

ZrO₂纳米颗粒表面修饰对纳米流体稳定性及热物性的影响

周博婕 白福伟 翟玉玲 彭一倩

The impact of surface modification of ZrO₂ nanoparticles on the stability and thermophysical characteristics of nanofluids

ZHOU Bojie, BAI Fuwei, ZHAI Yuling, PENG Yiqian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241023.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于径向基神经网络模型预测CuO-ZnO/(乙二醇-水)混合纳米流体导热系数

Prediction of thermal conductivity of CuO-ZnO/(ethylene glycol-water) hybrid nanofluids based on radial basis neural network model

复合材料学报. 2020, 37(7): 1721-1730 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.001>

β-环糊精改性磁性棕榈纤维生物炭高效去除水中Pb(II)

β-cyclodextrin modified magnetic palm fiber biochar for highly efficient Pb(II) removal from water

复合材料学报. 2024, 41(3): 1378-1390 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230706.002>

六韧带手性蜂窝材料韧带的冲击动荷系数及稳定性分析

Impact dynamic load coefficient and stability analysis of ligament of hexachiral honeycomb

复合材料学报. 2019, 36(5): 1313-1318 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180818.001>

复合材料夹芯结构准静态稳定性性能现状概述

Research status of quasi-static stability performance of composite sandwich structures

复合材料学报. 2024, 41(11): 5567-5589 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240325.003>

偕胺肟化聚丙烯腈-β-环糊精纳米纤维膜的制备及其吸附性能

Synthesis of amidoxime-modified polyacrylonitrile-β-cyclodextrin nanofiber membranes and its adsorption properties

复合材料学报. 2022, 39(2): 726-735 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210514.002>

基于多尺度方法的蜂窝夹层复合材料结构轴向压缩稳定性

Stability of honeycomb sandwich composite structure under axial compression based on multi-scale method

复合材料学报. 2020, 37(3): 601-608 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190918.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

ZrO₂ 纳米颗粒表面修饰对纳米流体稳定性及热物性的影响



分享本文

周博婕, 白福伟, 翟玉玲*, 彭一倩

(昆明理工大学 冶金节能减排教育部工程研究中心, 昆明 650032)

摘要: 纳米流体因具有优良的热物性被广泛用于换热设备中, 但较差的稳定性限制了工业化应用。为了提高纳米流体的稳定性和传热性能, 采用真空干燥法将 β -环糊精 (β -CD) 接枝到 ZrO₂ 纳米颗粒表面, 对比修饰前后纳米颗粒的形貌特征、表面官能团及分子结构变化情况。此外, 采用两步法制备体积分数为 0.06vol% 的 ZrO₂/乙二醇 (EG):去离子水 (DI) 和 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体, 通过沉降观察法和透射电镜 (TEM) 共同表征修饰前后纳米流体的稳定程度, 并研究了纳米流体在 20~60℃ 温度下的黏度和导热系数的变化规律。实验结果表明, 表面附着了聚合物的 β -ZrO₂ 纳米颗粒之间产生了空间位阻, 削弱了颗粒的团聚趋势, 有利于保持纳米流体的长期稳定。与室温下的 ZrO₂ 纳米流体相比, β -ZrO₂ 纳米流体中颗粒分散更加均匀, 静置 2 天后团聚体的沉降速度减小了 57.90%。在 60℃ 时, β -ZrO₂/EG:DI 的黏度与 ZrO₂/EG:DI 纳米流体相比无明显变化, 而导热系数增大了 10.25%。这是由于, 包裹在 β -ZrO₂ 纳米颗粒表面的聚合物形成了弹性层, 使得已修饰颗粒间产生弹性碰撞, 从而引起微对流达到强化换热的效果。因此, 在不影响纳米流体热物性的前提下, 纳米颗粒表面修饰是改善纳米流体稳定性的有效方式之一。

关键词: 纳米颗粒表面修饰; β -环糊精; 纳米流体; 稳定性; 导热系数

中图分类号: TK124; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)09-5261-09

The impact of surface modification of ZrO₂ nanoparticles on the stability and thermophysical characteristics of nanofluids

ZHOU Bojie, BAI Fuwei, ZHAI Yuling*, PENG Yiqian

(Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation and Emission Reduction, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650032, China)

Abstract: Nanofluids have attracted considerable interest in advanced thermal properties; However, poor stability limits practical application. Then, vacuum drying methods were used to graft β -cyclodextrin (β -CD) onto ZrO₂ nanoparticles to improve stability of nanofluids. The morphological features, surface functional groups, and molecular structure of the nanoparticles before and after modification were compared. A two-step method was used to prepare ZrO₂/ethylene glycol (EG):deionized water (DI) and β -ZrO₂/EG:DI nanofluids at volume fraction of 0.06vol%. The stability of the nanofluids were characterized by TEM and sedimentation observation method, and the viscosity and thermal conductivity were evaluated in the temperature range of 20-60℃. The results indicated that when β -ZrO₂ nanoparticles are modified with β -CD, the polymer attachment introduces spatial site resistance between the nanoparticles. This resistance mitigates particle agglomeration and promotes the long-term stability of the nanofluid. Therefore, the modified β -ZrO₂ nanoparticles were more uniformly dispersed, which had a 57.90% lower settling velocity in base fluid than ZrO₂ nanofluid at room temperature. Besides, the thermal conductivity of β -

收稿日期: 2024-09-18; 修回日期: 2024-10-16; 录用日期: 2024-10-17; 网络首发时间: 2024-10-24 13:52:15

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241023.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (52266002); 云南省基础研究项目 (202401AT070380)

National Natural Science Foundation of China (52266002); Basic Research Project of Yunnan Province (202401AT070380).

通信作者: 翟玉玲, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为微纳尺度多相流动与传热 E-mail: zhaiyuling00@126.com

引用格式: 周博婕, 白福伟, 翟玉玲, 等. ZrO₂ 纳米颗粒表面修饰对纳米流体稳定性及热物性的影响 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(9): 5261-5269.

ZHOU Bojie, BAI Fuwei, ZHAI Yuling, et al. The impact of surface modification of ZrO₂ nanoparticles on the stability and thermophysical characteristics of nanofluids[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(9): 5261-5269(in Chinese).

ZrO₂ nanofluid was 10.25% higher than that of ZrO₂ nanofluid at 60 °C with the constant viscosity. The enhancement in nanofluid thermal conductivity results from the polymer wrapped around the β -ZrO₂ nanoparticles, forming an elastic layer and leading to elastic collisions, as well as micro-convection. Therefore, surface modification of nanoparticles is one of the effective methods to improve the stability of nanofluids without affecting the thermal conductivity.

Keywords: nanoparticles surface modification; β -cyclodextrin; nanofluids; stability; thermal conductivity

我国的中低温余热资源十分丰富且广泛分布在各行各业的生产过程中, 余热资源约占总燃料消耗的 17%~67%。然而, 大部分的余热资源被直接废弃。在大型钢铁企业中, 仅有 30%~50% 的余热得到有效利用^[1]。工质的热物性直接影响了余热回收技术的工作效率, 导热系数高的工质(如: 纳米流体)有利于拓宽余热利用温度范围。纳米流体是指在基液中添加纳米级金属或非金属颗粒, 形成均匀且稳定的固液混合物。与传统工质(如: 水、乙二醇等)相比, 纳米流体具有良好的换热性能, 有利于改善系统热效率^[2-3]。

纳米流体保持长期稳定是其获得高导热系数的重要前提^[4]。然而, 纳米颗粒在范德华力、静电力、浮力、重力等各种力的共同作用下易团聚甚至沉淀^[5], 从而降低设备传热效率, 甚至堵塞管道影响换热设备的正常运行^[6]。实验室通常采用物理法(如: 磁力搅拌和超声波振荡)和化学法^[7](如: 调节 pH 值、添加表面活性剂和颗粒表面修饰)改善纳米流体稳定性。其中, 化学法可以作用到分子层面, 通过增加纳米颗粒之间的排斥力显著增强纳米流体的稳定性。Kaggwa 等^[8]研究了添加阿拉伯半乳聚糖 (ARB) 的碳/水纳米流体, 他们发现, 碳纳米颗粒在水中悬浮 30 d。然而, 表面活性剂改善了纳米颗粒的分散性, 同时也会对纳米流体的热物理性质产生影响。Chakraborty 等^[9]发现添加了聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 表面活性剂的 TiO₂/水纳米流体在制备 8 h 内仍保持稳定, 但其黏度比纯 TiO₂/水纳米流体增加了 3.33%。Baek 等^[10]研究了十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 对 Al₂O₃/水的影响。结果表明, 含有 0.5wt% SDBS 的 Al₂O₃/水纳米流体 Zeta 电约为 36 mV, 较为稳定。此外, 与纯 Al₂O₃/W 纳米流体相比, 在 20 °C 下, 添加 SDBS 使纳米流体的导热系数从 599.323 mW/(m·K) 减小到 578.346 mW/(m·K)。因此, 为了获得理想的换热性能, 实验常采用纳米颗粒表面修饰来代替添加表面活性剂增强纳米流体的稳定性^[11]。Oliveira 等^[12]采用聚合物聚乙烯醇 (PVA) 修饰 TiO₂ 纳米颗粒。其对应体积浓度为 0.04vol% 的纳米流体不仅

在制备 10 d 后保持稳定, 而且温度为 40 °C 时, 导热系数提高了 6.1%。Wang 等^[13]采用 β -环糊精 (β -CD) 修饰 TiO₂ 纳米颗粒, 所制备的 0.4vol% 的纳米颗粒显现出良好的稳定性。此外, 与纯基液相比, β -CD/TiO₂ 纳米流体在 25 °C 时导热系数增大了 18.1%。 β -CD 具有内腔疏水、外腔亲水的独特结构, 可接枝到纳米颗粒表面抑制大尺寸团聚体的形成, 从而提高纳米颗粒的稳定性、热物性和耐腐蚀性^[14]。

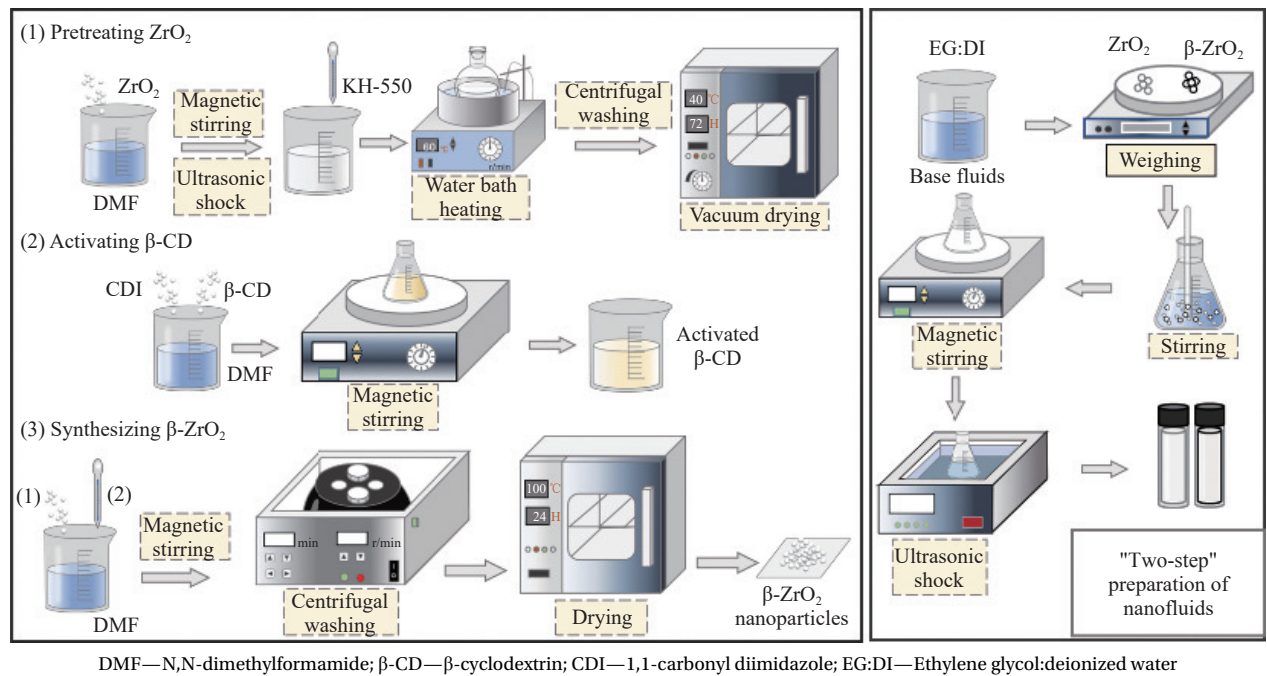
综上所述, 在纳米颗粒表面接枝聚合物能在不影响纳米流体热物性的前提下有效改善其稳定性, 但表面修饰对纳米颗粒性质的影响机制尚不明确, 还需进一步研究。因此, 通过真空干燥法用 β -CD 修饰 ZrO₂ 纳米颗粒, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 X 射线衍射 (XRD) 对已修饰纳米颗粒进行表征。并制备体积浓度为 0.06vol% 的 ZrO₂/乙二醇 (EG):去离子水 (DI) 和 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体, 通过计算纳米颗粒的粒径分布和沉降速度, 量化 β -ZrO₂ 纳米流体的稳定性。最后, 测量 20~60 °C 范围内修饰前后纳米流体的黏度和导热系数, 结合稳定性表征分析表面修饰对纳米流体稳定性及热物性强化机制。

1 实验部分

1.1 实验方法

由于 ZrO₂ 纳米颗粒表面具有羟基 (—OH), 无需进行额外处理就可以直接修饰。因此, 实验选用粒径为 20 nm 的 ZrO₂ 纳米颗粒作为研究对象。实验采用真空干燥法将 β -CD 接枝到 ZrO₂ 纳米颗粒表面。真空干燥法可以通过将样品置入真空干燥箱来抑制修饰过程中的氧化反应, 将水分对样品的影响降至最低。实验中所用到的纳米颗粒购自北京德科岛金科技有限公司, 化学药剂购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。如图 1 所示, 修饰过程大致可分为 3 个步骤: (1) 预处理 ZrO₂; (2) 活化 β -CD; (3) 合成 β -ZrO₂。每个步骤的详细说明如下:

(1) 将 5 g ZrO₂ 纳米颗粒分散在 200 mL 聚合物溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 并进行磁力搅



DMF—N,N-dimethylformamide; β-CD—β-cyclodextrin; CDI—1,1-carbonyl diimidazole; EG:DI—Ethylene glycol:deionized water

图1 纳米颗粒表面修饰及纳米流体制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of nanoparticle surface modification and nanofluid preparation

拌 15 min 和超声震荡 1 h，使其混合均匀。在纳米悬浮液中滴加 6 mL 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550)，并在 90℃ 下搅拌 6 h。待冷却至室温后，将固液混合物以 4 000 r/min 的转速离心 10 min，并将分离得到的固体颗粒用 DMF、去离子水洗涤。最后，将所得样品置入上海丙林电子科技有限公司生产的 DZF-L 真空干燥箱在 40℃ 下干燥 3 d 后研磨，得到的颗粒命名为 m-ZrO₂；

(2) 将 6 g β-CD 溶于 200 mL DMF 中，往溶液中滴加 6 mL 1,1-羰基二咪唑 (CDI)，在室温下磁力搅拌 2 h 以活化 β-CD 的羟基；

(3) 将中间产物 m-ZrO₂ 分散在 200 mL DMF 中，

向其中缓慢滴加步骤 (2) 得到的活化 β-CD 溶液，并在室温下匀速搅拌 20 h。将所得样品用 DMF、去离子水洗涤，放入干燥箱在 60℃ 下干燥 2 d 后研磨，最终得到的固体颗粒命名为 β-ZrO₂ 颗粒。

选取 EG 与 DI 混合比为 30 : 70 的混合溶液作为基液，实验材料参数如表 1 所示。采用两步法制备体积分数为 0.06vol% 的 ZrO₂/EG:DI 和 β-ZrO₂/EG:DI 纳米流体，体积分数由式 (1) 计算：

$$\varphi = \frac{(w/\rho)_{np}}{(w/\rho)_{np} + (w/\rho)_{bf}} \times 100\%$$

(1)

式中：*w* 表示质量 (kg)；*ρ* 表示密度 (kg/m³)；下标 np 和 bf 分别表示纳米颗粒和基液。

表 1 纳米颗粒及基液的物理参数

Table 1 Physical parameters of nanoparticles and base fluids

Material	Density/ (kg·m ⁻³)	Specific heat capacity/ (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Manufacturer
ZrO ₂ nanoparticles	5 850	713	2	Beijing Deke Daojin Science and Technology
Ethylene glycol (EG)	1 110	2 395	0.256	Shanghai Aladdin Biochemical Technology
Deionized water (DI)	998.2	4 185	0.599	Labs

两步法制备纳米流体实验过程如图 1 所示。首先，根据式 (1) 计算所需纳米颗粒及溶液的质量，并用电子称称量。将 ZrO₂ 和 β-ZrO₂ 纳米颗粒分散到 EG : DI=30 : 70 的基液中，并用常州智博瑞仪器有限公司生产的 78-1 磁力搅拌器搅拌 20 min 使其混合均匀。接着将混合物置入超声震

荡仪中震荡 1 h，利用超声将纳米颗粒的团聚体打碎，防止其因范德华力再次团聚，从而得到均匀且稳定的纳米流体。

1.2 表征方法及参数评价

表征修饰结果是分析稳定性的关键。Wang 等^[15]指出吸附在纳米颗粒表面的聚合物层对纳米

流体会降低稳定性,即使低浓度也会导致聚合物体系产生沉淀。为了确认β-CD是否接枝到ZrO₂纳米颗粒表面,通过3种方式表征修饰前后的颗粒并将结果进行比对。X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)可用来分析纳米颗粒分子结构,傅里叶变换红外吸收光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)用于分析纳米颗粒表面官能团变化情况,扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)可用来分析纳米颗粒的形貌特征。

稳定性表征是不可缺少的环节。通过测量团聚体的粒径分布和沉降速度(*v*)对β-ZrO₂纳米流体的稳定性进行量化。团聚体的平均尺寸大小可根据透射电镜图(TEM)由软件ImageJ结合式(2)计算得到。

$$D_p = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \tag{2}$$

式中, $\sum n_i$ 和 d_i 分别表示粒子总数和单个粒子的直径。

颗粒在纳米流体中的行为主要受其在悬浮液中的沉降力(F_d)和粘性阻力(F_r)的影响,计算公式如下^[16]:

$$F_d = \frac{\pi(\rho_p - \rho_l)}{6} g D_p^2 \tag{3}$$

$$F_r = 3\pi \mu D_p v \tag{4}$$

式中: v 为沉降速度(m/s); D_p 为颗粒直径(m); ρ_p 和 ρ_l 分别为纳米颗粒和流体的密度(kg/m³); g 为重力加速度(m/s²); μ 为黏度(Pa·s)。

当纳米颗粒均匀分散在基液中, F_d 等于 F_r 。此时,团聚体的沉降速度 v 可由Stokes定律计算得到^[17]。

$$v = \frac{\rho_p - \rho_l}{18\mu} g D_p^2 \tag{5}$$

实验选用Hot Disk公司生产的TPS 2500S型热常数分析仪和BROOKFIELD公司生产的DV3T旋转数字流变仪来分别测量温度范围为20~60℃的导热系数和黏度。热常数分析仪(U_k)^[18]和旋转黏度计(U_μ)的不确定度^[19]分别由式(6)和式(7)计算:

$$U_k = \sqrt{\left(\frac{\delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\delta k_{nf}}{k_{nf}}\right)^2} \tag{6}$$

$$U_\mu = \sqrt{\left(\frac{\delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\delta \mu_{nf}}{\mu_{nf}}\right)^2} \tag{7}$$

式中: T 为温度(K), δT 为温度的微小变量; k 和 μ 分别为导热系数(W/(m·K))和黏度(Pa·s)。

为了验证实验设备的精确性,测量温度为20~60℃范围内去离子水的导热系数和黏度,并与标准值^[20]对比。结果表明导热系数和黏度的最大误差不超过3.04%和1.11%,实验仪器具备良好的精确性。

在实际应用中,需要权衡高导热系数与低黏度之间的平衡关系。因此,本研究引入性价比因子^[21](Price-performance factor, PPF)从经济性的角度分析改性纳流体的对流换热性能。其中,PPF_C和PPF_{Mo}为纳米流体分别在层流区和湍流区的性价比因子,其值越高,表明纳米流体在对应区域的性价比越高。

在层流区:

$$PPF_C = \frac{C_k/C_\mu \text{ (only } > 0.25)}{\sum_n^{i=1} \text{price} (\$/g)} \tag{8}$$

在湍流区:

$$PPF_{Mo} = \frac{Mo \text{ (only } > 1)}{\sum_n^{i=1} \text{price} (\$/g)} \tag{9}$$

在式(8)和(9) C_k/C_μ 和 Mo 分别为纳米流体在层流区和湍流区的换热效率,可以依据工质在对流换热过程中的效率计算方式来计算^[22]:

$$\frac{C_k}{C_\mu} = \frac{(k_{nf} - k_{bf})/k_{bf}}{(\mu_{nf} - \mu_{bf})/\mu_{bf}} \tag{10}$$

$$Mo = \left(\frac{\rho_{nf}}{k_{bf}}\right)^{0.67} \times \left(\frac{\rho_{nf}}{\rho_{bf}}\right)^{0.8} \times \left(\frac{c_{p,nf}}{c_{p,bf}}\right)^{0.33} \times \left(\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}}\right)^{-0.47} \tag{11}$$

式中, c_p 为比热容,下标nf和bf分别表示纳米流体和基液。 C_k/C_μ 和 >0.25 表示纳米流体适合层流应用,而 $Mo>1$ 表示纳米流体更适合湍流应用。

纳米流体的导热系数和黏度可直接测量,密度和比热容则通过混合定律计算得出^[23]:

$$\rho_{nf} = \varphi_{np} \rho_{np} + (1 - \varphi_{np}) \rho_{bf} \tag{12}$$

$$c_{p,nf} = \frac{\varphi_{np} \rho_{np} c_{p,np} + (1 - \varphi_{np}) c_{p,bf} \rho_{bf}}{\rho_{nf}} \tag{13}$$

式中, φ 为体积分数。

2 结果分析与讨论

2.1 材料的修饰结果表征

实验采用了 3 种方式表征 ZrO₂ 纳米颗粒的修饰结果。图 2 为 ZrO₂、m-ZrO₂ 和 β-ZrO₂ 3 种纳米颗粒在衍射角为 10°~90°范围内的 XRD 图谱。3 种纳米颗粒的特征峰位置基本一致, 均为单斜晶系。这说明随着修饰过程的逐步进行, 纳米颗粒的基本晶体结构无明显变化。此外, β-ZrO₂ 的衍射峰强度整体低于 ZrO₂, 在衍射角 2θ 为 24.48°和 31.29°处较为明显, 表明 β-ZrO₂ 的结晶度较低。这是由于 β-CD 具有超分子结构, 接枝在纳米颗粒表面会使颗粒的晶相含量降低。结果表明, β-CD 修饰 ZrO₂ 的过程不会改变纳米颗粒的晶体结构。

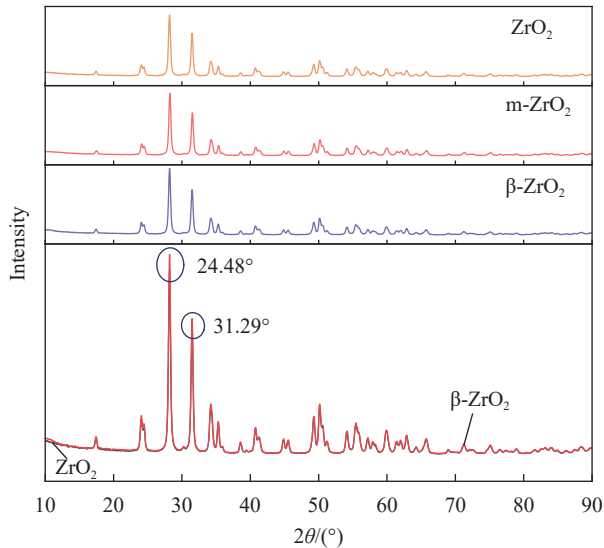


图 2 不同纳米颗粒 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of different nanoparticles

图 3 为 ZrO₂、m-ZrO₂ 和 β-ZrO₂ 纳米颗粒在 500~4 000 cm⁻¹ 波长范围内的 FTIR 光谱图。在波长为 3 416 cm⁻¹ 与 1 651 cm⁻¹ 处均有明显的特征峰, 分别由 ZrO₂ 表面羟基 (—OH) 中 O—H 键的伸缩振动和弯曲振动造成。在 400~700 cm⁻¹ 范围内的特征峰则是由 Zr—O 键伸缩振动产生。ZrO₂ 与 KH-550 反应后在 m-ZrO₂ 表面引入了氨基, 因此在 2 926 cm⁻¹ 处出现因 N—H 伸缩振动而产生的特征峰, 且 N—H 键的弯曲振动使 1 651 cm⁻¹ 处的特征峰变宽。在 β-ZrO₂ 纳米颗粒的图谱中分别在 2 926 cm⁻¹ 和 1 394 cm⁻¹ 处观察到甲基和亚甲基的特征峰。由于亚甲基增多到 3 个, β-ZrO₂ 在 752 cm⁻¹ 和 498 cm⁻¹ 处的特征峰出现了不同程度的增强。此外, m-ZrO₂ 与活化 β-CD 反应生成在 β-ZrO₂ 表

面引入了碳氧双键 (C=O), C—O 键伸缩振动在 1 040 cm⁻¹ 处产生明显的特征峰。实验结果表明, β-CD 已经成功接枝到 ZrO₂ 颗粒表面。

图 4 为 ZrO₂ 和 β-ZrO₂ 纳米颗粒分散在基液 (EG : DI=30 : 70) 中的扫描电镜图。m-ZrO₂ 是表面修饰的半成品, 仅作为表征修饰结果的参照物而无法运用于实际, 因此此处不再对其进行表征。单个 ZrO₂ 纳米颗粒的尺寸为 20 nm, 因此推断图中的白色颗粒为 ZrO₂ 纳米颗粒的团聚体。如图 4(a) 和图 4(c) 所示, ZrO₂ 和 β-ZrO₂ 纳米颗粒均呈现为椭球形, 在颗粒形貌和尺寸上无明显区别。在图 4(b) 中, ZrO₂ 纳米颗粒的团聚体大小不一;

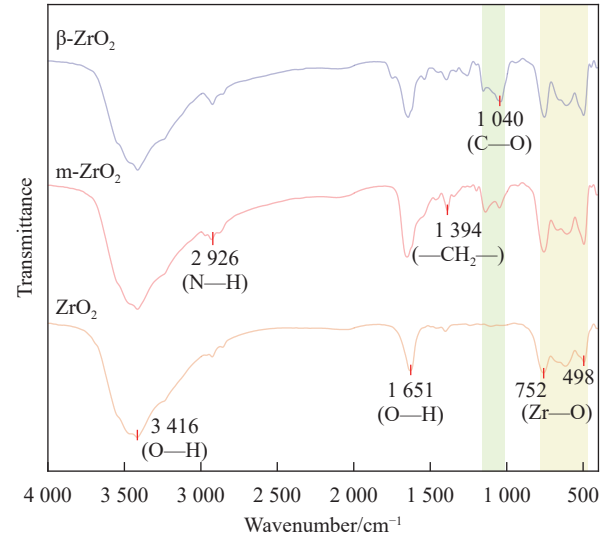


图 3 纳米颗粒的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of different nanoparticles

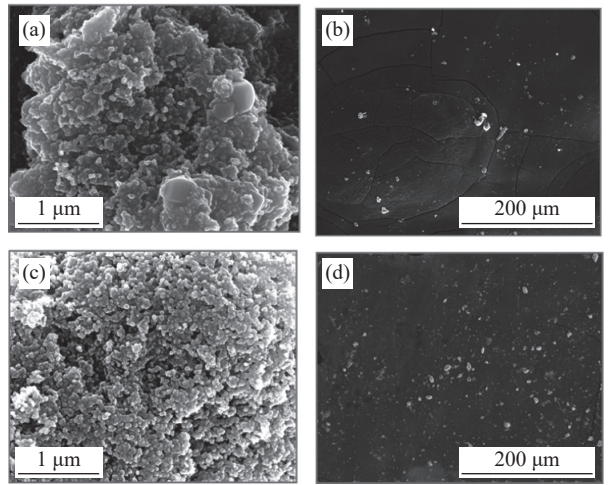


图 4 ZrO₂ 纳米颗粒 (a)、ZrO₂ 纳米流体 (b)、β-ZrO₂ 纳米颗粒 (c) 和 β-ZrO₂ 纳米流体 (d) 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of ZrO₂ nanoparticles (a), ZrO₂ nanofluid (b), β-ZrO₂ nanoparticles (c), and β-ZrO₂ nanofluid (d)

而在图 4(d) 中， β -ZrO₂ 纳米颗粒的团聚体尺寸较为接近且分布均匀。结果表明， β -CD 修饰不会改变纳米颗粒的基本形貌，且改善了 ZrO₂ 纳米颗粒在基液中的分散状况。

2.2 纳米流体稳定性表征

纳米流体中颗粒均匀分布且保持长期稳定是获得良好热物性的关键。图 5 为 ZrO₂ 和 β -ZrO₂ 纳米颗粒分散在基液 (EG : DI=30 : 70) 中 TEM 图像

及粒径分布图。从图 5 可以看到，单个 ZrO₂ 纳米颗粒尺寸为 20 nm，而有 27% 的未修饰 ZrO₂ 和 30% 的已修饰 β -ZrO₂ 纳米颗粒粒径分别位于 40~45 nm 和 25~30 nm 范围内。由 Image J 软件计算出的 ZrO₂ 和 β -ZrO₂ 纳米颗粒团聚体平均尺寸分别为 45 nm 和 29 nm，因此推断两种纳米颗粒均有不同程度的团聚。而 β -ZrO₂ 纳米颗粒团聚体尺寸更小，表明对应纳米流体的稳定性更佳。

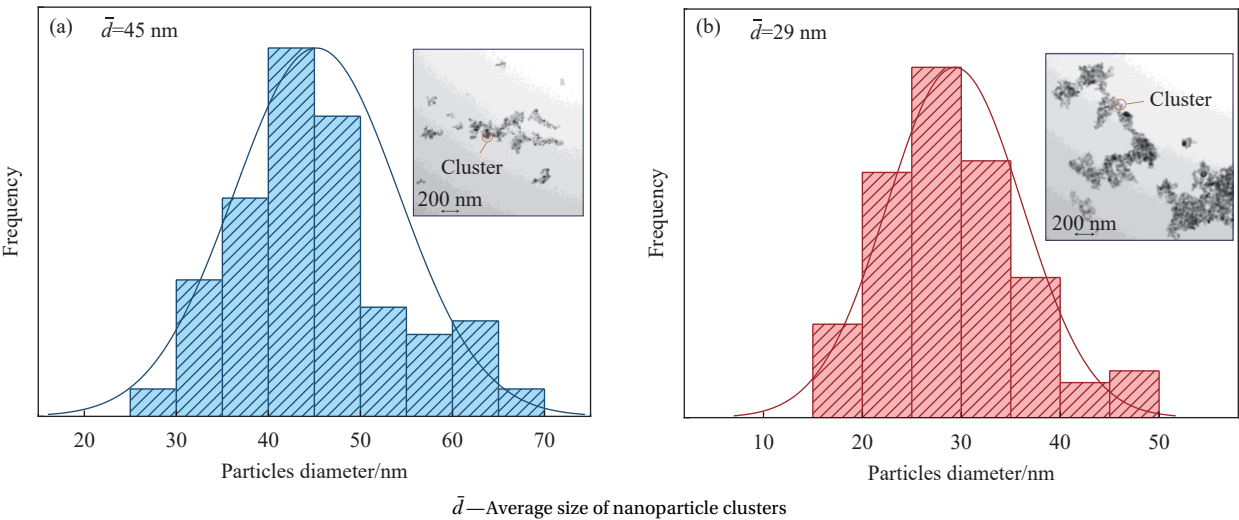


图 5 ZrO₂/EG:DI (a) 和 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体 (b) 的 TEM 及粒径分布图

Fig. 5 TEM images and agglomerate particle size distributions of ZrO₂/EG:DI (a) and β -ZrO₂/EG:DI nanofluids (b)

图 6 为两种纳米流体的沉降速度随温度的变化情况，椭圆形区域为沉降实验的操作温度 (室温，25℃)。如沉淀图所示，两种纳米流体在制备后 1 d 内均保持稳定。但在静置 2 d 后 ZrO₂/

EG : DI 纳米流体开始沉降，并在第 4 天出现少量沉淀。在此期间， β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体一直保持稳定，并未出现沉淀。通过计算得到，两种纳米颗粒的沉降速度随着温度的升高而加快。在相同的基液中， β -ZrO₂ 纳米颗粒在 20℃ 时沉降速度最小，为 9.46×10^{-19} m/s，比 ZrO₂ 纳米颗粒小 58.79%。由此说明， β -ZrO₂ 纳米颗粒的分散性更好，对应的纳米流体更稳定，与沉降图所得结果一致。结果表明， β -CD 的表面修饰可以增强 ZrO₂ 纳米颗粒的稳定性。

2.3 纳米流体的热物性参数及热经济性分析

改善纳米流体的稳定性是为了获取优异的热物理性质。图 7 为 ZrO₂/EG:DI 和 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体的黏度和导热系数随温度的变化情况。可以看出，两种纳米流体的热物性参数变化规律与基液一致，黏度随温度的升高而减小，导热系数随温度的升高而增大。与同温度下的基液相比，两种纳米流体的黏度相差无几，但 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体的导热系数增幅更大。在 60℃ 时， β -

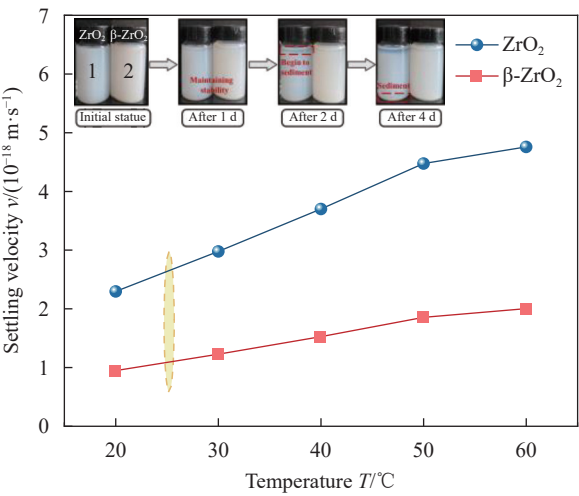


图 6 纳米流体中颗粒沉降速度随温度变化情况

Fig. 6 Variation of particle settling velocity in nanofluids with temperature

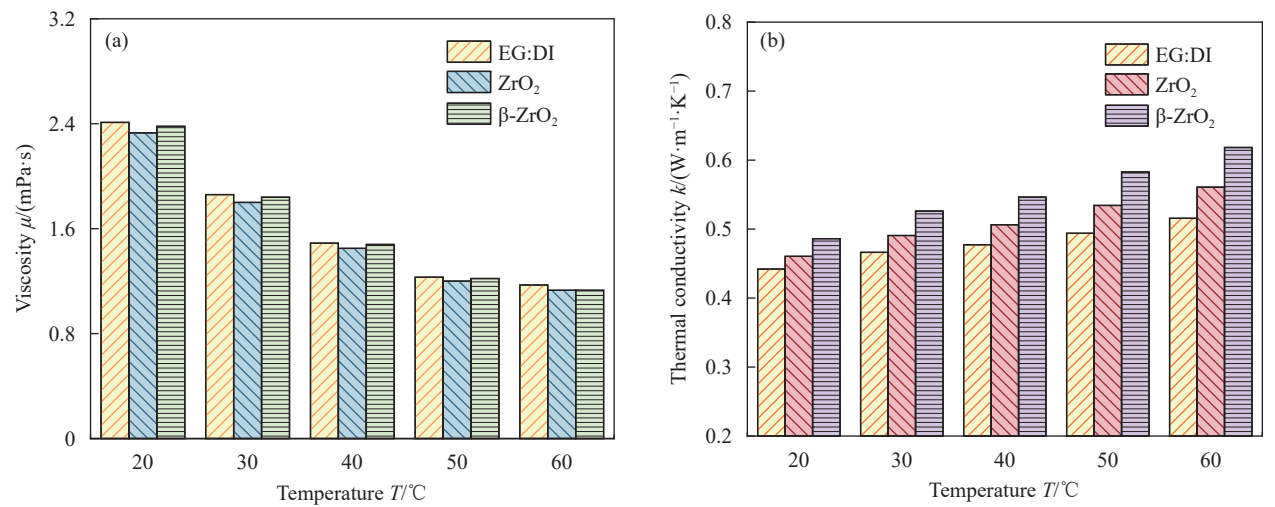


图 7 纳米流体黏度 (a) 和导热系数 (b) 随温度变化情况
Fig. 7 Variation of viscosity (a) and thermal conductivity (b) of nanofluids with temperature

ZrO₂/EG:DI 纳米流体的导热系数达到最大值，为 0.6183 W/(m·K)，比同温度下的基液高 19.91%，而黏度仅相差 3.42%；ZrO₂/EG:DI 纳米流体的黏度与 β -ZrO₂/EG:DI 一致，但其导热系数仅为 0.5608 W/(m·K)，比同温度下的基液高 8.76%。说明 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体具有导热系数大且黏度适中的特点，更适用于实际。

综上所述，已修饰的 β -ZrO₂ 纳米颗粒稳定性与导热系数增强，但增强机制需要进一步分析。图 8 为 β -CD 增强 ZrO₂ 纳米颗粒稳定性及热物性机制图。如图 8(a)、图 8(c) 和图 8(d) 所示，当 β -CD 接枝到 ZrO₂ 纳米颗粒表面， β -ZrO₂ 纳米颗粒在基液中均匀分散，其对应纳米流体稳定性提升。纳米流体的稳定性涉及两种机制，即静电稳定和空间稳定。根据 Derjaguin、Landau、Verwey 和 Overbeek 提出的 DLVO 理论^[24]可知，当颗粒周围的双电层产生的静电力大于范德华力时，纳米颗粒就会均匀地分散在基液中，从而使纳米流体保持良好的稳定性。虽然 DLVO 理论关于静电稳定的看法被广泛用于解释胶体稳定性，但其并没有考虑聚合物层对纳米颗粒的影响^[25]。因此，该理论不适用于改性纳米流体，需要引入空间稳定机制来分析。如图 8(b) 所示，聚合物 β -CD 附着在 ZrO₂ 表面会使 β -ZrO₂ 纳米颗粒之间产生空间位阻。这种阻力增大了纳米颗粒之间的最小距离，降低了范德华力，从而削弱颗粒团聚趋势，促进纳米流体的保持长期稳定性。如图 8(a)、图 8(e) 和图 8(f) 所示，包裹在颗粒表面的聚合物层称为弹性层，足够的弹性层厚度不仅有利于纳米颗粒保

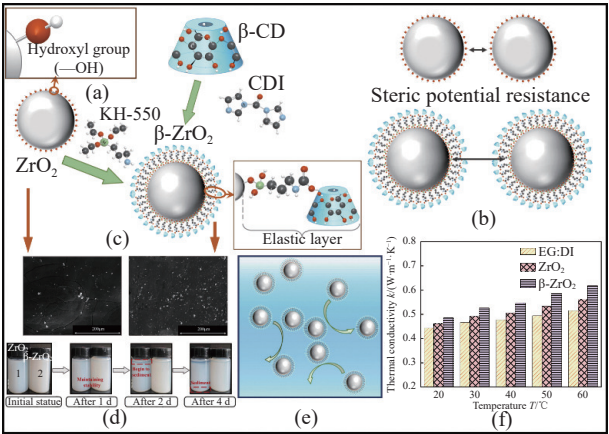


图 8 改性纳米颗粒稳定性及热物性增强机制: (a) 弹性层分子结构; (b) 空间位阻; (c) SEM 图像; (d) 沉降图; (e) 弹性碰撞; (f) 导热系数示意图
Fig. 8 Mechanism of enhanced stability and thermophysical property of modified nanofluids: (a) Molecular structure of the elastic layer; (b) Steric potential resistance; (c) SEM images; (d) Sedimentation diagram; (e) Elastic collision; (f) Diagram of thermal conductivity

持稳定，还能产生弹性碰撞引发微对流，从而提高纳米流体的导热系数达到强化换热的目的。

在实际运用中，需要同时考虑导热系数提高的益处和黏度增大带来的弊端。图 9 为两种纳米流体在层流和湍流区的对流换热性能。如图 9(a) 所示，在 20~60℃ 范围内，ZrO₂/EG:DI 和 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体的 C_k/C_μ 均大于 0.25，且 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体的 C_k/C_μ 明显更大。说明两种纳米流体都适用于层流区对流换热，但 β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体适用性更强。当同时考虑纳米流体的传热性能和经济成本时， β -ZrO₂/EG:DI 纳米流体的

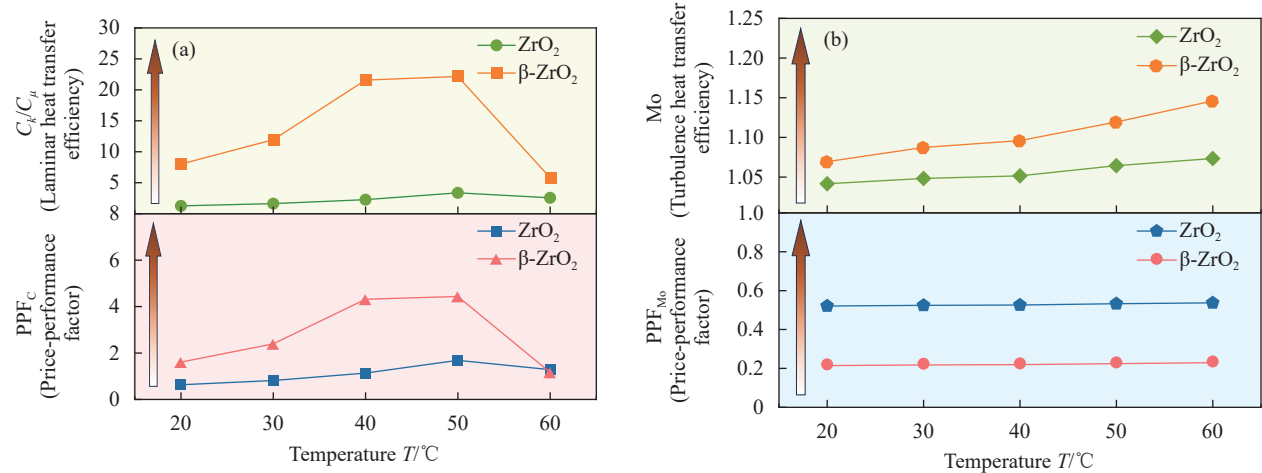


图9 纳米流体在层流区 (a) 和湍流区 (b) 的对流换热性能

Fig. 9 Convective heat transfer performance of nanofluids in laminar flow region (a) and turbulent flow region (b)

PPF_C 在 20~50℃ 温度范围内均大于 $ZrO_2/EG:DI$, 且 50℃ 处达到最大值 4.43。在图 9(b) 中, $ZrO_2/EG:DI$ 和 $\beta-ZrO_2/EG:DI$ 纳米流体在 20~60℃ 范围内的 Mo 均大于 1, 且 $\beta-ZrO_2/EG:DI$ 纳米流体的 Mo 在 60℃ 时达到最大值 1.16, 比同温度下的 $ZrO_2/EG:DI$ 高 6.76%。但 $\beta-ZrO_2$ 纳米颗粒的造价高, 需要从经济性的角度权衡换热性能和成本的利弊。在 60℃ 时, $ZrO_2/EG:DI$ 的 PPF_{Mo} 值达到最大, 为 0.537, 比同温度下的 $\beta-ZrO_2/EG:DI$ 高 57.3%。结果表明, $\beta-ZrO_2/EG:DI$ 纳米流体均适用于层流区和湍流区的对流换热, 但因其造价高, 在湍流区的性价比低于 $ZrO_2/EG:DI$ 纳米流体。

3 结论

研究了采用真空干燥法将 β -环糊精 (β -CD) 接枝到 ZrO_2 纳米颗粒表面, 利用 SEM、FTIR 和 XRD 对修饰后的 ZrO_2 纳米颗粒进行了表征, 并研究它们在纳米流体中的稳定性和传热性能。主要结论如下:

(1) β -CD 修饰可以在不改变 ZrO_2 纳米颗粒晶体结构前提下, 由弹性层产生空间位阻, 削弱颗粒团聚趋势, 增强稳定性。 $\beta-ZrO_2/乙二醇(EG):去离子水(DI)$ 纳米流体在制备 4 d 内仍保持稳定, 沉降速度在同温度下比未修饰的 $ZrO_2/EG:DI$ 纳米流体最多降低 58.79%;

(2) $\beta-ZrO_2$ 纳米颗粒表面包裹了由聚合物形成的弹性层, 进一步产生弹性碰撞引起微对流达到强化换热的效果。因此, 在 60℃ 时, $\beta-ZrO_2/EG:DI$ 纳米流体的导热系数达到最大值, 为 0.6183 W/(m·K), 比同温度下的基液高 19.91%。在热经济性分析中,

$\beta-ZrO_2/EG:DI$ 纳米流体在层流区的性价比因子 (PPF_C) 在 50℃ 处达到最大值 4.43, 表明层流区内最适用于实际工业生产的纳米流体为 $\beta-ZrO_2/EG:DI$ 纳米流体。

参考文献:

[1] 张涛, 周园园, 贾楠楠. 钢铁行业余热资源分布与特点 [J]. 冶金动力, 2023(5): 108-113.
ZHANG Tao, ZHOU Yuanyuan, JIA Nannan. Distribution and characteristics of waste heat resources in iron and steel industry [J]. Metallurgical Power, 2023(5): 108-113(in Chinese).

[2] ONYIRIUKA E. Modelling the thermal conductivity of nanofluids using a novel model of models approach [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2023, 148(23): 13569-13585.

[3] CHEN W, ZHAI Y, BAI Y, et al. Heat transfer mechanism for abnormal enhancement of thermal conductivity in a nanofluidic system by molecular dynamics [J]. Powder Technology, 2024, 433: 119132.

[4] GARCIA-RINCÓN M A, FLORES-PRIETO J J. Nanofluids stability in flat-plate solar collectors: A review [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2024, 271: 112832.

[5] LI Y, ZHAI Y, CHEN W, et al. Microscopic mechanisms of particle agglomeration to enhance transport properties of nanofluids [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 383: 122008.

[6] GUO W, ZHAI Y, HUANG X, et al. Optimizing stability and enhancing flow boiling heat transfer performance of $Al_2O_3-TiO_2$ /water hybrid nanofluids [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2024, 155: 111177.

[7] 熊亚选, 宋超宇, 药晨华, 等. 纳米流体稳定性研究综述 [J]. 华电技术, 2021, 43(7): 68-74.

- XIONG Yaxuan, SONG Chaoyu, YAO Chenhua, et al. Review on the stability of nanofluids[J]. *Huadian Technology*, 2021, 43(7): 68-74(in Chinese).
- [8] KAGGWA A, ATKINS M, TARIGHALESAMI A, et al. Thermal performance of selected nanofluids with surfactants[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2023, 44(11): 160.
- [9] CHAKRABORTY S, SARKAR I, BEHERA D K, et al. Experimental investigation on the effect of dispersant addition on thermal and rheological characteristics of TiO_2 nanofluid[J]. *Powder Technology*, 2017, 307: 10-24.
- [10] BAEK S, SHIN D, KIM G, et al. Influence of amphoteric and anionic surfactants on stability, surface tension, and thermal conductivity of Al_2O_3 /water nanofluids[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2021, 25: 100995.
- [11] SEN S, GOVINDARAJAN V, PELLICCIONE C J, et al. Surface modification approach to TiO_2 nanofluids with high particle concentration, low viscosity, and electrochemical activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(37): 20538-20547.
- [12] OLIVEIRA L R, SILVA A C A, DANTAS N O, et al. Thermophysical properties of TiO_2 -PVA/water nanofluids[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 115: 795-808.
- [13] WANG H, ZOU C. β -cyclodextrin modified TiO_2 nanofluids to improve the stability and thermal conductivity of oil-based drilling fluids[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2023, 661: 130957.
- [14] HÄDARUGÄ N G, BANDUR G N, DAVID I, et al. A review on thermal analyses of cyclodextrins and cyclodextrin complexes[J]. *Environmental chemistry letters*, 2019, 17(1): 349-373.
- [15] WANG Y, ZOU C, LI W, et al. Improving stability and thermal properties of TiO_2 nanofluids by supramolecular modification: High energy efficiency heat transfer medium for data center cooling system[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 156: 119735.
- [16] KAMALGHARIBI M, HORMOZI F, ZAMZAMIAN S, et al. Experimental studies on the stability of CuO nanoparticles dispersed in different base fluids: Influence of stirring, sonication and surface-active agents[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2016, 52(1): 55-62.
- [17] HARRISON R G, TODD P W, RUDGE S R, et al. *Bioseparations science and engineering*[M]. Oxford: Oxford University Press, 2015: 185.
- [18] ZHAI Y, XIA G, LIU X, et al. Heat transfer enhancement of Al_2O_3 - H_2O nanofluids flowing through a micro heat sink with complex structure[J]. *International Communication in Heat and Mass Transfer*, 2015, 66: 158-166.
- [19] ESFE M H, ROSTAMIAN H, SARLAK M R. A novel study on rheological behavior of ZnO -MWCNT/10w40 nanofluid for automotive engines[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 254: 406-413.
- [20] 杨世铭, 陶文铨. 传热学 [M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 563.
- YANG Shiming, TAO Wenquan. Heat transfer [M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 563(in Chinese).
- [21] 马明琰. 混合纳米流体热物性及对流换热特性实验研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- MA Mingyan. Experimental study on thermophysical properties and convective heat transfer characteristics of hybrid nanofluids [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021(in Chinese).
- [22] HALEFADL S, MARÉ T, ESTELLÉ P. Efficiency of carbon nanotubes water based nanofluids as coolants[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2014, 53: 104-110.
- [23] SINGH S K, SARKAR J. Energy, exergy and economic assessments of shell and tube condenser using hybrid nanofluid as coolant[J]. *International Communication in Heat and Mass Transfer*, 2018, 98: 41-48.
- [24] PENG B, LIAO P, JIANG Y. Meta-analysis to revisit the property-aggregation relationships of carbon nanomaterials: Experimental observations versus predictions of the DLVO theory[J]. *Langmuir*, 2024, 40(13): 7127-7138.
- [25] DERJAGUIN B, LANDAU L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes[J]. *Progress in Surface Science*, 1993, 43: 30-59.