

纳米流体研究的新动向*

马坤全 刘静[†]

(中国科学院理化技术研究所 北京 100080)

摘要 纳米流体近年来成为多个领域内的研究热点,特别是在流体物性测试、机理分析及新的应用上均取得长足进展.文章以该方向上最新完成的几类富有启发性的工作,如纳米流体热管、基于纳米液滴的纳米流体、纳米金属流体及借助于纳米颗粒控制纳米流体流动等进展予以剖析,归纳出了其中有待解决的一些重要科学问题,并指出一些可能的新应用.

关键词 芯片冷却 纳米流体 纳米金属流体 纳米流体热管 纳米液滴 强化换热 流体控制

New frontiers in nanofluid

MA Kun-Quan LIU Jing[†]

(*Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract In recent years, research on nanofluids has become a hot topic in multi-disciplinary areas with especially major progresses made in the measurement of fluid properties, interpretation of flow and heat transfer mechanisms and innovative applications of the nanofluid. In this article, several latest enlightening works such as heat pipe using nanofluid as working medium, nano-droplet particles based nano fluid, nano-liquid metal fluid and nanofluid control by way of photothermal nanoparticles were comprehensively reviewed. Important scientific issues raised were summarized and some novel possible applications were pointed out.

Keywords chip cooling, nanofluid, nano liquid metal fluid, nanofluid heat pipe, nano-liquid droplet, heat transfer enhancement, fluidics control

1 引言

近年来,人们注意到将直径在1—100 nm尺度的颗粒悬置于一些传热流体如水、乙二醇或机油中时,其传热会得到增强,这是因为大多数固体材料的热导率均大于液体,因而由颗粒、流体组成的混合物热导率将高于液体本身的热导率,这成为配制新型的具有高热导性的工业流体的方法之一,由此制成的流体即称为纳米流体.纳米流体这一概念最由美国 Argonne 国家实验室的 Choi 所提出^[1],之后,随着纳米技术日益深入人心,相关研究逐渐成为一个热点,并在许多工业领域中得到拓展,比如,含有表面活性剂的纳米流体可用来增加石油开采量,改良油污后的土壤等^[2];纳米流体由于易于浸入固

体表面,还常被用于对材料进行优化和改良.此外,纳米流体的有效导热系数高于相应纯流体,这使其传热性明显增强^[3],因而多用于芯片散热的液冷系统中.通常,悬浮在流体中的纳米颗粒会受到诸如流动阻力、布朗运动、粒子间扩散及重力等内外因素的影响,其运动规律极其复杂.目前许多研究集中在对纳米流体导热系数的测量和预示上,此方面的困难在于测量时需避免流体内部因存在温差而引起的对流,热线法因能在短时间内完成测定(一般小于10 s),因而可显著减小误差,是目前测试精度最高的方法之一,误差在3%以内.与此同时,研究人员发展

* 国家自然科学基金(批准号 50575219, 50576103)资助项目
2006-12-13 收到初稿 2007-02-06 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: jliu@cl.cryo.ac.cn

了许多预测纳米流体有效导热系数的模型. 在纳米流体热物理机制研究方面, 研究人员在诸如纳米流体的自然对流和强制对流, 纳米流体沸腾换热等方面也都取得了进展, 而模拟方法则包括分子动力学, 蒙特卡罗方法, 格子玻尔兹曼流动与传热分析方法等. 总体而言, 前期开展的纳米流体研究, 主要集中在 (1) 纳米流体的强化传热机理解释, 有效导热系数的实验测定及理论刻画 (2) 纳米流体的制备及表面处理技术 (3) 纳米流体特性研究及其应用; (4) 纳米流体生物医学应用^[4] (5) 纳米流体应用的安全性或毒性问题等方面. 本文仅讨论纳米流体研究中几类富有启发性的新进展和新动向, 至于更广泛的评述传统纳米流体研究的内容, 读者可参阅文献 [5—7].

2 基于纳米流体的热管

众所周知, 热管是一种性能优良的传热元件, 由众多研究和实验可知, 在流体中加入纳米颗粒会提高流体有效导热系数, 那么在传统热管中添加纳米颗粒其性能又会怎样呢? 此方面, Tsai 等^[8] 使用金纳米流体与去离子水充填于长度为 170 mm、外管径 6 mm 的铜热管来进行实验, 结果显示, 以去离子水为工质的热阻值为 $0.27^{\circ}\text{C}/\text{W}$, 而由金纳米流体填充的热管热阻值仅为 $0.17^{\circ}\text{C}/\text{W}$, 降低约 37%; Kang 等^[9] 以银纳米流体为工作流体, 将它填充于宽 $211\mu\text{m} \times$ 深 $217\mu\text{m}$ 的沟槽式圆形热管中, 颗粒直径分别为 10nm, 35nm, 其浓度为 $1\text{mg}/\text{L}$ 到 $100\text{mg}/\text{L}$, 在相同充填率下, 试验发现, 在加热功率为 30—60W 时, 其平均热阻比充填纯水减少 30%—80%, 而且, 热阻随着银纳米流体颗粒直径和浓度的增加而降低.

最近, 美国密苏里大学热管研究中心的 Ma 等^[10] 将体积份额为 1% 的金刚石纳米颗粒加入到如图 1 所示的振荡热管 (pulsating heat pipe) 中, 实验发现, 纳米流体热导率从 $0.5813\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 上升到 $1.0032\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 以这种纳米流体作为工质的振荡热管, 体现出了可观的传热性能改进, 在输入量为 80W 的功率下, 该热管蒸发段和冷凝段的温差从 40.9°C 降至 24.3°C . 此外, 黄素逸等^[11] 在热管 (以水为工质) 中加入 ZnO, SiO₂, Al₂O₃ 和 TiO₂ 纳米颗粒, 实验发现, 在相同条件下, 添加纳米颗粒的热管比普通热管启动速度快, 管壁温度低, 换热性能好, 热管的性能还与所加纳米颗粒的量有关, 所加入纳米颗粒的尺寸越小, 热

管的换热性能越好, 这与 Kang 等用银纳米流体作为填充工质所得的结果有所不同.

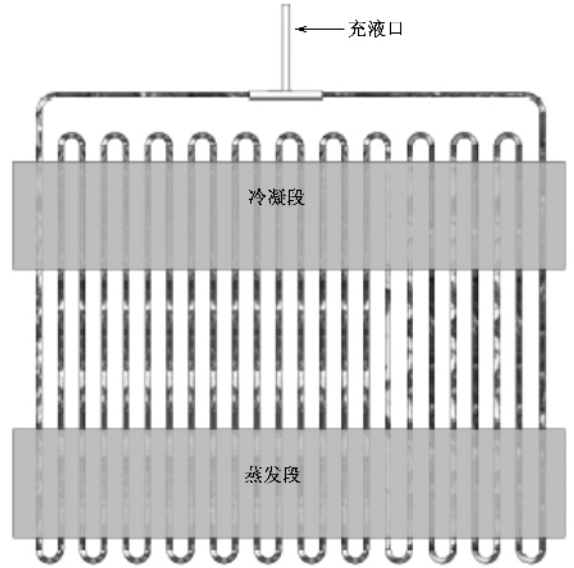


图 1 加入金刚石纳米颗粒的振荡热管

在热管中添加纳米颗粒, 除了可增加液体工质的有效导热系数外, 颗粒与颗粒, 颗粒与液体, 颗粒与壁面间的相互作用及碰撞, 也增大了流动扰动强度, 强化了纳米流体内部的能量传递过程, 使得传热能力得以提升, 这一特点在热管蒸发部分表现得尤为明显. 可以预计, 对平板类热管 (flat heat pipe 或 heat pipe spreader) 蒸发段和冷凝段变为两个平面后, 由于两平面之间距离很小, 纳米流体中的纳米颗粒将显著增强换热面之间的传热系数, 从而提升平板热管的均温性和传热性能.

上述研究显示, 将纳米流体引入到热管之中, 可显著改善热管的传热性能. 此类技术预计会在航空航天、电子设备冷却及化工等领域得到应用.

3 添加纳米液滴的新型纳米流体

纳米液滴是一种尺寸在 10—100nm 并包含了大约 10^4 — 10^7 个液体分子的介观液滴. 这种液滴的特性既不同于微观液体分子团簇, 又不同于宏观尺度的液体. 将纳米液滴引入纳米流体也引起了研究人员的兴趣, 在这种纳米流体中, 纳米颗粒以液滴形式存在. 其中两种液体互不相容, 由于没有固体纳米颗粒, 二者可长时间处于稳定状态, 亦因此可将较大体积份额的纳米液滴加入到基液中. 这些特性有望使纳米流体在传热介质热物性的提升方面得到加强. 类似地, 可以设想, 采用液态纳米金属颗粒替换

上述纳米液体中的纳米液滴,比如将液态镓等低熔点金属或其合金形成的纳米液滴加入到流体中,还可实现比添加普通液滴更大的有效导热系数增加.纳米液滴尺寸减小时,重力的影响可忽略不计,当液滴尺寸达到纳米量级时,粘滞力和毛细力使纳米液滴始终保持球形.这一特点不同于普通纳米颗粒那样具备各种各样的形状.此外,表面及其附近液体分子密度的减小,也可能引起纳米液滴的光、电、磁和热力学等特性的改变.显然,纳米液滴流体界面间的相互作用研究提出了饶有兴味的问题.

纳米液滴的各种特殊性质无疑会促成其在大量工业材料上的运用.比如,对固体材料,将纳米液滴掺入其中必然改变固体材料原有的性质,使之产生新的性质和功能;对液体,纳米液滴可有助于改善液体的流动性能及传热性能;对气体,纳米液滴可能会在工业混合工质的制造方面有重要用途,预计有助于提升原有工质的性能系数(COP).此外,纳米液滴可用作微型反应器来促进对化学反应微观机理的研究,对反应过程中物质的能量和结构变化的深入揭示,可更好地控制宏观化学反应的过程及影响因素;而对纳米液滴界面上物质和能量交换机理的研究,还有助于揭示生物体细胞的结构和功能,这在探索生命起源过程中的化学反应和作用方面有重要意义.通过研究纳米液滴对生物分子的作用,可促进对生物过程化学反应规律的认识.

Yang 等^[12]考察了纳米水滴在 FC-72 中增强传热的问题,其中液滴直径约 9.8nm,体积分数为 12%,测得的有效热导率增加了 52%.由于 FC-72 常用于浸入式芯片散热的工质,添加纳米液滴到这种介质中可望提高芯片的冷却效果. Bernath 等^[13]研究了 0.25mol/L 的氯化镍水溶液加入 250 倍的轻质矿物油(含有重量比为 7.5% 的 Span80 和 2.5% 的 Tween80)后所形成的纳米液滴体系的传输性质.图 2(a)反映的是纳米流体中的纳米液滴,其尺寸和布朗扩散率可采用动态光散射法测定;图 2(b)中的 A 瓶含有纳米液滴乳液^[12],当光通过时,会产生光的散射,即丁达尔现象.结合理论分析可进一步对纳米液滴进行量化.当然,纳米液滴在纳米流体中的研究如纳米液滴的蒸发和干涸^[14,15],纳米液滴的控制^[16]等也引起了研究人员的兴趣,此处不赘.

4 纳米金属流体

传统纳米流体以水、乙二醇等作为基液(base

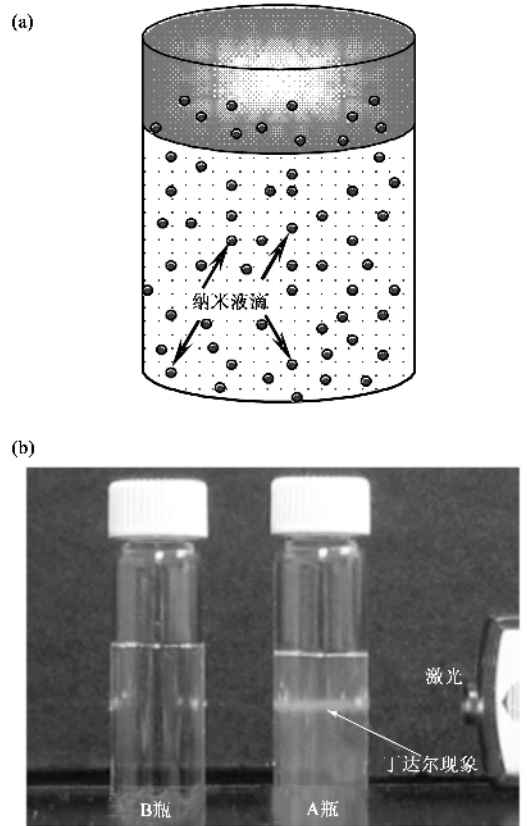


图 2 纳米流体中的纳米液滴

fluid),加入纳米颗粒可以增大其有效导热系数至 40%—150%^[17,18],这在一定程度上可以强化换热.但众所周知,水、乙二醇等基液的导热系数本身很低,即使有所强化,其效果也是有限的,特别是纳米颗粒在传统的基液中易于发生沉降,这一缺点限制了纳米流体中所添加纳米颗粒的份额.根据一些已有的计算纳米流体有效导热系数模型知道,有效导热系数与纳米颗粒的份额存在紧密联系,一般说来,对相同的基液和相同的纳米颗粒,体积份额越大,有效导热系数越高,但在传统纳米流体中,增加纳米颗粒份额极易导致微细通道中发生沉降、堵塞等问题.

于是,两个基本问题自然就被提出:一是如何提高基液的导热系数,二是如何增加纳米颗粒在基液中的份额?

考虑到金属具有很高的导热系数,在芯片散热方面,刘静和周一欣^[19]首次提出以液态金属或低熔点合金作为传热介质来冷却计算机芯片.此后,国外研究者也启动相同研究,有关进展立即引起学术界和产业界的广泛关注^[20—23].近期,马坤全和刘静^[24]提出采用液态金属或低熔点合金作为基液,添加纳

米颗粒形成纳米金属流体,从而指出了研制导热性最强的终极冷却剂的技术途径.图3显示的是碳纳米管加入到液态金属镓中的情况,这种流体中纳米颗粒的添加体积份额显著高于传统纳米流体.

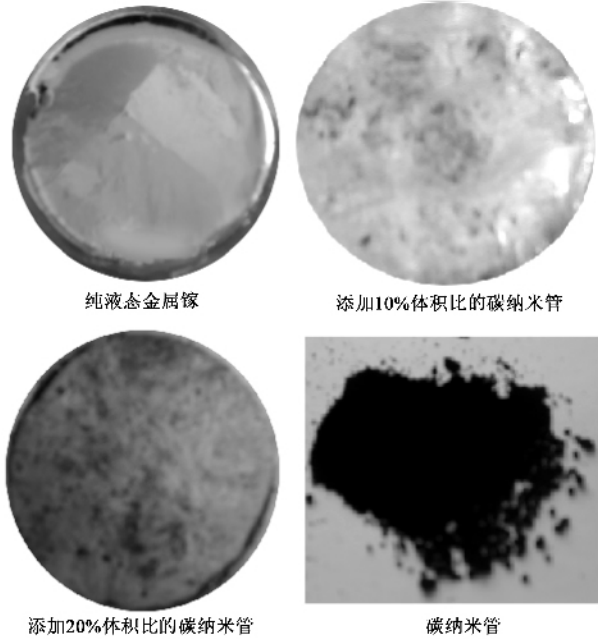


图3 不同份额碳纳米管加入液态金属镓中的情形

纳米金属流体由于采用了导热系数远高于传统流体的金属流体作为基液,且由于液体金属密度较大,允许添加较大份额的纳米颗粒,因而可显著提升纳米流体的有效导热系数,其增长幅度明显高于传统纳米流体,绝对值可提高近2个数量级以上.图4反映了将碳纳米管及三种典型的高导热性金属纳米颗粒(金、银、铜)添加到液态金属镓后,所形成的纳米金属流体有效导热系数的增加情况.特别是由于采用液态金属或低熔点合金作为基液,其表面张力大,可以减小纳米颗粒的沉降,从而也就降低了微细通道中纳米流体发生堵塞的可能性.纳米金属流体概念的提出,拓展了传统纳米流体的研究范畴,也为发展高性能芯片冷却技术开辟了一条新的途径.除了作为对流冷却介质外,这种材料还可方便地充当用以降低界面热阻的高导热材料.

值得指出的是,可供选择的低熔点金属或其合金的种类实际上很多,作者实验室及国外研究者前期均主要以镓及其合金为工质,以考察其对芯片的冷却效果^[25,26].在自然界中,镓是一种柔软无毒的银白色金属,它在大气环境下的熔点很低,仅为29.77°C,其合金熔点可以很低,例如,镓基合金GaIn₂₅Sn₁₃Zn₁的熔点为3°C,GaIn₂₅Sn₁₃的熔点为

5°C^[19].而且这些合金均存在一定的过冷度,甚至在零下数十度也可能以液态形式存在.这些合金可作为纳米金属流体的基液,以确保纳米金属流体成为优良的传热介质.特殊情况下,特殊金属如汞的熔点为-39°C,是冰点条件唯一长时间保持液态的纯金属,但液态金属汞蒸汽压较高,容易挥发,因而对人体有害,这一问题限制了其推广应用;不过,以往的实验和应用证明,这种金属在形成合金(汞齐)后毒性大大降低,过去常作为补牙镶牙材料.考虑到在一些特殊的液冷散热场合,传热介质处于封闭空间,采用汞或其合金作为金属纳米流体的基液,也可在显著提升换热性能的同时而不会对人体或环境造成危害.

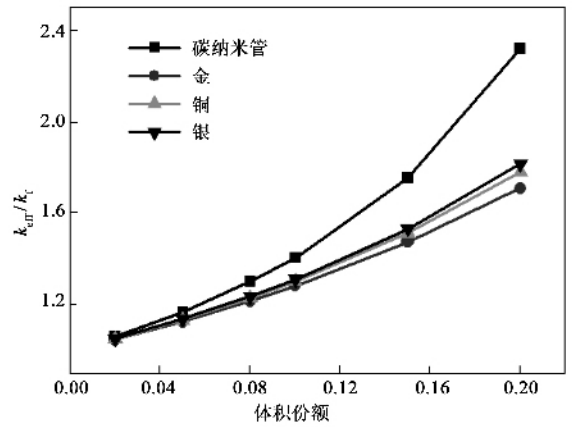


图4 以液态金属镓为基液的纳米金属流体的有效导热系数 (k_{eff} 为有效导热系数, k_f 为基液导热系数,横坐标为纳米颗粒的体积份额)

围绕纳米金属流体,今后应集中在工质材料及纳米金属流动、传热及驱动方式、封装等的研究上.此方面,可进一步筛选出更多符合散热工况要求的低熔点金属合金工质,测量出不同液体金属流体在不同温度、不同微流体通道结构中的粘度、热导率、比热及潜热等热物性.针对这些崭新的纳米金属流体,可建立一系列相应的流动和能量守恒方程.由于纳米金属流体与传统意义上的纳米流体,以及与液态纯金属或其合金在结构、性能上都有所不同,因此可望获得一系列崭新的基础性认识.结合理论和实验工作,可望揭示纳米金属流体强化换热规律,并据此设计、优化出系列更先进的冷却系统.围绕实际应用的需求,通过对一些强化换热结构内的纳米金属流体的流动和传热规律进行测试,可以总结出具有重要实用价值的热工学关系式.由于以往很少有针对性对此类低熔点金属及合金流体、纳米金属流体传热特性的试验研究,因此,这部分研究可望获得若干重

要的基础与应用成果.

5 基于纳米颗粒控制纳米流体

在生物化学分析系统和化学“芯片实验室”中,微流体研究一直是人们十分感兴趣的课题,而其中的流体控制是一个关键环节.在传统方法中,控制微型管道中的液体流动需要复杂的泵、阀门或电极模式.在近期出版的一期 *Nature Materials* 上, Liu 等^[27]提出了一种采用激光加热金属纳米颗粒,从而控制纳米流体运动的简单而灵活的方法.在可控的速度和指定方向下,实现驱动和引导微流体通道中的生物分子以及活细胞的运动.其方法所遵循的步骤为(1)用低能激光加热纳米颗粒,使周围流体蒸发(2)蒸汽在位于流体前端的气-液界面间迅速凝结成液滴(3)液滴在前端与原来的流体结合在一起,而前端纳米流体不停蒸发,从而驱动纳米流体流动.相应过程如图5所示.研究表明,这种技术采用纳米颗粒控制纳米流体的流动,可使流体具有自我控制和远程控制功能,而管道中无须引入阀门和机械泵等器件,且操作十分简单,预计在生物化学分析中的大型集成微流体线路、化学“芯片实验室”得到应用,比如用于活细胞的传输,或者混合两种液体等.

6 结束语

纳米流体概念的提出,促成了许多新材料的发展及其在多个应用层面上的推进.当前,纳米流体的内涵已超越了传统的观念.比如,作为纳米流体的基本组成之一,溶剂(基液)本身既可以由水、酒精以及更多有机液体充当,也可以由气体形成,甚至采用金属流体、离子液体乃至多相流体等,而用以强化换热的纳米颗粒则既可以是传统的高导热性金属颗粒,也可采用呈液体状态下的纳米液滴甚至是纳米尺度下的气泡等.不难理解,任何新技术的诞生都有其明确的应用背景.纳米流体技术的建立,促成了对生物化学分析系统和化学“芯片实验室”的研究,亦推进了各类先进散热方法从原理、材料到结构上的突破.随着高端芯片的推出,采用液冷替代已趋于极限的气冷方式将不可避免,而基于各类纳米流体研制新型传热介质正成为一种趋势.不难看出,纳米传热流体的引入,将有力地推动超高功率密度散热技术的进步.随着人们对纳米流体传热和流动机制的

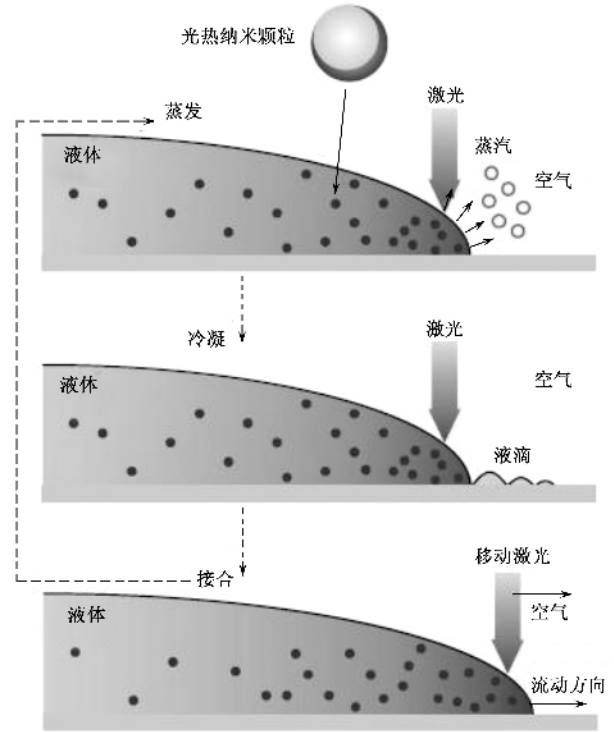


图5 基于纳米颗粒光热效应驱动纳米流体运动的过程

认识深化,以及新工质的发现,新结构和新工艺的开发,将促成更多先进技术的发展.与此同时,纳米流体作为一种跨学科的研究对象,其内涵必将继续得到丰富.这些在技术实践环节中提出的大量课题和挑战,又会促成相关基础科学的进步.

致谢 文中介绍的纳米气体概念为周远院士提出,作者感谢由此获得的启发.

参考文献

- [1] Choi S U S. In: Springer D A, Wang H P (eds.). *Developments and Applications of Non-Newtonian Fluids*. New York: ASME, 1995. FED-Vol. 231/MD-Vol. 66, 6
- [2] Wasan D T, Nikolov A D. *Nature*, 2003, 423: 156
- [3] 刘静. 微米纳米尺度传热学. 北京: 科学出版社, 2001. 188 [Liu J. *Micro/Nano-scale Heat Transfer*. Beijing: Science Press, 2001. 188 (in Chinese)]
- [4] Lai S K, O'Hanlon D E, Harrold S et al. *Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, 104: 1482
- [5] Vadasz P. 13th Inter. Heat Transfer Conf. Sydney, Australia, 13-18 August, 2006
- [6] Koblinski P, Eastman J A, Cahill D G. *Materials Today*, 2005, 8: 36
- [7] Eastman J A, Phillpot S R, Choi S U S et al. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2004, 34: 219
- [8] Tsai C Y, Chien H T, Ding P P et al. *Mater. Lett.*, 2004, 58: 1461

- [9] Kang S , Wei Q , Gai S H *et al.* Journal of Dongguan University of Technology , 2006 , 13 : 5
- [10] Ma H B , Wilson C , Borgmeyer B *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2006 , 88 : 143116
- [11] 黄素逸 , 李中洲 , 黄锷剑等. 华中科技大学学报(自然科学版) , 2006 , 34 : 105 [Huang S Y , Li Z Z , Huang K J *et al.* Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition) 2006 34 105 (in Chinese)]
- [12] Yang B , Han Z H. Appl. Phys. Lett. , 2006 , 88 : 261914
- [13] Bernath K , Magdassi S , Tawfik D S. J. Mol. Biol. , 2005 , 345 : 1015
- [14] Chon C H , Paik S W , Tipton J B *et al.* ASME J Heat Trans. , 2006 , 128 : 735
- [15] Walther J H , Koumoutsakos P. ASME J Heat Trans. , 2001 , 123 : 741
- [16] Joanicot M , Ajdari A. Science , 2005 , 309 : 887
- [17] Eastman J A , Choi S U S , Li S *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 78 : 718
- [18] Choi S U S , Zhang Z G. , Yu W *et al.* Appl. Phys Lett. , 2001 , 79 : 2252
- [19] 刘静 , 周一欣. 中国发明专利 02131419.5 , 2002.
- [20] http://www.chinamaterials.net/News_Print.asp?NewsID=673
- [21] <http://info.ec.hc360.com/HTML/001/66290-2.htm>
- [22] Burns S. Metal - cooled computing. Technology Review , June 22 , 2005
- [23] Knight W. Hot chips chilled with liquid metal. New Scientist , Nov. 21 , 2005
- [24] Ma K Q , Liu J. Physics Letters A , 2007 , 361 : 252
- [25] Liu J. Proc. of Inter. Conf. on Micro Energy Systems. Sanya , China , Sep. 11 - 14 , 2005. 89—97
- [26] Miner A , Ghoshal U. Appl. Phys. Lett. , 2004 , 85 : 506
- [27] Liu G L , Kim J , Lu Y *et al.* Nature Materials , 2006 , 5 : 27

· 物理新闻和动态 ·

“ 麦克斯韦妖 ” 的新进展

在 140 年以前 J. C. 麦克斯韦曾提出过一个有名的假想实验 称为“ 麦克斯韦妖 ”. 当时他的设想是在两个隔离的、绝热的容器内充满了空气 , 在两容器(记为甲、乙) 的中间设置一个活门 , 有一个“ 妖 ” 看管 , 它只让甲室的快分子进入乙室 , 而让乙室的慢分子进入甲室 , 这样在“ 妖 ” 的管理下 , 两室的温差会逐渐加大 , 从而使整个系统远离热力学平衡态. 由于这个“ 妖 ” 不消耗能量 , 所以这个设想是违反热力学第二定律的.

但在自然界中 , 许多的生物过程都可利用生物分子的某些功能趋动化学系统向远离热力学平衡态方向移动. 因此科学家们热切地希望能在纳米领域创造出这种生物分子的功能. 最近爱丁堡大学的 D. A. Leigh 教授和他的同事们利用一种纳米大小的有机功能大分子称为 轮烷 (rotaxane) 分子实现了这个设想. Rotaxane 分子其形状类似于一个哑铃式的生物分子 , 它的组成部分是在其分子轴上安置有一个可滑动的圆环. 圆环的滑动可被轴上的间隔所阻挡. 将光照射到 rotaxane 分子的圆环上时 , 它就会吸收光子并改变 rotaxane 分子的状态而使圆环滑动到另一种偏离平衡的状态. 到达新状态后 , 圆环就不能再吸收能量传输给 rotaxane 分子 , 这是一个单向的输运过程. 所以这种有机功能分子的状态分布会逐渐远离热力学平衡态 , 同时并不需要改变大分子环上其他的约束态. 所以这类有选择性的输运过程类似于麦克斯韦妖的作用 , 但由于它在过程中需要吸收光子 , 因此这个过程并不违反热力学第二定律.

爱丁堡大学的研究组把他们的这个实验命名为“ 信息棘轮 (information ratchet) ”. 他们认为利用“ 信息棘轮 (information ratchet) ” 可以起到功能大分子的作用 , 例如可以让圆环吸收离子 , 从而可以提高离子浓度的梯度而使它更偏离平衡态.

(云中客 摘自 Nature , 2007 445 523)