varphi} [P_n^1(\cos\varphi)]$$

其中Pab连带的勒让德多项式。

Mie 理论是球形颗粒光吸收和散射的通用理论,适用于任意尺寸和任意光学 常数的颗粒。在大多数情况下,Mie 理论的计算很复杂,为了简化计算过程,在 实践中常根据颗粒的尺寸和光学常数的范围,采用一些近似的理论方法。在各种 近似理论中,使用得最多、应用最广泛的是 Rayleigh 散射理论和几何衍射理论。 Rayleigh 散射理论适用于小颗粒,而几何衍射理论则主要用于计算大颗粒。由于 碳纳米管黑液流体中的固体颗粒尺寸为纳米级,且浓度很小,因此,可以通过 Rayleigh 散射理论分析碳纳米管黑液流体的光学特性。

2.3.2 Rayleigh 散射理论

当颗粒尺寸远小于入射辐射的波长,且颗粒的光学常数适中,满足_X=1, _X|m-1|=1时,可假定颗粒内部的电磁场是均一的,于是颗粒可以近似地看作一 内部电荷在外部电磁场激励下进行同步振动的振子,可以采用 Rayleigh 散射理论 分析颗粒的光吸收与散射性能。

Rayleigh 散射体的吸收和散射截面分别为

$$C_{a,\lambda} = \frac{36\pi V}{\lambda} \frac{nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}$$
(2.15)

$$C_{s,\lambda} = \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$
(2.16)

由式 (2.15)和式 (2.16)可知,对于吸收性的小颗粒 ($V \rightarrow 0$),吸收截面 $C_{a,\lambda}$ 与 V^1 成正比,而散射截面 $C_{s,\lambda}$ 与 V^2 成正比,因而颗粒的消光主要是由吸收引起的; 对于无吸收性的小颗粒,颗粒的散射截面与 λ^{-4} 成正比,因而当颗粒尺寸一定时, 颗粒对短波长的散射比长波长光的强烈些。由散射截面公式与吸收截面公式可以 看出,散射能量正比于粒径的六次方,而吸收能量正比于粒径的三次方。所以随 着粒径的减小,散射能量的减少要比吸收能量的减少快。

碳纳米管黑液流体是一种固相粒子与基液的复合分散体系,根据 Rayleigh 散射理论,如果考虑复介电常数为 $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ 的球形颗粒嵌入复介电常数实部为 ε_0 的基质中的复合体系,则 Rayleigh 散射理论的吸收截面和散射截面的表达式为¹⁹⁹

$$C_{a,\lambda} = \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$$
(2.17)

$$C_{s,\lambda} = \frac{4\pi V a^3 \varepsilon_m^{1/2}}{\lambda} \cdot \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} = \frac{24\pi^3 V^2 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} \cdot \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$$
(2.18)

式中: V 为颗粒的体积; λ 表示入射光的真空波长; ε_m 表示周围介质的介电常数; $a = 2\pi r \varepsilon_m^{1/2} / \lambda$, r 为粒子的半径; ε_l 与 ε_2 分别为纳米粒子介电常数的实部与虚部。

当颗粒的当量直径为*d*时,由式(2.15)和式(2.16)可得颗粒的吸收效率、 散射效率、衰减效率和相函数为

$$Q_{a,\lambda} = -4\chi \operatorname{Im}(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2})$$
(2.19)

$$Q_{s,\lambda} = \frac{8}{3} \chi^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|$$
(2.20)

$$Q_{\epsilon,\lambda} = Q_{a,\lambda} + Q_{s,\lambda} \tag{2.21}$$

$$\Phi(\theta) = \frac{4}{3}(1 + \cos^2 \theta) \tag{2.22}$$

式中: Im 表示取虚部的符号。

颗粒的散射率为

$$\omega = \frac{Q_{s,\lambda}}{Q_{e,\lambda}} \tag{2.23}$$

对于弱吸收性的颗粒(k=n),颗粒的散射率可以简化为

$$\omega = \frac{1}{1 + \frac{9nk}{\chi^3 (n^2 - 1)^2}}$$
(2.24)

式(2.24)说明:对于弱吸收性颗粒,随着颗粒尺寸的增大,颗粒的消光很快由吸收支配向散射支配转变,其转变的临界尺寸为[9nk/(n²-1)²]^{1/3}。但值得注意的是:不能仅由吸收因子k的大小来判断吸收和散射的相对重要性。只要颗粒足够小,即便k=n,颗粒仍是以吸收为主的。

Mie 散射理论自创立以来一直受到极大的重视,时至今日依然是研究微细粒 子光学性质的最基本工具之一。原则上,Mie 散射理论在解决球形粒子与光相互 作用的问题时,只需要知道颗粒的尺寸参数和光学常数,其消光系数就可以非常 直观、方便的计算出来。但是粒子的形状不会仅限于球形,因此理论上需要发展 各种形状粒子光学性质的研究方法。近几年发展起来的对任意形状的纳米粒子光 学性质的数值处理方法主要有以下几种:T 矩阵法 (T-matrix methods);时域有 限差分法(FDTD);多极法(Multipole methods, MMP);修正长波近似法(Modified long wavelength approximation, MLWA); 离散偶极近似法(Discrete dipole approximation, DDA)等。与 Mie 散射理论相比,上述新型理论方法有待实验 结果的进一步论证。

2.4 本章小结

 本章较为系统的理论分析了碳纳米管黑液流体的分散技术。碳纳米管黑液 流体的分散方法主要有物理分散法和化学分散法;碳纳米管黑液流体的分散过程 主要包括纳米颗粒在基液中的润湿和碳纳米管黑液流体的分散与稳定三个阶段; 碳纳米管黑液流体的分散稳定性理论可以借鉴胶体的三大稳定理论:DLVO 理论

(静电稳定理论)、空间位阻稳定理论和静电位阻稳定理论;目前可用于评价碳 纳米管黑液流体分散稳定性的方法主要有沉降法、粒度观测法、Zeta 电位法、吸 光度法和粘度法等。

 2. Mie 散射理论是球形颗粒光吸收和散射的通用理论,适用于任意尺寸和任 意光学常数的颗粒。因纳米颗粒尺寸远小于入射辐射的波长,对于固相含量极低 的碳纳米管黑液流体,可以采用 Rayleigh 散射理论对其光学性能进行简化计算。

第三章 碳纳米管黑液流体的制备及其稳定性研究

3.1 引言

在碳纳米管黑液流体中,由于碳纳米管比表面积大、表面能高,使得粒子间 相互吸引而具有不稳定的倾向,这种倾向使得纳米粒子很容易团聚在一起,形成 带有若干弱连接界面的较大的团聚体。因此,将碳纳米管黑液流体用于吸收太阳 能,首先要解决的问题是碳纳米管黑液流体的均匀分散问题。碳纳米管黑液流体 的分散稳定性决定了碳纳米管黑液流体的使用寿命。如何使纳米粒子均匀、稳定 地分散在基液中,形成分散性好、稳定性高及低团聚的纳米悬浮液,是碳纳米管 黑液流体材料能否应用的关键。

3.2 实验方案

为了制备出分散均匀、稳定的碳纳米管黑液流体,通常有两种办法:"一步法" 和"两步法"。所谓"一步法"也就是直接通过流动液面气相沉积法,在颗粒制备的 同时将颗粒分散到基液中去。在"一步法"中,因为碳纳米管从高度分散的气相状 态直接与液体接触,颗粒表面被一层液膜包覆,所以不像制取干粉时,碳纳米管 表面彼此接触,容易形成团聚和发生颗粒长大。很明显,用"一步法"能够制备出 分散性能很好的碳纳米管黑液流体,但是所需设备较为复杂。而"两步法"则是首 先制备出碳纳米管,然后再通过超声波振荡、球磨等物理手段,以及在悬浮液中 添加分散剂、改变悬浮液的 pH 值等化学方法,使碳纳米管均匀稳定地分散在基 液中。"两步法"程序简单,花费少,几乎适用于所有的液相介质,特别是高蒸汽 压的液体,如水等。考虑到实验室的条件,本工作优先采用"两步法"制备碳纳米 管黑液流体。在"两步法"中,最重要的是选择合适的液相介质以及合适的分散剂, 然后通过改变分散剂的含量、分散方式、分散时间等方式获得分散均匀、稳定的 碳纳米管黑液流体。

制备碳纳米管黑液流体的工艺流程如图 3-1 所示。把选择好的纯化过的碳纳

米管、分散剂和分散介质按需要的比例混合后,经超声波振荡,使混合液形成均 匀稳定的碳纳米管黑液流体。



图 3-1 实验工艺流程图

Fig.3-1 Flowchart of carbon nanofluid preparation

3.3 原材料的选择

太阳辐射的吸收材料是整个太阳集热器的核心部分。吸收材料对太阳辐射吸 收效率的高低,直接影响到整个集热器热效率的高低。因此,如何选择性能优良 的太阳辐射吸收材料对太阳能集热系统显得尤为的重要。众所周知,好的吸收材 料应该具有高的太阳辐射吸收率和自身低的发射率,除此之外,对液体吸收材料 而言,还要求液体吸收材料具有宽的工作温程(即凝固点低、沸点高)、热导率 高、粘度低、化学稳定性好、无毒、对常用太阳能热水器材料不具有腐蚀性、价 格低廉等特性。

3.3.1 多壁碳纳米管的选择与提纯

本工作选用了全对波长太阳光有强吸收性能的碳纳米管作为吸收材料。

碳纳米管是由石墨层卷曲而成的无缝纳米级管状晶体。分为单壁碳纳米管和 多壁碳纳米管两种,有直形、弯曲、螺旋等不同外形。端点有的封闭有的开口。 碳纳米管结构示意图 3-2 所示:

- (A) 椅形单壁碳纳米管,
- (B) Z 字形单壁碳纳米管,
- (C) 手性单壁碳纳米管,
- (D) 螺旋状碳纳米管,
- (E) 多壁碳纳米管截面图



图 3-2 碳纳米管结构示意图

Fig.3-2 A picture of the Structure of Carbon Natotubes

3.3.1.1 **多壁碳纳米管** 考虑到成本和实际应用价值,本实验选用纳米分散材料 为深圳纳米港有限公司生产的定向多壁碳纳米管(AlignedMWNT),直径:10~ 20nm;长度:5~15μm,其物性参数见表 3-1、透射电镜图(TEM)见图 3-3、XRD 图见图 3-4。

表 3-1 多壁碳纳米管的物理参数

Table 3-1 Physical parameter of MWNT

产品型号	外径范围	长度	体积纯度	无定型碳	灰烬	比表面积
Aligned-MWNT-1020	10-20nm	5-15 μm	95-98	2%	≤0.2 wt %	40~300 m2/g



图 3-3 MWNT 的透射电镜照片

Fig.3-3 TEM photograph of MWNT



图 3-4 MWNT 的 XRD 图谱

Fig.3-4 X-ray diffraction pattern of MWNT

3.3.1.2 多壁碳纳米管的提纯 实验用的 MWNTs 是用催化热裂解法制备所得, 由于在催化裂解碳氢化合物制备碳纳米管中,常用的催化剂为 Co、Fe、Ni、Mo 等,常用的载体为 MgO、矾土、沸石、硅。为了得到纯净的碳纳米管,这些催化 剂颗粒和载体颗粒是必须除去的,所以选择适当的酸、碱(如 HCl、HF、H₂SO₄、 HNO₃、NaOH、)与之反应生成可溶性盐而去除。

MWNTs 首先经过硝酸或 3:1 的混合酸(V 硫酸:V 硝酸=3:1)在 100℃下加 热回流 2 h, 然后用 2 mol·L⁻¹ 的盐酸在 100℃下加热回流 2 h, 再通过过滤并用去 离子水冲洗, 使滤液 pH 值至中性,最后烘干研磨后待用。实验所用回流装置如 下图 3-5 回流装置所示,圆底烧瓶内放置混合酸和碳纳米管粉末,进行水浴加热 恒温 100℃回流循环,回流冷凝管一端接口通入流动冷却水,另外一端接口排水, 避免圆底烧瓶内挥发性液体的蒸气逸出。



Fig.3-5 return device

3.3.2 分散介质的选择及其热物性

分散介质(基液)的选择对碳纳米管黑液流体性能的影响很关键,碳纳米管 黑液流体的性能在很大程度上就取决于分散介质。分散介质的选择必须考虑以下 几个因素:(1)在集热器的工作温度范围内,分散介质应该处于液相状态,其凝 固点温度应该比当地最低气温低3℃~8℃,其沸点应高于集热器管内可能达到的 最高温度。(2)密度小、粘度低,以减少流动阻力损失,增大碳纳米管黑液流体 的流速,增强对流换热。(3)比热容小,碳纳米管黑液流体吸收热量后升温速度 快,有利于增大换热器的传热温差,降低热容量对集热器集热效率的影响。(4) 导热系数大,有利于碳纳米管黑液流体与其它工作流体的热交换,减小换热器面 积。(5)对常用的太阳能热水器材料不具有腐蚀性。(6)价格低廉、使用安全。

考虑到分散介质的防冻要求,本工作对分散介质的选择主要集中在以下几种 常见的防冻液:盐水(氯化钠或氯化钙水溶液)、乙二醇水溶液、丙三醇水溶液、 甲醇和乙醇水溶液。无机盐类防冻液虽然具有安全、无毒、导热性好、价格低廉、 使用寿命长等优点,但是当有空气存在时,氯化钠和氯化钙水溶液对大部分的金 属具有强烈的腐蚀作用,尤其是对低碳钢、锌及含锌焊料,尽管碳纳米管黑液流 体集热器没有金属结构件,但它仍能对集热系统的换热器等部件产生腐蚀。丙三 醇水溶液不易挥发和着火,对金属腐蚀性也小,但丙三醇降低冰点的效率低,配 制同一冰点的分散介质时,比乙二醇、乙醇的用量大,而且丙三醇价格高、粘度 大,需要消耗更多的泵功率。甲醇对黑铁、铸铁、镀锌材料有腐蚀,乙醇对铸铁 和镀锌材料有腐蚀,但二者均可加入抗氧化剂以减少腐蚀。而乙二醇只对镀锌材 料有腐蚀。从上述防冻液对各种材料的腐蚀性分析来看,乙二醇的腐蚀性最小。 因此,本工作选用了乙二醇水溶液作为分散介质。













乙二醇是一种无色微粘的液体,沸点是197.4℃,冰点是-11.5℃,能与水任 意比例混合。根据拉乌尔定律,当水中溶入了不挥发的物质后成为溶液,水的蒸 汽压下降,溶液的冰点下降。因此,乙二醇与水混合后,由于改变了水的蒸汽压, 冰点显著下降,其降低的程度在一定范围内随乙二醇的含量增加而下降。当乙二 醇的体积百分含量为60%时,冰点可降低到-49℃,超过这个限量时,冰点反而要 上升。乙二醇水溶液沸点与冰点随乙二醇含量的变化见图3-6。从图3-6可以看出, 乙二醇水溶液的沸点高于水的沸点,因此,有效的防止了集热器由于过热造成的 "爆管"。由于乙二醇水溶液随着乙二醇质量浓度的提高,其传热能力逐渐下降, 而且粘度也随着乙二醇质量浓度的增加而增大,因而泵的耗电量也增加。因此, 在满足最低使用温度的前提下,应尽量采用低质量浓度的防冻液。考虑到我国各 省的最低平均气温不会低于-30℃,根据图3-6中的数据,本工作选用了体积比为 1:1的乙二醇水溶液作为分散介质。体积比为1:1的乙二醇水溶液的各项热物性参 数随温度的变化如图3-7所示,从图3-7中可以看出,在同温度下,体积比为1:1的 乙二醇水溶液的密度和粘度要比水高,其比热和热导率要低于水。

3.3.3分散剂的选择

胶体的稳定理论认为,分散剂对颗粒分散的主要作用是极大地增强了颗粒间 的排斥作用能。颗粒间的总位能可用如下式表示

$$U_{T} = U_{A} + U_{EL} + U_{ST} + U_{HDN}$$
(3.1)

式中: U_r 为颗粒间总作用能; U_A 为颗粒间范德华作用能,该作用能总表现为吸 引; U_{EL} 为颗粒间的静电排斥作用能; U_{sr} 为颗粒间的位阻排斥作用能; U_{HDN} 为 颗粒间的水化排斥作用能。根据胶体分散体系的稳定理论,为了获得分散均匀、 稳定的碳纳米管黑液流体,可以采用以下三种稳定机制^{(63]}: (1)静电稳定机制, 即通过添加离子型分散剂使颗粒表面产生一定量的表面电荷形成双电层,通过双 电层之间的排斥力使碳纳米管之间的吸引力大幅降低,从而实现碳纳米管黑液流 体的分散: (2)空间位阻稳定机制,即在碳纳米管黑液流体中加入一定量不带 电的高分子化合物作分散剂,使其吸附在碳纳米管周围,形成微胞状态,使碳纳 米管之间产生排斥,从而达到对碳纳米管黑液流体分散的目的; (3)电空间稳 定机制,即在碳纳米管黑液流体中加入一定量的聚电解质作分散剂,使碳纳米管 表面吸附聚电解质,同时调节 pH 值,使聚电解质的离解度最大,使粒子表面的 聚电解质达到饱和吸附,两者的共同作用使碳纳米管黑液流体均匀分散。根据上
述三种稳定机制,可以通过改变碳纳米管黑液流体的 pH 值和变换分散剂的种类 与含量来获得稳定的碳纳米管黑液流体,但考虑到无论是酸性环境还是碱性环 境,均有可能对集热器的结构材料造成腐蚀,因此本工作主要在中性介质中对碳 纳米管黑液流体的分散性能进行研究。本工作通过对十几种分散剂进行筛选后, 根据碳纳米管的表面带电性质,选定了如下几种分散剂进行了主要实验:十二烷 基苯磺酸钠/SDBS(阴离子表面活性剂);十二烷基硫酸钠/SLS(阴离子表面活性 剂);十二烷基磺酸钠/SDS(阴离子表面活性剂);十六烷基三甲基溴化铵/HTAB (阳离子表面活性剂);乳化剂 OP(非离子表面活性剂)。

3.4 试剂与设备

表 3-2 本实验所用原材料及仪器设备

Tε	ıble	3-2	! N	later	ials	s and	instruments	used	in	experiment

名称	生产厂家	纯度
蒸馏水	东莞市大禹水科技有限公司	
乙二醇	广州化学试剂厂	分析纯
多壁碳纳米管	深圳纳米港	95%
十二烷基苯磺酸钠	上海凌峰化学试剂有限公司	分析纯
十二烷基硫酸钠	天津市福晨化学试剂厂	分析纯
十二烷基磺酸钠	天津市瑞金特化学品有限公司	分析纯
十六烷基三甲基溴化铵	天津市大茂化学试剂厂	分析纯
乳化剂OP	天津市福晨化学试剂厂	分析纯
KQ—50B超声波清洗器	昆山超声仪器有限公司	
JJ-200型精密电子天平	常熟双杰测试仪器厂	
JB-5定时双向数恒温磁力搅拌器	金坛市析仪器有限公司	
QM-1SP行星式球磨机	南京大学仪器厂	

3.5 碳纳米管黑液流体分散稳定性的表征实验

3.5.1 沉降实验

将不同条件下制备的碳纳米管黑液流体分别倒入Φ20×200 mm 的试管中,放 在试管架上静置,通过数码相机拍照直观的观察碳纳米管黑液流体的沉降性能。 或者通过观察、记录体系发生沉降时需要的时间来判断碳纳米管黑液流体的分散 性能。从倒入开始至可看到碳纳米管黑液流体上层出现 1 cm 明显分层的时间段 为沉降时间。

3.5.2 吸光度的测量

用北京瑞利分析仪器公司的 UV-1600 紫外/可见分光光度计测量碳纳米管黑 液流体静置一段时间后上层稀液在一定波长下的透过率,以透过率大小来表征碳 纳米管黑液流体的分散性能,记录透过率、吸光度 A 和各项制备参数的关系。

3.6 碳纳米管黑液流体的分散稳定性分析

根据胶体的定义,碳纳米管黑液流体近似胶体分散体系。胶体的稳定性包括 三个方面的内容^[44]:热力学稳定性、动力学稳定性和聚集稳定性。碳纳米管黑液 流体是多相分散体系,具有巨大的界面能,在热力学上是不稳定的;碳纳米管黑 液流体的动力学稳定性是指在重力场或其他外力场的作用下,碳纳米管的强烈布 朗运动,抵御重力等引起的沉降性能;聚集稳定性则是指碳纳米管黑液流体的分 散程度是否随时间变化。若随时间的延长,碳纳米管由于表面/界面能的作用发生 团聚,导致分散度降低,则碳纳米管黑液流体的聚集稳定性差。发生聚集的时间 越短,则聚集稳定性越差。因此,对于碳纳米管黑液流体的分散稳定性,就是通 过分散条件的调控,使颗粒在一定的时间内不发生聚集和沉降,从而达到动力学 的稳定和聚集稳定。为此,本工作通过一系列实验研究,探讨了碳纳米管黑液流 体分散稳定性的影响因素。

3.6.1 颗粒属性对碳纳米管黑液流体分散稳定性的影响

碳纳米管在乙二醇水溶液中的分散稳定性与碳纳米管在乙二醇水溶液中的 受力情况以及颗粒的表面化学性质有很大的关系。碳纳米管黑液流体中的碳纳米 管都受到两种力的作用:重力和扩散力。当颗粒的密度比分散介质的密度大很多 时,颗粒会因重力作用而沉降。在静止情况下,对于粒径在微米级以下的颗粒, 其沉降遵循Stokes定律。在碳纳米管黑液流体中,碳纳米管受到的沉降力^{*F*1}可表 示为^[69]

$$F_1 = \frac{1}{6}\pi d^3(\rho - \rho_0)g \tag{3.2}$$

式中: d为颗粒等效直径; ρ 为颗粒密度; ρ_0 为分散介质的密度; g为重力加速度。按Stokes定律,碳纳米管所受沉降阻力F,为

$$F_2 = 3\pi\mu d\overline{v_s} \tag{3.3}$$

式中: μ 为分散介质的动力粘度; v_s 为平均沉降速度。当颗粒稳定悬浮或者匀速 下降时则有 $F_1 = F_2$, 亦即

$$\overline{v_s} = \frac{d^2(\rho - \rho_0)}{18\mu}g$$
(3.4)

由此可见,颗粒的平均沉降速度受颗粒的粒度和密度以及分散介质的粘度和 密度的影响。对于确定的分散介质,在碳纳米管粒径相差不大的条件下,颗粒的 沉降速度主要取决于颗粒与分散介质间的密度差。密度差越大,其沉降速度越大。 关于碳纳米管准确密度的报道在有关文献中很少,C.Park 等认为碳纳米纤维的密 度为 2.20g/cm³[66]</sup>, MaxL.Lake 估计其密度为 1.95g/cm(扣除孔洞)^[67]。我们采取 2.0 g/cm³ 作为碳纳米管的密度。碳纳米管的密度比水大,所以所用乙二醇分散介质 的密度越大,越有利于碳纳米管的分散,可以通过增加乙二醇的百分含量达到分 散介质的粘度和密度的增加。

碳纳米管黑液流体的分散稳定性除了受到碳纳米管重力的影响外,还受到分 散介质分子热运动对碳纳米管的无序碰撞的作用。碳纳米管进行着不间歇的布朗 运动,布朗运动是无序的,它们沿各方向运动的概率相等。由朗之万理论可知, 碳纳米管在任意方向布朗运动的平均距离**5**为

$$\overline{S}_B = \sqrt{2Dt} \tag{3.5}$$

式中: $D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{3\pi\mu d}$ 为颗粒扩散系数; t为时间; R 为摩尔气体常数; N_A 阿伏

加德罗常数。颗粒的平均布朗运动速度则为

$$\overline{v}_{B} = \frac{d\overline{S}}{dt} = \sqrt{\frac{2RT}{3\pi\mu dtN_{A}}}$$
(3.6)

颗粒不间断的布朗运动引起的扩散作用与沉降作用相反,扩散成为阻碍沉降 的一个因素。当沉降速度与扩散速度相等时,悬浮液达到平衡状态,即沉降平衡。 沉降平衡是一种热力学亚稳平衡,Perrin 以沉降平衡为基础,推导出粒子浓度随 高度而变化的分布定律

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = -\frac{Mg}{RT} (1 - \frac{\rho_0}{\rho})(h_2 - h_1)$$
(3.7)

式中: c₁和 c₂分别是高度为 h₁和 h₂时截面上粒子的浓度; *M* 为粒子的摩尔质量; *T* 为绝对温度。从式 (3.7)可以看出,当碳纳米管黑液流体中所分散的碳纳米管 密度与分散介质的密度相近时,容器内不同高度处的碳纳米管浓度几乎相同,也 就是说此时可以获得分散稳定性很好的碳纳米管黑液流体。通过以上分析可以看 出,碳纳米管在乙二醇水溶液中的受力情况与固相粒子和分散介质的密度差密切 相关。

3.6.2 分散方式对碳纳米管黑液流体分散稳定性的影响

为了选择合适的分散设备,本工作通过磁力搅拌分散(a)、超声波分散(b)、球磨分散(c)等方式分别对 0.1wt%的碳纳米管的分散性能进行了实验研究。磁力搅拌和超声波分散均在室温下进行,时间为 45 min; 球磨机的转速是 300 r/min, 球磨时间是 4 h; 以 0.1wt%的十六烷基三甲基溴化铵为分散剂,实验结果见图 3-8。从图中可以看出:经过一个星期的静置后,利用磁力搅拌器分散的碳纳米管黑液分层很明显,但是利用超声波振荡和球磨分散后的碳纳米管黑液仍具有稳定的悬浮性能。



图 3-8 分散方式对沉降性能的影响

Fig.3-8 Effect of disperse methods to sedimentation properties

磁力搅拌和球磨分散都属于机械搅拌分散,机械搅拌分散是通过强烈的机械 搅拌方式引起液流强湍流运动而使颗粒团聚体碎解悬浮。磁力搅拌器是利用永磁 **直流电机带动磁力转子,磁力转子在混合液中以一定的转速和转向旋转,在混合** 液中转动的过程中形成漩涡流,从而对悬浮液进行分散。磁力转子对悬浮液中颗 粒的作用力较弱。球磨机则不同,磨球对颗粒的作用主要是由高速滚动的球磨罐 壁产生,靠近球磨罐壁的磨球和颗粒受粘度阻力而随球磨罐壁运动,被离心力抛 向球磨罐壁形成环形滚动的湍流。磨球间剧烈的运动产生剪切、挤压和摩擦力, 使磨球间的颗粒受力变形产生应力场。当应力达到颗粒的屈服或断裂极限时,便 产生塑性变形或破碎。球磨机是通过磨球传递能量而达到碎解的目的,磨球在随 球磨罐公转的同时,还有本身的自转,磨球自转产生的附加能产生对粒子的剪切 和摩擦的粉碎作用,磨球自转的角速度越大,产生的附加能也越大,当球体不均 匀时,自转运动受阻,降低了附加能,不利于球磨。所以本工作中采用球形度完 好、表面光洁度高的不锈钢磨球作为球磨介质,并采用小球磨瓶,采用大小不同 配比的磨球使球磨罐内有均匀的能量密度而使碳纳米管粒度分布更均匀,球磨介 质磨耗率更低。根据磁力搅拌和球磨分散的机理可以看出:在相同的碳纳米管黑 液流体中,由于磁力搅拌器输入的能量密度及其有效性均远远低于球磨机,因此 球磨分散所得碳纳米管黑液流体的稳定性要明显优于磁力搅拌。

超声波分散是目前实验室应用最多的分散方法。超声波因波长短而具有束射 性强和易于提高聚焦集中能量的特点。超声波分散就是利用超声波的能量作用于

物质,改变物质的性质或状态。超声波对分散的作用主要有两点:(1)利用超声 空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等,大幅度的削弱碳纳米管间 的作用能,从而有效地防止碳纳米管团聚而使之充分分散;(2)在超声波作用下, 体系中各种组分(如分子、集合体、颗粒、液珠、气泡等)的共振而引起的共振 效应。因超声波具有极高的能量密度,所以通过超声波振荡同样能制备分散稳定 性很好的碳纳米管黑液流体。

在上述三种分散方式中,虽然超声波振荡和球磨都能有效的分散碳纳米管黑 液流体,但两者均存在一些明显的不足,因此在应用时具有一定的局限性。超声 波分散由于耗能大,大规模使用成本太高,因此目前在实验室使用较多,主要做 一些小型实验,不过随着超声技术的不断发展,超声波分散在工业生产中的应用 是完全有可能的。球磨分散最大的不足是在球磨过程中,由于球磨罐和磨球的磨 损,磨损的物质进入碳纳米管黑液流体成为杂质,这种杂质不可避免的影响碳纳 米管黑液流体的纯度和性能。此外,球磨过程是一个复杂的物理化学过程,球磨 的作用不仅可以使团聚体碎解,而且通过球磨过程可能大大改变颗粒的物理化学 性质。因此,相比较而言,超声波分散法更适合用于碳纳米管黑液流体的制备。

3.6.3 不同表面活性剂类型对碳纳米管黑液流体稳定性的影响

采用不同分散剂,通过超声波分散法制备了五种碳纳米管黑液流体样品。其 稳定性如下表 3-3 所示

表 3-3 表面活性剂类型对碳纳米管黑液流体稳定性的影响

Table 3-3	Effect of surfactant on the stability	y of aqueous sus	pension of	containing Mu	ılti-wall	ed
			F			

	Carbon Nanotubes	
序号	表面活性剂类型	静置保存时间
1	十二烷基苯磺酸钠	3.5h
2	十二烷基磺酸钠	0.5h
3	十二烷基硫酸钠	20d
4	乳化剂 OP	超过 10 个月
5	十六烷基三甲基溴化铵	超过 10 个月

Carbon Nanotubes

由表 3-3 可以看出, 在超声相同时间 (45min) 情况下, 非离子型表面活性剂

OP 和阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵作为分散剂分散碳纳米管的作 用最好,阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠效果居中、十二烷基苯磺酸钠和十二 烷基磺酸钠的分散效果较差。

阳离子、阴离子分散剂和非离子型分散剂对碳纳米管进行分散,分散剂活性 基团、疏水碳链长度以及碳纳米管自身性质是影响分散剂性能的主要因素^[61];阴离 子分散剂主要通过疏水作用使碳纳米管分散^[69];阳离子分散剂在水溶性体系中由 于其与荷负电的碳纳米管间的静电作用表现出很好的分散性能^[70]。

3.6.4 表面活性剂质量浓度对碳纳米管分散性能的影响

以蒸馏水和乙二醇体积比为1:1 的混合液作为分散介质,超声波振荡 45min 的条件下,对比阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠和阳离 子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵质量浓度对碳纳米管分散性的影响,根据 自然沉淀时间确定表面活性剂的效果,试验结果见图 3-9:





图 3-9 不同质量浓度分散剂对碳纳米管分散性能的影响



containing Multi-walled Carbon Nanotubes

由图 3-9 可以看出, 3-9(a) 图:随着十二烷基苯磺酸钠质量浓度增加,稳定 性增加,在质量浓度为 0.5g·L⁻¹时,碳纳米管的稳定性最好,稳定时间为 3.5 小 时,之后随着质量浓度增加稳定性急剧下降,当质量浓度为 2.0g·L⁻¹时,碳纳米 管的保存时间下降为 0;

图 3-9(b):随着十二烷基磺酸钠质量浓度的增加,质量浓度高于 0.5g·L⁻¹时, 碳纳米管的稳定性提高,直到 1.25 g·L⁻¹时达到峰值,稳定时间为 45 分钟,随后 保持稳定时间下降,质量浓度大于 1.5g·L⁻¹时,稳定时间下降为 0;

图 3-9(c):随着十二烷基硫酸钠质量浓度的增加,质量浓度高于 1.5g·L⁻¹时, 碳纳米管的稳定性提高,直到 2.25 g·L⁻¹时达到峰值,稳定时间为 480 小时,随后 保持稳定时间下降;

图 3-9(d):碳纳米管的稳定性增加随着 OP 乳化剂质量浓度的增大,碳纳米 管的稳定性提高, op 乳化剂浓度大于 4 ml·L⁻¹时,稳定性急剧提升,浓度大于 5 ml·L⁻¹时碳纳米管的稳定性最好,稳定时间为 300 天以上,并且随着浓度增加稳 定性不变;

图 3-9(e):碳纳米管的稳定性增加随着 HTAB 质量浓度的增大,碳纳米管的 稳定性提高, HTAB 质量浓度大于 0.75 g·L⁻¹时,稳定性急剧提升,质量浓度大 于 1g·L⁻¹时碳纳米管的稳定性最好,并且随着质量浓度增加稳定性不变。

图 3-9 中 a、b、c 都说明了阴离子表面活性剂质量浓度对于改善碳纳米管分 散性有重要的影响,过高和过低质量浓度的分散剂反而会使分散性能降低,质量

浓度过低时,由于分散剂量较少,不能完全包裹粒子,因此,粒子间的疏水作用 较小,碳纳米管的稳定性不高;质量浓度过高时,由于表面活性剂在碳纳米管表 面层形成了饱和吸附,再增大表面活性剂质量浓度,表面张力不再降低,只能增 多胶束,而胶束的增多甚至会争夺表面层的活性剂分子而使碳纳米管稳定性下降 ^{mj}

OP 乳化剂是非离子表面活性剂,非离子表面活性剂可以强烈的吸附石墨^[72], 非离子表面活性剂对增强悬浮的稳定性也有很大作用^[73],根据空间位阻理论:在 碳纳米管黑液流体中加入一定量的不带电的高分子聚合物,聚合物分子的锚固基 团吸附在碳纳米管表面,其溶剂化链在基液中充分伸展形成位阻层充当稳定部 分,阻止颗粒间的碰撞聚集和重力沉降,从而形成空间位阻稳定作用。

在 HTAB 质量浓度增大时, MWNTs 表面电荷变号, ζ电位由负变正; HTAB 质量浓度进一步增大使碳纳米管表面荷正电,随 HTAB 质量浓度增大电位值增大, 并在 HTAB 质量浓度达到最大电位值并最终趋于稳定。根据胶体稳定的 DLVO 理 论,在悬浮颗粒表面电势最大时,静电排斥能远大于粒子的吸引势能,悬浮液具 有很好的热力学稳定性。因此, HTAB 质量浓度大于 1g·L⁻¹时,碳纳米管表面电 势最大,有利于碳纳米管分散。

3.6.5 不同质量浓度的碳纳米管对分散性能的影响

用 1g·L-1 的十六烷基三甲基溴化铵 (HTAB) 作为分散剂,在相同的超声振荡 时间(45min)下,对比碳纳米管分散形态和性能的差异,其沉降时间见图 3-10, 从图 3-10 可以看出,随着碳纳米管质量浓度的增加,分散液稳定性下降。在 HTAB 质量浓度一定时(1g·L⁻¹),碳纳米管的质量浓度低的情况下,HTAB 质量浓度相 对过量,MWNTs 表面 ζ 电位由负变正;随着 MWNTs 质量浓度增大,HTAB 质 量浓度相对不足,MWNTs 表面 ζ 电位仍然是负值。根据胶体稳定的 DLVO 理论, 在悬浮颗粒表面电势最大时,静电排斥能远大于粒子的吸引势能,悬浮液具有很 好的热力学稳定性。因此,HTAB 质量浓度为 1g·L⁻¹时,碳纳米管质量浓度较低 时,MWNTs 表面 ζ 电位为正值,有利于碳纳米管分散的稳定性。



图 3-10 不同质量浓度的碳纳米管对分散性能的影响

Fig.3-10 Effect of MWNTs mass concentration on the stability of aqueous suspension containing Multi-walled Carbon Nanotubes

3.6.6 超声时间对碳纳米管分散稳定性的影响

用 1g•L-1 的十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)作为分散剂,在不同的超声振荡时间下,对比碳纳米管分散形态和性能的差异,离心观察,其沉降时间见表 3-4

表 3-4 超声振荡时间对碳纳米管分散性能的影响

Table 3-4 Effect of ultrasonic time on the stability of aqueous suspension containing

	超声时间(min)	沉淀时间
1	15	lh
2	30	6d
3	45	10个月以上
4	60	10个月以上

Multi-walled Carbon Nanotubes

从表 3-4 可以看出,适当延长超声振荡时间可以大大加强碳纳米管黑液流体的稳定性。超声波对分散的作用主要有:

在超声场中,超声波的空化作用可以产生局部的高温高压环境和具有强烈冲

击力的微射流^[74]。利用超声空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等, 大幅度的削弱碳纳米管间的作用能,从而有效地防止碳纳米管团聚而使之充分分 散。在超声波作用下,首先破碎的是具有较多缺陷和弱相互作用力的团聚体,经 过一段时间的超声波分散后,大量有严重缺陷的团聚体已经消耗殆尽,只有少数 粒径较大的颗粒必须在超声波的瞬间冲击力达到分子间的作用力的阀值时,才能 产生破碎作用,也就是说超声波的能量在破碎作用方面失去了积累效应,大量的 能量消耗在难以分散的粒子上变成声热,使超声空穴效应的有效作用几率大大降 低,团聚体的粒径分布在较长的时间内并不产生明显的变化,此时便达到了超声 波分散的极限,也就是超声波分散的最佳分散时间。

在超声波作用下,体系中各种组分(如分子、集合体、颗粒、液珠、气泡等) 的共振而引起的共振效应。超声时间过长将导致碳纳米管黑液流体温度的升高, 随着碳纳米管黑液流体温度的升高,颗粒碰撞的几率也增大,因此将进一步引起 碳纳米管黑液流体中碳纳米管间的二次团聚。在本工作中之所以没有出现碳纳米 管随超声时间的增加沉淀时间变短的趋势,是因为在超声波分散的同时,本工作 在超声仪中一直通着循环冷水,将超声仪中的水温控制在一较低的温度范围内。

3.7本章小结

本章主要对碳纳米管黑液流体的制备及其分散稳定性进行了研究,包括制备 工艺的确定,原材料的选择,制备参数对碳纳米管黑液流体分散稳定性的影响。 得出了如下主要结论:

超声波振荡和球磨是两种行之有效的碳纳米管黑液流体分散手段,磁力搅拌的分散效果较差。

2.表面活性剂在碳纳米管黑液流体的稳定性中起到了关键作用,不配加表面 活性剂就无法制备出稳定的纳米流体;

3.不同分散剂对碳纳米管黑液流体分散稳定性的影响不同,非离子型表面活 性剂 OP 和阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵的分散效果较好,大于 5ml·L⁻¹的 OP 对碳纳米管分散的稳定性最好,大于 1 g·L⁻¹的 HTAB 的分散稳定性 也较好;

4.碳纳米管和分散剂的添加比例对碳纳米管黑液流体分散的稳定性有重要影

响;

5. 超声波分散存在一个最佳分散时间,以 45min 为最佳超声时间,适当延长 超声时间,可以提高碳纳米管在水中的分散程度;

第四章 碳纳米管黑液流体的热物性研究

4.1 引言

流体的热物性主要包括流体的热输运性质和热力学性质^[73],其中热输运性质 主要包括导热系数、粘度和扩散系数等,而热力学性质则主要包括比热容、PVT 性质、饱和蒸汽压、临界参数、饱和气液相密度、表面张力、声速和混合物的相 平衡性质等。碳纳米管黑液流体由于添加了具有小尺寸效应和量子效应的碳纳米 颗粒,其热物性和一般流体以及传统的添加了毫米/微米级颗粒的悬浮液有很大的 不同,表现出很多奇异的性能。导热系数和粘度是碳纳米管黑液流体热输运性质 的重要参数,导热系数直接反映了碳纳米管黑液流体的热传递能力,而粘度则反 映了碳纳米管黑液流体在流动过程中的压头损失。比热容是影响碳纳米管黑液流 体作为集热器循环工质的另一个重要热力学参数,比热容小,则碳纳米管黑液流 体升温速度快,对集热器热效率影响小,反之亦然。本章通过实验测试了碳纳米 管黑液流体的导热系数、粘度和比热,分析比较了碳纳米管含量、分散剂种类和 含量、温度等因素对碳纳米管黑液流体导热系数、粘度和比热容的影响。

4.2 碳纳米管黑液流体导热系数的测量

导热是指在物体各部分之间不发生相对位移时,依靠分子、原子及自由电子 等微观粒子的热运动而产生的热量传递。导热系数是表征材料导热性能优劣的参 数。导热系数由微分傅立叶热传导基本定律定义如下

$$Q = -\lambda A \frac{dT}{dx} \tag{4.1}$$

式中: Q为在单位时间内沿温度梯度 dT / dx 垂直通过截面 A 的热量; A 为截面面积。由式(4.1)可知,任何一种导热系数测试方法均需要知道温度场的分布及热通量Q的大小。测量过程中材料的温度场分两类:一类是场内各点的温度是恒定不变的(达到稳态时),即

$$T = f(x, y, z) \tag{4.2}$$

另一类是场内某点的温度是时间的函数,即

$$T = f(x, y, z, t) \tag{4.3}$$

式(4.2)代表稳态温度场,式(4.3)代表非稳态温度场或者瞬态温度场。

根据温度场的状态,导热系数的测量方法一般可分为稳态法和非稳态法两种;也有人把它分为稳态法、准稳态法和非稳态法三种。在实际的测试装置中为 了简化计算模型,一般均设计成一维导热的方式,然后结合特定的边界条件和初 始条件对傅立叶方程求解即得导热系数(测定)公式。

4.2.1 稳态法

稳态法主要包括"平板法"、"圆筒法"及"圆球体法"等,其中以一维稳态平板 法最为常用。一维稳态平板法利用高纯度的上下两片铜板,上面的铜板加热样品, 下面的铜板把热量带走,上下铜板维持在固定的温度下,通过热电偶测量上下铜 板的温度,再用式(4.4)计算出样品的导热系数。

$$k = \frac{\delta}{S} \cdot \frac{Q}{T_2 - T_1} \tag{4.4}$$

式中: k 为样品的导热系数; δ 为样品的厚度; S 为热量垂直通过样品的面积; Q 为通过样品的热量; T₂ 为热表面温度; T₁ 为冷表面的温度。由式(4.4)可以看出: 稳态法的热边界条件控制比较复杂,而且需要存在稳定的温度梯度。因此,稳态 法主要用于测量固体的导热系数,不适合碳纳米管黑液流体。

4.2.2 非稳态法

非稳态法的理论基础是非稳态导热微分方程,在测量过程中样品的温度随时 间而变化。非稳态法主要有瞬态热线法和瞬态平面热源法。目前国内外研究者对 于纳米流体导热系数的测量主要采用瞬态热线法^m,也有研究者采用准稳态法^m, 但相关的文献很少。本工作采用基于瞬态平面热源技术的 HotDisk 热常数分析仪 对碳纳米管黑液流体的导热系数进行了测量。

4.2.3 基于瞬态平面热源技术的 HotDisk 热常数分析仪

瞬态平面热源技术(Transient Plane Source Method, TPS)是由瑞典Chalmer 理工大学的Silas Gustafsson 博士在热线法的基础上发展起来的一项专利技术,将 原本拉直的线热源弯曲成螺旋状,形成平面板热源,在很小的空间内获得大的接 触面,并且采用新的数学模型来描述热传输过程。

4.2.3.1 HotDisk 测试方法及原理 1. 探头结构: 基于瞬态平板热源的技术理论, HotDisk 采用了双螺旋探头结构,如图 4-1 所示。该探头在测试过程中起到两个 作用,它既是一个用来加热样品的热源,又是一个用来记录温度随时间升高的阻 值温度计。通常探头是由 10 μm 厚的镍金属按双螺旋线布置的,其宽度、圈数及 其半径都是经过精密设计的。这种螺旋结构由外部薄膜材料保护起来,该材料一 方面提供探头一定的机械强度,另一方面保证探头在使用中的电绝缘性。在 10 K ~500 K 的测试范围内,使用的外部护层材料为聚酰亚胺,而在 500 K~1000 K 范 围中使用护层材料为云母。本实验采用的是聚酰亚胺保护层的探头。



图4-1 HotDisk 探头结构

Fig.4-1 Structure of HotDisk probe

2. 测试方法:在测试碳纳米管黑液流体的导热系数时,将探头浸没于碳纳米 管黑液流体中。在测试时间内,探头的阻值变化将被一一记录下来,基于阻值的 大小,系统建立起测试期间探头所经历的温度随时间变化关系。需要注意的是根 据不同材料的导热系数大小,系统要选择不同的测试参数,包括:输出功率,测 试时间以及采用探头的尺寸等,大体上对于导热系数较小的材料选取低的输出功 率和较长的测试时间,而对于导热系数较大的材料选取高的输出功率和较短的测 试时间。因碳纳米管黑液流体的导热系数较小,因此本工作选用的输出功率为0.02 W,测试时间为10s。

3. 测试原理: HotDisk在测试时假设样品是无限大的,而探头是由一定数目 的同心环状热源形成的。初始测试时,在绝缘性的护层材料上会产生很小的温度 下降,经过很短的一个初始化过程,由于输出功率是恒定的,温度的下降将保持 恒定。探头的电阻随时间的变化可以用式(4.5)表示^[m]

$$R(t) = R_0 \{1 + \alpha [\Delta T_i + \Delta T_{ave}(\tau)]\}$$
(4.5)

式中: t代表时间; τ 的表达式见式(4.9); R_0 为t=0时探头的阻值; α 是探头 电阻的温度系数; ΔT_i 是护层薄膜两边的温度差; ΔT_{ave} 是假设探头和被测样品完 全接触时的平均温度上升值。由式(4.5)可得

$$\Delta T_{ave}(\tau) + \Delta T_i = \frac{1}{\alpha} \left[\frac{R(t)}{R_0} - 1 \right]$$
(4.6)

这里ΔT_i也可以表示为试样和探头之间的热接触度,当ΔT_i=0时表示试样与探头 之间的完美接触。通常经过一个很短的时间Δt_i之后,ΔT_i是一个常量。这段时间 可以表示为^[79]

$$\Delta t_i = \frac{\delta^2}{\beta_i} \tag{4.7}$$

式中: δ 表示绝缘层的厚度; β 为护层材料的热扩散系数。而 ΔT_{av} 可以表示为

$$\Delta T_{ave}(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{\frac{3}{2}} \cdot r \cdot k} \cdot D(\tau)$$
(4.8)

式中: P₀为从探头输出的总功率; r为探头的半径; k为被测材料的导热系数, D(r)是无量纲时间函数

$$\tau = \sqrt{\frac{t}{\Theta}} \tag{4.9}$$

式中: (为测试时间; @是特征时间。

$$\Theta = \frac{r^2}{\beta} \tag{4.10}$$

通过运算得到 ΔT_{ave} 随 $D(\tau)$ 变化曲线为一条直线,其截距为 ΔT_i ,而斜率为

 $\frac{P_0}{\frac{3}{2} \cdot r \cdot k}$,通过斜率的计算即可得到被测样品的导热系数。需要注意的是,测试 $\pi^{\frac{3}{2}} \cdot r \cdot k$

所用的时间必须远大于 Δt_i 。

4.2.3.2 实验装置及实验过程本工作利用 HotDisk 热常数分析仪测试了不同固相含量、不同分散剂及其含量的碳纳米管黑液流体的导热系数。实验所用设备系统如图 4-2 所示。



图4-2 Hotdisk热常数分析系统图

Fig.4-2 HotDisk thermal constant analyzer system

如前所述HotDisk在测试样品时是假设探头置于无限大样品之中的,因此要求 在测试时间内由探头所产生的热源不可以达到样品的外边界。在测试碳纳米管黑 液流体导热系数的过程中,把探头浸入碳纳米管黑液流体中并固定好,使得整个 探头要处于一个稳定的环境中,探头在碳纳米管黑液流体中的放置方法如图4-3 所示。



图4-3 HotDisk探头在碳纳米管黑液流体中的放置方法

Fig.4-3 Position of Hotdisk probe immerse in aqueous suspension containing Multi-walled Carbon

Nanotubes

HotDisk分析仪在测试过程中全程记录了探头镍金属的电阻变化,根据电阻值 大小,由式(4.6)建立起测试期间探头所经历的温度随时间变化关系,因此整个 测试的热流过程都被记录下来。为了获得较为准确的导热系数值,每个样品测三次,取其平均值来作为样品实际的导热系数。每测试一个实验样品最少要间隔 30min,使探头本身产生的热量散出去,以使样品中的温度分布是均匀单一的。

在测量碳纳米管黑液流体的导热系数之前,先对 HotDisk 热常数分析仪进行标定,表 4-1 中所示为用 HotDisk 热常数分析仪在室温下测得的去离子水和体积比为 1:1 的乙二醇水溶液的导热系数值,并与文献中的理论数据进行了比较,结果误差在 1%以内,因此可以认为利用 HotDisk 热常数分析仪对碳纳米管黑液流体的导热系数进行测定是准确可行的。

表 4-1 HotDisk 热常数分析仪的标定

流 体	实测值 (W/(m.K))	理论值 ^[114,121] (W/(m.K))	误差 (%)
去离子水	0.6010	0.6	0.17
体积比为 1:1 的乙二醇水溶液	0.3866	0.384	0.68

Table 4-1 Calibration of HotDisk thermal constant analyzer

4.2.4 碳纳米管黑液流体导热系数测量结果及分析

表 4-2 碳纳米管黑液流体的导热系数的对比

Table.4-4 Comparison of heat conductivity in aqueous suspension containing Multi-walled Carbon

Nanotubes					
溶液种类	未纯化过的碳纳	纯化过的碳纳	体积比为 1: 1		
	米管黑液流体	米管黑液流体	的乙二醇水溶液		
	0.4444	0.4859	0.3866		

表 4-2 所示为碳纳米管黑液流体的导热系数对比。从表 4-2 中可以看出,添加 了碳纳米管的悬浮液比 1:1 的乙二醇基液导热系数高,未纯化过的碳纳米管黑 液流体比基液的导热系数高 0.0578 W/mk,比基液提高了 15.0%,纯化过的碳纳 米管黑液流体比基液的导热系数高 0.0993 W/mk,比基液提高了 25.7%,可以看 出纯化过的碳纳米管黑液流体对基液的导热系数的提高比未纯化过的碳纳米管 黑液流体要多 10.7%。因此在液体中添加碳纳米管粒子显著增加了液体的导热系 数,纯化过的碳纳米管对导热系数的提高比未纯化过的碳纳米管效果要好。 在碳纳米管黑液流体中,纳米颗粒的团聚容易引起沉淀,不利于形成稳定的 分散体系。对于固相体积含量很低的碳纳米管黑液流体,纳米颗粒的团聚和沉淀, 进一步降低了碳纳米管黑液流体中的固相含量,在碳纳米管黑液流体内有可能出 现局部无固相区域,增大了热阻,降低了碳纳米管黑液流体的导热系数,但是如 果碳纳米管黑液流体内纳米粒子聚集(小区域内接近),而不发生团聚沉淀,将 有助于提高有效导热系数。纯化过的碳纳米管对导热系数的提高比未纯化过的碳 纳米管效果要好的原因可能是由于:纯化过的碳纳米管的纯度比未纯化过的碳纳 米管的高,去除了多余的金属杂质,利于提高热传导,提高导热系数;未纯化过 的碳纳米管分散性相对不如纯化过的碳纳米管,增大了局部热阻,降低了导热系 数。

4.3 碳纳米管黑液流体粘度的测量

在碳纳米管黑液流体的流动和换热过程中,粘度是一个重要的物理参数,它 反映了碳纳米管黑液流体在流动过程中的压头损失,同时也直接影响了碳纳米管 黑液流体的对流换热效率,粘度大,则阻碍碳纳米管黑液流体的流动,不利于碳 纳米管黑液流体的热对流。因此,要研究碳纳米管黑液流体的流动和换热性能, 就必须准确了解碳纳米管黑液流体的粘度。由于纳米粒子的小尺寸效应,碳纳米 管对碳纳米管黑液流体粘度的作用机理与传统大粒子对悬浮液粘度的作用机理 不同,因此,常规的描述大颗粒悬浮液粘度的理论预测公式不适合于碳纳米管黑 液流体。为了研究碳纳米管黑液流体的流动和换热性能,必须通过实验测定碳纳 米管黑液流体的粘度,分析影响碳纳米管黑液流体粘度的各种因素。

4.3.1 测量方法

本工作用于测量碳纳米管黑液流体粘度的仪器为上海精密科学仪器有限公司生产的 NDJ-1 型旋转式粘度计,粘度计的结构简图如图 4-4 所示。



图 4-4 NDJ-1 型旋转式粘度计的结构简图

Fig.4-4 Schematic illustration of NDJ-1 rotary viscometer NDJ-1 型旋转式粘度计的主要技术指标如下:

(1) 测定范围:中粘度 10 mPa.s~100000 mPa.s
 低粘度 0.1 mPa.s~100.0 mPa.s
 中粘度 1、2、3、4 号四种转子
 低粘度 0 号转子

(2) 转子转速: 6 r/min、12 r/min、30 r/min、60 r/min

(3) 测量误差: ±5%(牛顿流体)

根据 Einstein 经典粘度定律,溶液在分散相体积分数小于 10%时为稀溶液, 粘度只随分散相体积分数变化而变化,属于牛顿流体。而且在近几年对纳米流体 粘度的研究中也发现低浓度的纳米悬浮液均属于牛顿流体^[80,81]。因本工作在制备碳 纳米管黑液流体时所用纳米粒子的体积分数小于 1%,所以本论文中所讨论的碳 纳米管黑液流体均认为是牛顿流体,本论文在后续对碳纳米管黑液流体流变行为 的讨论中均认为碳纳米管黑液流体为牛顿流体。由于本工作制备的碳纳米管黑液 流体属于低粘度流体,因此在粘度测试时选用 0 号转子和 60 r/min 的转速。

4.3.2 测量结果与分析

在测量碳纳米管黑液流体的粘度之前,首先要对粘度计进行标定,表 4-3 中

所示为用 NDJ-1 型旋转式粘度计在室温下测得的去离子水和体积比为 1:1 的乙二 醇水溶液的粘度值,并与文献中的理论数据进行了比较,结果误差在 3%以内, 因此可以认为利用 NDJ-1 型旋转式粘度计对碳纳米管黑液流体的粘度进行测定是 可行的。

表 4-3 NDJ-1 型旋转式粘度计的标定

流 体	实测值 (mPa.s)	理论值 ^[114, 121] (mPa.s)	误差 (%)
去离子水	1.03	1.00	3
体积比为 1:1 的乙二醇水溶液	4.05	3.94	2.8

Table 4-3 Calibration of NDJ-1 rotary viscometer

4.3.2.1 固体颗粒对碳纳米管黑液流体粘度的影响 图 4-5 中所示为碳纳米管黑 液流体在碳纳米管质量分数分别为 0.025%、0.05%、0.075%、0.1%、0.125%、0.15%、 0.175%、0.2%时的粘度曲线。从图 4-5 中可以看出,在液体中添加碳纳米管,增 大了液体的粘度,固体粒子的质量分数含量是碳纳米管黑液流体粘度的重要影响 因素,碳纳米管黑液流体随碳纳米管质量分数的增加而增大。当碳纳米管的质量 分数从 0.025%增加到 0.2%时,所形成的碳纳米管黑液流体的粘度从 4.04 mPa.s 增大到了 4.52 mPa.s。

碳纳米管黑液流体中的碳纳米管粒子主要是通过溶剂化效应和电粘滞效应 对碳纳米管黑液流体的粘度产生影响。在溶液中,溶质被溶剂分子包围的现象称 为溶剂化。由于纳米颗粒的量子尺寸效应,在纳米粒子表面往往会存在较多的不 饱和键,从而使得纳米粒子表面带上一定量的电荷,这部分电荷通过库仑力将分 散体系中的相反电荷吸附到纳米粒子表面,形成一层溶剂化膜。电粘滞效应是影 响碳纳米管黑液流体粘度的另一个重要因素。当纳米颗粒带电荷时,剪切由带电 纳米颗粒所组成的分散体系,就需要额外的力以克服粒子表面电荷与双电层内反 号离子之间的相互作用,从而导致分散体系的粘度增加,这种现象称为电粘滞效 应。在同样条件下,不同碳纳米管浓度时表面所带的电荷密度不相同,从而导致 所形成的碳纳米管黑液流体的粘度也有所不同。



图 4-5 碳纳米管黑液流体粘度随碳纳米管质量浓度的关系曲线

```
Fig.4-5 Viscosity VS mass concentration curve of in aqueous suspension containing Multi-walled
```

Carbon Nanotubes

4.3.2.2 分散剂对碳纳米管黑液流体粘度的影响 图 4-6 所示为在质量分数为 0.1%的碳纳米管黑液流体中分别添加体积百分比为 0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%的 HTAB 和 OP 乳化剂作分散剂时碳纳米管黑液流体 的粘度随分散剂含量的变化情况。根据图 4-6 的测试数据可以看出,随着分散剂 质量分数的增大,碳纳米管黑液流体的粘度也相应增大。从图 4-6 还可以看出, OP 乳化剂对碳纳米管黑液流体粘度的影响要比 HTAB 对其的影响大。当分散剂 的质量分数小于 0.2%时,碳纳米管黑液流体的粘度值随两种分散剂含量变化的趋势基本一致, 但分散剂的质量分数超过 0.2%以后, OP 乳化剂对碳纳米管黑液流



图 4-6 碳纳米管黑液流体粘度随分散剂质量浓度的关系曲线

Fig.4-6 Viscosity VS dispersants mass concentration curve of in aqueous suspension containing Multi-walled Carbon Nanotubes

因此,随着分散剂添加量的增大,碳纳米管黑液流体粘度的变化较为明显。

HTAB 是阳离子型分散剂,随着 HTAB 质量分数的增大,溶液粘度增大,碳 纳米管表层吸附的阳离子浓度增大, ζ 电位上升,电荷密度增大,电粘滞效应使 得粘度增大。

4.3.2.3 温度对碳纳米管黑液流体粘度的影响 和普通流体一样,碳纳米管黑液 流体的粘度随温度的变化也非常明显。如图 4-7 所示,为了比较不同碳纳米管黑 液流体与基液的粘度随温度的变化情况,本工作将质量百分比浓度为 0.1%的碳纳 米管黑液流体和体积比为 1:1 的乙二醇水溶液分别置于电热恒温水浴锅(天津市 中环实验电炉有限公司制)中,通过控制恒温水浴的温度,分别测试了添加分散 剂为 HTAB、OP 乳化剂的碳纳米管黑液流体、基液从室温到 90 ℃时粘度值随温 度的变化。从图 4-7 中可以看出,碳纳米管黑液流体的粘度随着温度的升高而降 低,温度在 20 ℃~50 ℃之间时,粘度随温度的变化非常明显,但在温度高过 50 ℃ 后,碳纳米管黑液流体粘度随温度的变化则逐渐趋于平缓。

从图 4-7 中还可以发现另外一个现象,尽管碳纳米管黑液流体粘度随温度变 化的趋势与基液粘度的变化趋势一致,但是随着温度的升高,碳纳米管黑液流体 与基液间粘度的差值在不断的缩小。其中 OP 乳化剂下降的趋势最快,60℃后与

基液的粘度相差不大,并且出现碳纳米管沉淀现象。温度对碳纳米管黑液流体粘度的影响可以这样解释:温度的升高,基液分子和碳纳米管粒子的热运动及布朗运动加剧,基液分子或碳纳米管粒子间吸引力相对减小,同时溶剂化程度也随之下降,从而导致了碳纳米管黑液流体的粘度随温度的升高而下降。



图 4-7 碳纳米管黑液流体粘度随温度的关系曲线



4.3.3 碳纳米管黑液流体粘度增大的机理探讨

粘度是流体流动时所表现出来的内摩擦,流体的这种性质也常被称为"粘性"。 从微观与宏观的关系来看,粘性是流体分子微观作用的宏观表现。产生粘性的主 要原因有两种^[83]:即分子不规则运动所产生的动量交换和相邻分子间的附着力。

流体的分子总是在作不规则运动,由于分子的这种不规则运动,速度较快的 液层中的分子将迁移到速度较慢的液层中。此时,分子原有的较大的动量一部分 传给了速度较慢的分子,从而使速度较慢的分子获得加速的内应力。类似地,速 度较慢的分子也有可能迁移到速度较快的液层中,从而使速度较快的分子受到使 其减速的内应力的作用。这些内应力在两个相邻的、速度不同的液层之间便表现 为切应力。 分子间的附着力包括吸引力,也包括使分子脱离流体微团所需要的力。附着 力试图使速度不同的相邻质点形成一个整体,当质点之间存在相对运动时,附着 力便形成使速度较快的分子减速和使速度较慢的分子加速的切应力。

对于固一液混合的悬浮体系来说,除了产生流体粘性的两种力外,在流动的 悬浮体系中还在不同程度上存在着以下三种力^[83]:

首先是胶体力,它来源于颗粒间的相互作用,主要由流体的极性及颗粒的表面性质所控制,这种力可以导致颗粒间总体的排斥或吸引。前者可能是由于颗粒带的同性电荷或者存在于颗粒表面的表面活性剂,聚合物分子的熵的排斥。而后者可能来源于颗粒间的范德华吸引力,或颗粒间带的异性电荷的吸引;如果总的作用是吸引,颗粒将絮凝,如果是排斥,则意味着它们将保持分离。

第二种力是布朗扩散力,它取决于流体中颗粒的粒度大小,对于小于 1 μm 的 颗粒有很大的影响。这种力造成颗粒不停的无序运动,任何对颗粒分布的描述都 是时均的。

第三种就是液体作用在颗粒上的粘性力以及颗粒对液体的反作用力,它正比 于颗粒与周围流体的局部速度差。因此粘性力对悬浮液粘度的影响是通过连续相 的粘度来实现的,连续相的粘度控制着所有这些粘性力的相互作用。

在碳纳米管黑液流体中,固体颗粒的尺寸达到纳米级,颗粒的布朗运动加剧, 流动过程中体系内部动量交换大大增加,从而增大了碳纳米管黑液流体的粘度, 这是碳纳米管黑液流体粘度增大的主要原因之一。同时,随着颗粒尺寸的减小, 相同体积浓度下,颗粒间距大大减小。颗粒间的表面力急剧增加,整个碳纳米管 黑液流体分散体系由于颗粒间作用力的相互牵制而形成一个类似网格的结构,从 而导致碳纳米管黑液流体粘度进一步增大。此外,由于固体颗粒的存在,碳纳米 管黑液流体中除了液体本身的内摩擦力外,液体与粒子间也会产生摩擦力。这种 摩擦力将导致流体流线的偏离,造成流体的流动出现下面两种情况:一是粒子受 到均匀力的作用,只向前移动而不发生转动,因此速度梯度减小,切变速率减小, 导致粘度增加;另一种情况是在液体中的粒子受到不同大小和方向的力的作用, 发生旋转,这样,液体流动的能量将有一部分贮存于粒子之中,同样会导致切变 速率的降低,粘度增大。当颗粒浓度进一步增加时,颗粒流动将不得不避开另外 的颗粒,这时这种阻力将会更大。达到一定浓度时,甚至还会产生粒子与粒子之 间碰撞的阻力,这时影响碳纳米管黑液流体粘度变化的因素将更为复杂。

4.4 碳纳米管黑液流体比热容的测量

碳纳米管黑液流体的比热容从两个方面影响太阳集热器的热效率。一是早 晨,集热器中的碳纳米管黑液流体本身是冷的,在开始运行的一段时间内,它所 吸收的太阳能主要用于自身的预热;傍晚停止运行时,自身处于工作温度,冷却 至环境温度,在这两个阶段内,其净获取的太阳能,不能转化为有用收益,成为 附加的热损失。二是集热器在运行过程中,由于外界驱动力(指太阳辐射、环境 温度和风速等)的瞬变,碳纳米管黑液流体自身不同步响应而引起的附加能量损 失。通过以上分析可以看出,碳纳米管黑液流体的比热容是集热器集热效率的重 要影响因素之一。为了研究碳纳米管黑液流体的比热容对集热器热效率的影响, 因此有必要对碳纳米管黑液流体的比热容作进一步的实验研究。

本工作采用 DSC 法测试了碳纳米管黑液流体的比热容,分析了纳米颗粒、分 散剂的种类和含量对碳纳米管黑液流体比热容的影响,并从碳纳米管颗粒的比热 容出发,探讨了碳纳米管黑液流体比热容的变化规律。

4.4.1 测量仪器

本工作用于测试碳纳米管黑液流体比热容的仪器是由美国 TA 公司生产的热 流式差示扫描量热仪 DSC-Q10, 图 4-8 为热流式 DSC 原理示意图。其基本原理 为:将待测样品与参比样品(标样)分别置于银制炉体内左右两侧的载物平台上, 当施予两侧相同的热量时,热流就通过康铜电热板传至待测样品与参比样品,由 于标样和试样的吸放热特性不同,二者会有差热产生。而紧贴于载物平台下方的 两对热电偶可精确地测量出待测样品与参比样品两者的温度差,再根据式(4.11) 就可计算出样品的比热容。



图 4-8 热流式 DSC 原理示意图

Fig.4-8 Schematic diagram of heat flux DSC

4.4.2 测量原理

比热容的定义为单位质量的物体温度升高1 ℃所必需的热量。用DSC法测定 比热容时,试样是处在线性程序升温控制下,流入试样的热流速率是连续测定的, 它等于样品吸收的热量。在试样未发生一级相变的温度范围内,比热容和吸收的 热量之间存在下列关系

$$C_{p} = \frac{dQ}{dT} \times \frac{1}{m} = \frac{dQ}{dt} \times \frac{dt}{dT} \times \frac{1}{m}$$
(4.11)

式中: C_p为试样的比热容; dQ和 dT 分别为试样与标样的热量差和温度差; m为 试样的质量; dt 为时间。一般情况下,很难准确测定 dQ/dT 的绝对值,因此通 常采用间接测量的方法。每次测量都以相同的扫描速率进行以下三次实验^[84]: 空 白实验、校准实验和试样实验。基线调整后比热容测量的典型DSC曲线如图4-9 所示。



图4-9 基线调整后比热容测量的典型DSC曲线

Fig. 4-9 DSC curve of specific heat capacity testing after baseline adjustment

I: 在起始温度 T_i 的等温基线; II: 在终止温度 T_f 的等温线基线;

横坐标可为物理量温度T 或时间t

本工作采用连续扫描法,根据DSC原理和比热容的定义,可得关系式(4.12) 和式(4.13)。

$$m^{sp}C_p^{sp} \propto P_{specimen-run} - P_{blank-run}$$
 (4.12)

$$m^{cal}C_p^{cal} \propto P_{calibration-run} - P_{blank-run}$$
 (4.13)

式中: P为热流速率(dQ/dt), 上角标 sp 和 cal 分别表示试样和校准物质。测得 $P_{specimen-run}$ 、 $P_{calibration-run}$ 和 $P_{blank-run}$, 便可利用方程式(4.15)计算 C_p^{sp} , 因为 C_p^{cal} 、 m^{cal} 和 m^{sp} 值都是已知的。

$$\frac{m^{sp}c_p^{sp}}{m^{cal}c_p^{cal}} = \frac{P_{specimen-run} - P_{blank-run}}{P_{calibration-run} - P_{blank-run}}$$
(4.14)

$$c_{p}^{sp} = c_{p}^{cal} \frac{m^{cal}}{m^{sp}} \cdot \frac{P_{specimen-run} - P_{blank-run}}{P_{callbration-run} - P_{blank-run}}$$
(4.15)

由于蓝宝石(sapphire)的比热容值在所测温度范围内的误差只有±0.2%,所 以一般对于测量比热容都以蓝宝石做为标准样品。在测量的温度范围内,忽略压 力的影响,即所测比热容近似看作定压比热容。

4.4.3 测量结果

为了确定仪器的可靠性, 先测量了温度范围为 20 ℃~40 ℃时去离子水的比热 容, 表 4-4 为用 DSC 法测得的水的比热容值, 与文献值比较, 其最大相对误差小 于 1.2%, 说明仪器在室温附近的温度范围内能保证测量精度。

表 4-4 DSC 法测定的水的比热容

温 度	比热容(1	相对误差		
(°C)	测量值	文献值 ^{mŋ}	(%)	
20	4.176	4.182	-0.143	
25	4.192	4.181	0.263	
30	4.206	4.179	0.646	
35	4.217	4.178	0.933	
40	4.227	4.179	1.148	

Table 4-4 Specific heat capacity testing of water

4.4.3.1温度对碳纳米管黑液流体比热容的影响 图4-10给出了质量分数为0.1%的碳纳米管黑液流体的比热容随温度的变化曲线,以质量分数为0.1%的HTAB和 OP乳化剂作分散剂。在测试温度对碳纳米管黑液流体比热容的影响时,由于实验 条件的限制,同时也为了克服碳纳米管黑液流体的热效应(蒸发或汽化等)对比 热容值的影响,所以只选取了室温附近较窄的温度范围进行了分析。从图4-10中 可以看出,碳纳米管黑液流体的比热容在34℃~35℃的温度范围内仅有微小的波 动,基本上为常数值。

根据文献中的数据,在室温条件下,体积比为 1:1 的乙二醇水溶液的比热容为 3.281 kJ/(kg.K),很明显,根据上述测试数据,图 4-10 给出的碳纳米管黑液流体的比热容均高于体积比为 1:1 的乙二醇水溶液的比热容,OP 乳化剂对比热容的 增幅明显要高于 HTAB。



图 4-10 碳纳米管黑液流体的比热容随温度的关系曲线

Fig.4-10 Specific heat capacity VS temperature curve of in aqueous suspension containing Multi-walled Carbon Nanotubes

4.5本章小结

本章对碳纳米管黑液流体的热物理性能,包括导热系数、粘度和比热容等进 行了实验研究,并对实验结果进行了较为详细的分析,得出的结论如下:

값纳米管可以明显提高溶液的导热系数,碳纳米管的纯化处理可以更进一步提高导热系数。

 2. 碳纳米管黑液流体的粘度随碳纳米管粒子和分散剂含量的增加而增大,由 于溶剂化效应和电粘滞效应的影响,不同类型碳纳米管黑液流体粘度的相对增大 量不同,分散剂对碳纳米管黑液流体粘度的影响主要由其自身的分子结构决定。
 此外,温度也是影响碳纳米管黑液流体粘度的一个重要因素,碳纳米管黑液流体的粘度随温度的升高而下降。

3.碳纳米管黑液流体的比热容随温度的变化很小, OP 乳化剂对比热容的增幅 明显要高于 HTAB。

第五章 碳纳米管黑液流体太阳集热器的

光热性能研究

5.1 引言

碳纳米管黑液流体的光学性能对碳纳米管黑液流体太阳集热器的集热效率 有着重要的影响。碳纳米管黑液流体的光学特性不同于普通液体,光在普通纯液 体中一般认为只存在吸收作用,液体分子的散射作用可以忽略不计。但在碳纳米 管黑液流体中则不同,由于固体颗粒的存在,碳纳米管黑液流体对光的作用除了 吸收外,纳米粒子对光还有较强的散射作用。固体粒子的散射作用增加了光在液 相介质中的光程,因此,通过添加固体粒子可以增强普通液体对光的吸收作用。 本章主要通过分光光度法测试了碳纳米管黑液流体的透射率,分析了碳纳米管黑 液流体光吸收性能增强的原因;通过闷晒实验比较了碳纳米管黑液流体的光热转 换性能,分析了碳纳米管黑液流体光热转换性能增强的原因。

5.2 碳纳米管黑液流体的光学性能

5.2.1 测试方法

测试设备: UV-1600 紫外/可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司生产。

测试方法:制备出不同成分的碳纳米管黑液流体。在室温状态下,用 UV-1600 紫外/可见分光光度计(波长范围为 190 nm ~1100 nm)对各种成分碳纳米管黑液 流体的透射率进行测试,比较各种浓度条件下各碳纳米管黑液流体透射率的差 异。

5.2.2 不同分散剂浓度对透过率的影响

图 5-1 中所示为加入不同浓度分散剂碳纳米管黑液流体在波长范围为 190 nm ~1100 nm 的光谱照射下的透射率。从图 5-1 中可以看出, a 图中加入不同质量分数的 SDBS 后,透过率最低的是 0.04%浓度的 SDBS,但是其最大透过率超过 5%,可知其分散性较差; b 图中加入不同质量分数的 HTAB,当加入 HTAB 质量分数 大于 0.2%以后透过率稳定在 0%左右,可知 HTAB 的分散性优良; c 图中加入不同质量分数的 SLS,质量分数为 0.4%的 SLS 的透过率最低,但其最大透过率大于 7.8%,可知其分散性较差; d 图中加入不同质量分数的 OP,其透过率均为 0,可知其分散性优良。



c 不同质量分数的 SLS

d 不同质量分数的 OP

图 5-1 碳纳米管黑液流体透射率与分散剂质量浓度的关系曲线

Fig.5-1 Curve of transmissivity VS mass concentration of surfactant in aqueous suspension

containing Multi-walled Carbon Nanotubes

从图 5-1 中还可看出, 在相同 MWNTs 质量浓度的条件下, HTAB 和 OP 对 降低纳米管悬浮液的透射率有显著效果, 分散性好。这也就是说, 加入适量的 HTAB 和 OP 分散剂的碳纳米管黑液流体具有更好的光吸收性能。增加 HTAB 的 质量分数量可以有效地降低透过率, 增加 HTAB 可以使 MWNTs 表面 ζ 电位由负 变正, 稳定性提高。

5.2.3 不同碳纳米管浓度对透过率的影响

图 5-2 中所示为加入相同浓度分散剂,不同浓度碳纳米管的碳纳米管黑液流体在波长范围为 190 nm ~1100 nm 的光谱照射下的透射率。从图 5-2 中可以看出,相同浓度的 HTAB,不同浓度的 MWNTs,随着 MWNTs 浓度是升高,透过率降低,质量分数大于 0.06%以后,透过率基本上为 0。



图 5-2 碳纳米管黑液流体透射率与碳纳米管质量浓度的关系曲线

Fig.5-2 Curve of transmissivity VS mass concentration of Multi-walled Carbon Nanotubes 增加 MWNTs 的质量分数量可以有效地降低透过率,增加 MWNTs 可以增加 溶液中 MWNTs 的浓度,降低光谱的透过率。

5.2.4 不同乙二浓度醇对透过率的影响

图 5-3 中所示为加入相同浓度分散剂,不同浓度碳纳米管的碳纳米管黑液流体静置 90 天后,在波长范围为 190 nm ~1100 nm 的光谱照射下的透射率。从图 5-3 中可以看出,加入相同浓度的分散剂 HTAB,不同质量浓度的乙二醇,其透 过率曲线不相同,随着乙二醇质量浓度的减小,溶液透过率曲线开始上升,乙二 醇浓度大于 40%的透过率曲线基本稳定在 0,得到的溶液分散稳定性最好。增加 乙二醇的浓度可以增大溶液的粘度,有利于碳纳米管的分散,降低光谱的透过率。



图 5-3 不同质量浓度乙二醇碳纳米管黑液流体的透过率曲线

Fig.5-3 Curve of transmissivity VS mass concentration of glycol in aqueous suspension containing Multi-walled Carbon Nanotubes

5.2.5 时间对透过率的影响

图 5-4 中所示为加入不同浓度分散剂,碳纳米管质量浓度为 0.1%的碳纳米管 黑液流体静置一年后,在波长范围为 190 nm ~1100 nm 的光谱照射下的透射率。 从图 5-4 中可以看出, a 图中加入 OP 乳化剂质量浓度为 2%-6%,一年后,发现 2%质量浓度的 OP 乳化剂的最高透过率小于 0.05%,分散稳定性最好,之后随着 OP 乳化剂含量的增加,透过率升高,最大值为 0.38%; b 图为加入 SDBS 质量浓 度为 0.12%-4%的碳纳米管黑液流体,一年后的透过率,分散性最好的是加入 0.12%质量浓度的 SDBS,其透过率小于 0.39%; c 图为加入 SDBS 质量浓度为 0.02%-0.08%的碳纳米管黑液流体,一年后的透过率,加入 SDBS 质量浓度为 0.04%的效果最好,最高透过率小于 5.35%, SDBS 质量浓度偏离 0.04%以后最高 透过率急剧升高到 28.57%以上。因此可知 SDBS 对碳纳米管黑液流体的分散性效 果不好; d 图为加入 HTAB 质量浓度为 0.05-0.15%的碳纳米管黑液流体,一年后 的透过率,加入 HTAB 质量浓度为 0.15%的效果最好,随着 HTAB 浓度的增加,透过率降低,其最大透过率在 0.1%以下,分散稳定性良好。





5.2.6 太阳光暴晒对透过率的影响

图 5-5 中所示为加入各种不同浓度分散剂,浓度碳纳米管质量浓度为 0.1%的 碳纳米管黑液流体太阳光暴晒一个月后,在波长范围为 190 nm ~1100 nm 的光谱 照射下的透射率。从图 5-5 中可以看出,a 图中加入 OP 乳化剂质量浓度为 2%-5%, 太阳光暴晒一个月后,发现透过率急剧升高,出现碳纳米管团聚现象; b 图中加入 HTAB 质量浓度为 0.2%-0.7%,太阳光暴晒一个月后,发现透过率基本上不变, 维持在 0 左右,分散稳定性良好,无碳纳米管团聚现象。





图 5-5 太阳光暴晒一个月后不同碳纳米管黑液流体的透过率曲线 Fig.5-5 Curve of transmissivity VS mass concentration of surfactant in aqueous suspension containing Multi-walled Carbon Nanotubes insolation one month later

5.2.7 结果分析

一般认为,固体颗粒的悬浮分散体系除了对光的吸收之外,还有对光的散射 作用。因此,用分光光度计测试碳纳米管黑液流体,得到的是消光光谱。碳纳米 管黑液流体的吸光度(或称消光度)是碳纳米管黑液流体中纳米粒子对光的吸收 和散射共同作用的加和结果。本工作用紫外/可见分光光度计测试的是光在碳纳米 管黑液流体中的透射率,也可以换算成吸光度,其变化趋势与透射率相反。

从图 5-1 中可以看出,当纳米颗粒浓度增大到一定量的时候,碳纳米管黑液
流体表现出全波段强吸收的特性。根据 Mie 散射理论,当颗粒的粒径减小到纳米级时, Mie 散射可以用 Reyleigh 散射近似。Reyleigh 散射理论的散射效率、吸收效率和消光效率的计算式为^[85]

$$Q_{s,\lambda} = \frac{8}{3} \chi^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|$$
(4.16)

$$Q_{a,\lambda} = -4\chi \operatorname{Im}(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2})$$
(4.17)

$$Q_{e,\lambda} = Q_{a,\lambda} + Q_{s,\lambda} = -4\chi \operatorname{Im}(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}) + \frac{8}{3}\chi^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|$$
(4.18)

式中: $Q_{s,\lambda}$ 为散射效率; $Q_{a,\lambda}$ 为吸收效率; $Q_{e,\lambda}$ 为消光效率; *m* 为颗粒的复折射率; Im 为取虚部的符号; χ 为尺寸参数, $\chi = \pi d/\lambda$, d为颗粒粒径, λ 为波长。 根据 Reyleigh 散射的效率公式,纳米颗粒的吸收效率正比于 χ ,散射效率正比与 χ^4 。当 $\chi = 1$ 时,无论纳米颗粒的复折射率为何值,纳米粒子均以吸收为主。由于本工作中所用纳米颗粒的粒径均远小于太阳光谱的波长 ($\chi = 1$),因此碳纳米管黑液流体在所测试的光谱波长范围内均有较好的吸收性能。

散射作用对碳纳米管黑液流体光学性能的影响可以用散射光强来表示。对于 碳纳米管黑液流体分散体系,在较低浓度下,纳米粒子在分散介质中具有较好的 分散性,其性质类似胶体分散体系,因此,计算碳纳米管黑液流体的散射光强可 以借助于胶体的散射光强表达式。溶胶的 Rayleigh 散射光强公式为^[86]

$$I(r,\theta) = \frac{9\pi^2}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 - 2n_1^2}\right) V^2 N I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2}\right)$$
(4.19)

式中: *I*(*r*,*θ*)为散射光强; *λ*为入射光波长; *r*为与原点的距离; *n*₁为分散介质 的折射率; *n*₂为纳米粒子的折射率; *V* 为粒子体积; *N* 为单位体积内的粒子数目; *I*₀为入射光强; *θ*为入射光方向与观察方向的夹角。由溶胶的 Rayleigh 散射光强 公式可知: (1)散射光强与入射光波长的四次方成反比,因此,入射光波长越 短,引起的散射光强度越强,所以在图 5-2 中,当入射光的波长小于 400 nm 时, 碳纳米管黑液流体的透射率一直是 0; (2)散射光强度与粒子体积的二次方成正 比; (3)散射光与体系的折射率有关,分散相与分散介质的折射率相差越大,散 射光就越强; (4)散射光强度与单位体积内的粒子数目成正比,这也从另一个方 面说明了碳纳米管黑液流体的吸光度随着单位体积粒子数的增加而增大。 运用 Rayleigh 散射理论可以很好的解释碳纳米管黑液流体光吸收性能的测试 结果,本工作所用碳纳米管的平均管径约为 10-20 nm 左右,远小于太阳光谱的波 长。同时,碳纳米管粒子本身均为黑色,具有很强的光吸收性能。因此,当碳纳 米管黑液流体中固体粒子浓度达到一定范围后,碳纳米管黑液流体由于吸收和散 射的共同作用,对太阳光谱的整个波长范围都具有很强的消光作用。

5.3 碳纳米管黑液流体的光热转换性能

5.3.1 实验方法

对真空管中的碳纳米管黑液流体进行了闷晒实验,利用实验流体的升温速率 和闷晒温度等参数来衡量碳纳米管黑液流体光热转换性能的优劣。在闷晒实验 中,实验流体体积为 7.5L,集热面积 0.186 m²,真空管的型号为Ф47×1600 mm。 实验碳纳米管黑液流体的成分为:乙二醇为 50%的水溶液中加入质量分数为 0.2% 的 HTAB 分散剂和 0.1%的碳纳米管,超声分散时间为 45min。

5.3.2 实验装置

碳纳米管黑液流体光热性能实验的装置示意图如图 5-6 所示。太阳辐射透过 玻璃真空管后直接被碳纳米管黑液流体吸收,碳纳米管黑液流体吸收太阳辐射 后,实验流体温度升高。温度信号采用台湾研华公司制造的 ADAM4018 模块采 集,然后再通过 ADAM4520 模块的 RS-232 输入输出接口输出到计算机的串口

(COM 口),由 Advantech Adam Utility 组态软件实时显示和记录相应的温度值。 所有实验数据均通过本实验室编写的程序存入计算机的文本文件中,以便后续处 理。



图 5-6 碳纳米管黑液流体光热性能实验装置

Fig.5-6 Schematic illustration of photo-thermal experimental apparatus for aqueous suspension

containing Multi-walled Carbon Nanotubes

5.3.3 碳纳米管黑液流体的闷晒实验



图 5-7 碳纳米管黑液流体的温度变化(2008 年 10 月 10 日, 广州)

Fig.5-7 Temperature variation of in aqueous suspension containing Multi-walled Carbon

Nanotubes (2008.10.10, Guangzhou)



图 5-8 太阳辐射值的变化(2008年10月10日,广州)

Fig.5-8 Solar radiation variation of one day (2008.10.10, Guangzhou)

图 5-7 中所示为碳纳米管质量分数 0.1%的碳纳米管黑液流体在 2008 年 10 月 10 日闷晒 1 天后碳纳米管黑液流体的闷晒温度随时间的变化关系曲线。

从图 5-7 中可以看出,上中下各层碳纳米管黑液流体的升温过程及升温速率 基本相同,证明碳纳米管黑液流体导热效果好。太阳辐射日累计值为 13.42MJ, 辐射最大值在 12:09 达到最大值 832 w/m2,15:20 时候达到最高温度 66℃,夏 天太阳辐射强度可以达到 20MJ,比秋冬季太阳辐射强度高 50%,预计碳纳米管 黑液流体暴晒后可以达到 90℃以上。

5.5本章小节

本章主要对碳纳米管黑液流体的光学性能、光热转换性能进行了实验研究, 主要得出了以下结论:

1. 在相同 MWNTs 质量浓度的条件下, HTAB 和 OP 对降低纳米管悬浮液的 透射率有显著效果,分散性好。

2. 增加 MWNTs 的质量分数量可以有效地降低透过率,增加 MWNTs 可以增加溶液中 MWNTs 的浓度,降低光谱的透过率。

3. 增加乙二醇的浓度可以增大溶液的粘度, 有利于碳纳米管的分散, 降低光

谱的透过率。

4. 对比加入不同分散剂的碳纳米管黑液流体,自然静置一年后的透过率,加入 HTAB 0.15%的效果最好,随着 HTAB 浓度的增加,透过率降低,其最大透过率在 0.1%以下,分散稳定性是最好的。

5. 加入各种不同浓度分散剂,碳纳米管质量浓度为 0.1%的碳纳米管黑液流 体太阳光暴晒一个月后,加入 HTAB0.2%-0.7%,透过率基本上不变,维持在 0 左右,分散稳定性良好,无碳纳米管团聚现象。

6. 碳纳米管黑液流体光热性能实验结果得出上中下各层碳纳米管黑液流体的升温过程及升温速率基本相同,证明碳纳米管黑液流体导热效果好。

参考文献

- Boström T.K., Wäckelgård E., Gunnar Westin. Durability Tests of Solution -Chemically Derived Spectrally Selective Absorbers [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(11):197~207
- [2] Zhao S, Wäckelgård E. Optimization of Solar Absorbing Three-Layer Coatings [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(2):243~261
- [3] Boström T., Westin G., Wäckelgård E. Optimization of a Solution-chemically Derived Solar Absorbing Spectrally Selective Surface [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, 91(1):38~43
- [4] 文明芬, 郭忠诚, 杨显万. 新型太阳选择性吸收涂层的研究[J]. 太阳能学报, 1998,19(2):217~219
- [5] 申越, 史月艳, 王凤春. 新型太阳光谱选择性吸收涂层的热稳定性[J]. 太阳能 学报, 2002, 23(5):571~574
- [6] 王慧, 王浩伟. 新型太阳能彩色选择性吸收涂层的研制[J]. 太阳能学报, 2006, 27(9):866~869
- [7] Minardi J.E., Chuang H.N. Performance of a Black Liquid Flat-Plate Solar Collector [J]. Solar Energy, 1975, 17(3):179~183.
- [8] Landstrom D.K., Stickford G.H., Talbert S.G., et al. Development of a Low-Temperature, Low-Cost, Solar Collector Using a Black-Liquid Concept [C]. Proceedings of the Annual Meeting of the American Section International Solar Energy Society, 1978. 228~234
- [9] Meas Y., Quintana J., Fernandez A. Black Liquids-A New Way to Collect Solar Energy [C]. Proceedings of the Annual Meeting of the American Section International Solar Energy Society, 1981. 231~234
- [10] Camera-Roda G, BertelàM. A Model of Black-Liquid Solar Collector [J]. Solar Energy, 1988, 40(3):197~209
- [11] Al-Abbasi M. A., Ahlam J.Abdul-Ghani, Ziada B. A. A Liquid Solar Collector [J]. Solar Energy, 1987, 38(2):71~78

- [12] Al-Abbasi M.A., Ahlam J.Abdul-Ghani, Naoum O.F., et al. Improving the Performance of a Liquid Solar Collector [J]. Solar & Wind Technology, 1990, 7(5):601~605
- [13] Negi B.S., Kandpal T.C. Thermal Performance of a Linear Fresnel Reflector Solar Concentrator Using a Black Liquid [J]. Renewable Energy, 1992, 2(4-5):533~535
- [14] Gyanaprakash T., Varadharaju R., Kian Y.C., et al. Transient Analysis of a Liquid Solar Collector [J]. Renewable Energy, 2005, 30(13):2045~2056
- [15] Huang B.J., Nieh S. Measurements of the Total Transmittance of Solar Radiation Through an Absorbing Black Liquid Water [J]. Letters in Heat and Mass Transfer, 1979, 6:57~60
- [16] Huang B.J., Wung T.Y., Nieh S. Thermal Analysis of Black Liquid Cylindrical Parabolic Collector [J]. Solar Energy, 1979, 22:221~224
- [17] 王长顺. 液态太阳能集热介质的研究[J]. 河南大学学报(自然科学版), 1995, 25(1):77~79
- [18] Drotning W.D. Optical Properties of Solar-Absorbing Oxide Particles Suspended in a Molten Salt Heat Transfer Fluid [J]. Solar Energy, 1978, 20:313~319
- [19] Halmann M., Zuckerman K. Stability of Molten Nitrate Salts Containing Light Absorbing Additives as Solar Flux Absorbers [J]. Solar Energy Materials, 1988, 17:311~318
- [20] Bradshaw R.W., Meeker D.E. High-Temperature Stability of Ternary Nitrate Molten Salts for Solar Thermal Energy Systems [J]. Solar Energy Materials, 1990, 21:51~60
- [21] Kolb G J. Economic Evaluation of Solar-Only and Hybrid Power Towers Using Molten-Salt Technology [J]. Solar Energy, 1998, 62(1):51~61
- [22] Herrmann U., Kelly B., Price H. Two-Tank Molten Salt Storage for Parabolic Trough Solar Power Plants [J]. Energy, 2004, 29:883~893
- [23] Kearney D., Kelly B., Herrmann U., et al. Engineering Aspects of a Molten Salt Heat Transfer Fluid in a Trough Solar Field [J]. Energy, 2004, 29:861~870
- [24] Arai N., Itaya Y., Hasatani M. Development of a "Volume Heat-Trap" Type Solar Collector Using a Fine-Particle Semitransparent Liquid Suspension (FPSS) as a

Heat Vehicle and Heat Storage Medium Unsteady, One-Dimensional Heat Transfer in a Horizontal FPSS Layer Heated by Thermal Radiation [J]. Solar Energy, 1984, 32(1): 49~56

- [25] Bando Y., Nishimura M., Kuraishi M. et al. Effect of Optical Depth on Outdoor Performance of "Volume Heat Trap" Type Solar Collector [J]. Heat Transfer Japanese Research, 1986, 15(1):57~71
- [26] Itaya Y., Arai N., Hasatani M. Characteristics of Radiative Energy Collection by a Fine-Particle Semitransparent Suspension (FPSS) Used as a Vehicle and Storage Medium of a "Volume Heat Trap" Type Solar Collector [J]. Heat Transfer Japanese Research, 1986, 15(4):77~88
- [27] Bando Y., Nishimura M., Kuraishi M., et al. Effect of Thermal and Optical Properties of Transparent Plates on the Collection Characteristics of Volume Heat Trap Solar Collectors [J]. Heat Transfer Japanese Research, 1989, 18(2):54~67
- [28] Burke A.R., Etter C.R., Hudgens C.J., et al. Thermal and Photochemical Studies of Solar Energy Absorbers Dissolved in Heat Transfer Fluids [J]. Solar Energy Materials, 1982, 6:481~490
- [29] 余其铮,潘迎春,张东辉,等.蒙特卡罗方法对各向异性介质辐射特性的模拟[J]. 工程热物理学报,1996,17(1):96~100
- [30] 夏新林,季建刚,谈和平,等.含各向异性散射粒子的平板状半透明介质层 发射特性[J].哈尔滨工业大学学报,1998,30(6):4~7
- [31] 夏新林,黄勇,阮立明,等. 含吸收散射粒子半透明介质层的容积吸收特性 分析[J]. 太阳能学报,2000,21(3):300~306
- [32] 黄勇, 夏新林, 谈和平. 含粒子半透明流层光谱吸收的蒙特卡罗法模拟[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2000, 32(6):42~45
- [33] 夏新林,黄勇,谈和平. 微粒散射对半透明流体层光谱吸收特性的影响[J]. 化工学报, 2001, 52(1):17~23
- [34] Choi S.U.S. Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles [J] ASME, 1995, 231:99~105
- [35] 彭小飞, 俞小莉, 夏立峰, 等. 纳米流体有效热导率预测[J]. 化工学报, 2007, 58(2):299~303

- [36] Polidori G, Fohanno S., Nguyen C. T. A Note on Heat Transfer Modeling of Newtonian Nanofluids in Laminar Free Convection [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2007, 46(8):739~744
- [37] Heris S.Z., Esfahany M.N., Etemad S.G. Experimental Investigation of Convective Heat Transfer of Al₂O₃/Water Nanofluid in Circular Tube [J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2007, 28(2):203~210
- [38] 刘振华, 廖亮. 纳米流体池内沸腾时传热面上的吸附和烧结现象[J]. 上海交 通大学学报, 2007, 41(3):352~356
- [39] Park K.J., Jung D. Boiling Heat Transfer Enhancement with Carbon Nanotubes for Refrigerants Used in Building Air-Conditioning [J]. Energy and Buildings, 2007, 39(9):1061~1064
- [40] 毛凌波,张仁元,柯秀芳,等.直接吸收式太阳能集热系统研究综述[J].材料 导报,2007,21(12):12~15
- [41] 骆仲泱, 倪明江, 余春江, 等. 纳米流体太阳能窗式集热器[P].中国专利: 200610053634.9, 2006-09-27
- [42] 赵佳飞,骆仲泱,寿春晖,等.纳米流体辐射特性与太阳能窗式集热器研究
 [A].可再生能源规模化发展国际研讨会暨第三届泛长三角能源科技论坛,可
 再生能源规模化发展国际研讨会暨第三届泛长三角能源科技论坛论文集 [C].
 南京, 2006, 63~67
- [43] Tyagi H., Phelan P.E., Prasher R. Predicted Efficiency of a Nanofluid-Based Direct Absroption Solar Receiver [C]. ASME Energy Sustainability Conference. California, 2007, 729~736
- [44] 毋伟, 邵磊, 卢寿慈. 机械力化学在高分子合成中的应用[J]. 化工新型材料, 2000, (2): 10~13
- [45] 李廷盛, 尹其光. 超声化学[M]. 北京:科学出版社, 1995. 33
- [46] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2000. 121
- [47] 王相田, 胡黎明, 顾达, 等. 超细颗粒分散过程分析[J].化学通报, 1995,(5):13~17
- [48] 章莉娟,郑忠.胶体与界面化学[M].第二版. 广州:华南理工大学出版社, 2006. 247

- [49] Derjaguin B.V., Landan L. [J]. Acta Physics Chimica. 1941, 14:633
- [50] Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids[J]. Journal of Colloid Science. 1955, 10(2):224~225
- [51] 周细应, 李卫红, 何亮. 纳米颗粒的分散稳定性及其评估方法[J]. 材料保护, 2006, 39(6):51~54
- [52] 宋晓岚, 邱冠周, 杨振华, 等. 水相介质中纳米 CeO₂ 的分散行为[J]. 稀有金属, 2005, 29(2):167~172
- [53] 宋影伟, 刘福春, 韩恩厚. 纳米二氧化钛水性分散体性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(3):459~461
- [54] 盘荣俊, 何宝林, 刘光荣, 等. 紫外-可见光谱分析在纳米颗粒超声波分散中的应用[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2006, 25(1):5~7
- [55] 刘阳桥, 高濂, 孙静, 等. 丙烯酸类共聚物对纳米 Y-ZrO₂ 水悬浮液性质的影响[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(10):1738~1740
- [56] Mie G Beitrage zur Optik truber Medien speziel kolloidaler Metallosungen [J]. Annals of Physics, 1908, 25(4):377~445
- [57] Van De Hulst H.C. Light Scattering by Small Particles [M]. New York: John Wiley & Sons, 1957.Chap9,10
- [58] Kerker M. The Scattering of Light [M]. New York: Academic Press, 1969, Chap3
- [59] Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles[M]. New York: John Wiley & Sons, 1998, Chap4
- [60] 郑楚光, 柳朝晖. 弥散介质的光学特性及辐射传热[M]. 武汉:华中理工大学 出版社, 1996. 24~31
- [61] 余其铮. 辐射换热原理[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2000. 178~180
- [62] 严德隆, 张维君. 空调蓄冷应用技术[汇编][M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1997. 212~220
- [63] 李理, 扬丰科, 侯耀永, 等. 纳米 ZrO₂ 水悬浮液稳定性的研究[J]. 无机材料 学报, 1997, 12(5):665~670
- [64] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京:化学工业出版 社, 2003. 21~22
- [65] 章莉娟,郑忠. 胶体与界面化学[M]. 第二版. 广州:华南理工大学出版社,

2006. 247

- [66] Dresselhaus M S. Fullerenes:Down the stright and narrow[J]. Nature, 1992, 358: 195-197.
- [67] Max L Lake.Novel appliactiong of VGCF,Including hydrogen storage[R].Budap-est Jun 19~30 2000.
- [68] Islam M F,Roils E,Bergey D M,et al.High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water[J].Nano Lett,2003,3(2):269-273
- [69] Matarredona O,RhoadsH,Li Z,et al. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant naDDBS[J].Phys.Chem.B, 2003,107:13357-13367
- [70] Vaisman L, Marom G, Wagner H D.Adv.Funct.Mater, 2006.16(13):357-363
- [71] Yang N.C,Mc Clure D.S L,Murov S L,et al.J Am.Chem.Soc 1967,89,5466-546
- [72] Levitz P E·Adsorption of non ionic surfactants at the solid/water interface[J].Colloids Surf A Physicochem, 2002, 205:31~38
- [73] Chen Q, Saltiel C, Manickavasagam S., et al.Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension[J].Colloid Interface Sci,2004, 280:91~97
- [74] 高濂,孙静,刘阳桥.纳米粉体的分散及表面改性[M].北京:化学工业出版社. 2003:145
- [75] 纪军, 刘涛, 刘志刚, 等. 流体热物性的基础研究创新[J]. 中国科学基金, 2005, (3):147~150
- [76] 李强, 宣益民. 纳米流体热导率的测量[J]. 化工学报, 2003, 54(1):41~46
- [77] 周乐平, 王补宣. 准稳态法测量纳米颗粒悬浮液的热物性[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(6):1037~1039
- [78] Gustafsson S.E., Karawacki E., Chohan M.A. Thermal Transport Studies of Electrically Conducting Materials Using the Transient Hot-Strip Technique[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1986, 19:727~735
- [79] Gustafsson S.E., Karawacki E., Khan M.N. Transient Hot-Strip Method for Simultaneously Measuring Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of

Solids and Fluids [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1979, 12: 1411~1421

- [80] 彭小飞, 俞小莉, 夏立峰, 等. 低浓度纳米流体粘度变化规律试验[J]. 农业机 械学报, 2007, 38(4):138~142
- [81] Namburu P.K., Kulkarni D.P., Misra D., et al. Viscosity of Copper Oxide Nanoparticles Dispersed in Ethylene Glycol and Water Mixture [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2007, 32 (2):397~402
- [82] 李克文, 沈平平. 原油与浆体流变学[M]. 北京:石油工业出版社, 1994. 6~7
- [83] 江体乾. 工业流变学[M]. 北京:化学工业出版社, 1995. 339
- [84] 刘振海,徐国华,张洪林. 热分析仪器[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 186~187
- [85] 余其铮. 辐射换热原理[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2000. 179~180
- [86] 冯绪胜, 刘洪国, 郝京诚, 等. 胶体化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005, 47

总结与展望

本文采用"两步法",通过在体积比为 1:1 的乙二醇水溶液中添加碳纳米管, 研究了用于直接吸收式太阳集热器的新型吸热与传热循环工质——碳纳米管黑 液流体,围绕碳纳米管黑液流体的制备和分散稳定性、碳纳米管黑液流体的热物 性和碳纳米管黑液流体太阳集热器的光热性能等几方面的内容,研究了碳纳米管 黑液流体的分散技术及其稳定机理,分析了碳纳米管黑液流体的导热系数、粘度 和比热容等热物性参数的变化,探讨了碳纳米管黑液流体的光热转换性能。主要 工作成果和创新点总结如下:

一、本文的主要工作成果总结

 通过将碳纳米管与体积比为 1:1 的乙二醇水溶液直接混合的"两步法",综 合采用添加分散剂、超声波振荡分散手段,改变碳纳米管的表面性质,制备了分 散稳定的碳纳米管黑液流体。碳纳米管黑液流体的分散稳定性实验结果表明,碳 纳米管黑液流体的分散稳定性主要受到分散剂的属性和含量、分散方式以及分散 时间等因素的影响,同时,碳纳米管黑液流体悬浮性能的光热稳定性也是衡量其 作为太阳集热器吸热与传热循环工质的一个重要指标。

2. 采用基于瞬态平面热源技术的 Hotdisk 热常数分析仪测量了纯化工艺对碳 纳米管黑液流体的导热系数的影响。实验结果表明,在液相介质中添加碳纳米管 显著增加了悬浮液的导热系数,纯化过的碳纳米管可以增大碳纳米管黑液流体的 导热系数。

3 采用 NDJ-1 型旋转式粘度计测量了碳纳米管黑液流体的粘度。实验结果表 明,碳纳米管黑液流体的粘度随纳米粒子和分散剂含量的增加而增大,由于溶剂 化效应和电粘滞效应的影响,不同类型碳纳米管黑液流体粘度的相对增大量不 同。分散剂对碳纳米管黑液流体粘度的影响主要由其自身的分子结构决定,在相 同固相含量的条件下,分散剂对碳纳米管黑液流体粘度的影响要强于碳纳米管。 此外,温度也是影响碳纳米管黑液流体粘度的一个重要因素。

4 采用热流式差示扫描量热仪测量了碳纳米管黑液流体的比热容。实验结果 表明,碳纳米管黑液流体的比热容随温度的变化很小。由于碳纳米管黑液流体的

微观效应,碳纳米管黑液流体的比热容不能用混合物比热容的加和原理进行计 算。碳纳米管黑液流体中纳米粒子表面振动的加强和固一液界面自由能状态的改 变是导致碳纳米管黑液流体的比热容不同于常规固一液混合物的比热容的主要 原因。

5 由于纳米颗粒的吸收和散射的共同作用,碳纳米管黑液流体对太阳辐射具 有全波段强吸收的特性。

6 碳纳米管黑液流体的光热转换性能要明显好于没有添加纳米粒子的乙二 醇水溶液。碳纳米管黑液流体具有高的传热系数和低的比热容,以及良好的分散 稳定性,因此更适合用作直接吸收式太阳集热器的吸热与传热循环工质。

二、本文的主要创新点

创新性:采用碳纳米管黑液流体作为一种新型的太阳能集热工质,与常规的 平板型和真空管式集热器相比,这种直接吸收式集热系统对太阳辐射的吸收不仅 不需要通过涂覆于金属板或玻璃管表面的选择性吸收涂层吸收,而且热量也不需 要通过金属板或玻璃管的热传导再传递至流动热工质,因此热损失少。同时,系 统对不同角度入射的太阳辐射均具有良好的吸收性,即使集热器处于水平放置时 仍具有较高的热效率。据预测,直接吸收式太阳集热系统的集热效率要比常规的 平板型太阳集热器高10%~20%。由于集热管内的黑液不存在冻结和过热等问题, 整个集热器也没有金属结构件,因而装置的成本和运行维护费用都较低。按照目 前的市场价格,用玻璃管代替金属管(无缝钢管)制造集热器,可使其成本每平 米降低16%~25%。

碳纳米管黑液流体与传统的纯液体热工质及在液体中添加毫米/微米级固体 粒子相比,其高效传热性能的优势主要体现在以下几个方面:

 与纯液体相比,碳纳米管黑液流体由于粒子与粒子、粒子与液体、粒子与 壁面间的相互作用及碰撞,破坏了流动底层,减小了传热热阻,增强了流动湍流 强度,使传热增加。

2. 在液体中添加纳米粒子,可显著增大液体的导热系数,使传热增强。

 3. 在粒子体积含量相同的情况下,纳米粒子的数目和表面积远大于毫米或微 米级粒子的数目和表面积。因此,碳纳米管黑液流体的导热系数大于添加了毫米 /微米级固体粒子悬浮液的导热系数。

4. 由于纳米颗粒的小尺寸效应,其行为接近于液体分子,纳米粒子强烈的布

朗运动有利于其保持稳定悬浮而不沉淀,不会出现产生管道磨损或堵塞等不良结 果。

碳纳米管黑液流体作为一种新型的太阳能集热工质,其优异的太阳辐射吸收 性能为太阳集热器的发展提供了新方向。此外,碳纳米管高效的传热性能将大大 提高集热器中热交换设备的换热效率,降低集热器的热阻,使集热器的结构变得 更为紧凑。由此可知,碳纳米管黑液流体在太阳能吸热与传热材料的应用,对于 提高太阳能集热系统的集热效率、经济性、可靠性和小型化有着重要意义,具有 广阔的应用前景和潜在的巨大经济价值。

三、展望

 1.本文仅以碳纳米管为分散相材料,以乙二醇水溶液为分散介质,以十二烷 基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、乳化 剂 OP 为分散剂,采用"两步法"制备了碳纳米管黑液流体。因此,在碳纳米管黑 液流体的原材料和制备方法的选择方面还有很大的空间。

2. 本文虽然对碳纳米管黑液流体的导热系数、粘度和比热容等热物性及其影响因素进行了系统而深入的研究,也取得了一些创新性的结果。但是影响碳纳米管黑液流体太阳集热器热性能的一个重要因素是碳纳米管黑液流体的换热性能及其整体效率,所以在碳纳米管黑液流体的对流传热方面还可以开展进一步的研究工作。

 由于纳米颗粒的尺寸与液相介质的分子尺寸接近,可以认为碳纳米管黑液 流体的流动是一种介于两相流和单相流之间的一种特殊流动,因此,碳纳米管黑 液流体的流动性能值得进一步研究。

4. 目前,碳纳米管黑液流体还仅限于实验室研究,要使碳纳米管黑液流体在 工业化生产中大规模推广还迫切需要解决以下问题:先进制备工艺的探索与研 究;适合碳纳米管黑液流体的直接吸收式太阳集热器的研制和结构的改进;碳纳 米管黑液流体太阳集热器综合热性能的系统研究。

攻读硕士学位期间发表的论文及科技成果

论文

- <u>刘宗建</u>,张仁元,毛凌波,柯秀芳. 碳纳米管的分散性及其光学性质的研究. 材料研究与应用.2009(已录用,科技期刊)
- 2、<u>刘宗建</u>,张仁元,毛凌波,李辉鹏.碳纳米管在乙二醇水溶液中分散性研究. 广东工业大学学报.2009(已录用,统计源期刊)

奖励

- 1、2008 获得广东工业大学"优秀研究生干部"奖励
- 2、广东工业大学 2007~2008 学年度团学工作先进个人

致谢

本论文是在张仁元教授的精心指导下完成的。从论文的选题、实验方案的 制定到论文的撰写都凝结着张老师的心血。张老师高尚的人格、宽广的胸怀、 广博的知识、严谨的治学态度和诲人不倦的精神给我留下了深刻的印象。感谢 张老师三年来在学习和生活方面对我无微不至的帮助。张老师在生活中和蔼可 亲,平易近人,不仅教我做事,而且教我做人,使我终生受益,并将指引着我 在今后的人生道路上不断进取。我为我有这样一位恩师而感到荣幸和自豪。在 此,我要向张老师致以崇高的敬意和深深的感谢!

本实验室的朱文洁、柯秀芳两位老师也给予了我实验方面的耐心指导和悉 心照顾,在此向朱老师和柯老师表示由衷的感谢。

在广东工业大学学习和生活的三年中,我的师兄弟和同学也给了我热心的 帮助,在此向毛凌波、王灵秀、陈枭、李辉鹏、廖伟初、李石栋、王波群、钟 浩元、王丹等人表示深深的感谢。

刘宗建

二零零九年五月

广州