

# 化学处理法制备碳包铜导热纳米流体及其性能表征

Preparation and Characterization of Carbon-encapsulated Copper-water Nanofluid by Chemical Treatment Method

庞晋山<sup>1</sup>, 张海燕<sup>2</sup>, 吴其光<sup>2</sup>, 林 锦<sup>2</sup>, 徐卓文<sup>2</sup>, 涂文英<sup>2</sup>

(1 新会出入境检验检疫局, 广东 江门 529100;

2 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

PANG Jinshan<sup>1</sup>, ZHANG Haiyan<sup>2</sup>, WU Qiguang<sup>2</sup>,

LIN Jin<sup>2</sup>, XU Zhuowen<sup>2</sup>, TU Wenyi<sup>2</sup>

(1 Xinhui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jiangmen 529100,

Guangdong, China; 2 School of Materials and Energy, Guangdong

University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**摘要:** 氩电弧等离子体法制备碳包铜纳米粒子, 采用双氧水化学处理和添加十二烷基苯磺酸钠两种方法制备碳包铜-水纳米流体, 探讨了不同分散方法对碳包铜纳米流体导热性能的影响。结果表明, 双氧水化学处理碳包铜纳米粒子制备水介质分散体系具有比添加分散剂制备分散体系更高的导热性能。采用化学处理法, 添加质量分数为 2.0% 的碳包铜-水纳米流体导热率可提高 60%。

**关键词:** 碳包铜纳米粒子; 纳米流体; 导热性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)03-0028-04

**Abstract:** Carbon-encapsulated copper nanoparticles were synthesized by carbon arc discharge technology, carbon-encapsulated copper-water nanofluid was prepared by two different method, chemical treatment with  $H_2O_2$  and adding SDBS dispersant respectively. The effect of dispersion method on thermal transport of nanofluid was studied. The test indicated that the nanofluid prepared by chemical treatment to carbon-encapsulated copper nanoparticle had higher thermal conductivity than that prepared by adding SDBS dispersant. There was a 60% enhancement in thermal conductivity with 2.0% (mass fraction) carbon-encapsulated copper loading using chemical treatment preparation method.

**Key words:** carbon-encapsulated copper nanoparticle; nanofluid; thermal conductivity

自 20 世纪 90 年代以来, 研究人员开始将纳米材料技术应用于强化传热领域, 研究基于纳米流体的高效传热冷却技术。研究的基本方法为在液体介质中填加纳米粒子, 通过特定的分散方法获得相对稳定的纳米流体, 进而研究制备纳米流体的导热性能及其他物理性能。研究内容大多集中在纳米粒子的选择、纳米粒子在液相中的分散条件以及导热机理和导热模型的建立等领域<sup>[1-7]</sup>。纳米流体是含有固体粒子的多相体系, 存在界面能作用, 属于热力学不稳定体系。纳米粒子的行为及运动主要取决于作用在纳米粒了上的表面力, 如范德华引力和双电层斥力以及空间位阻作用力, 这些作用力的相对大小决定了纳米粒子的分散与团聚, 影响纳米流体的悬浮稳定性。为获得稳定的悬浮

液, 研究人员往往在体系中加入分散剂或表面活性剂以增强纳米粒子的表面斥力, 常用的分散剂有十二烷基苯磺酸钠(SDBS)<sup>[8,9]</sup>、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)<sup>[9-11]</sup>、阿拉伯树胶(GA)<sup>[12]</sup>等。添加一定量的分散剂可获得稳定的纳米流体分散体系, 但是到目前为止, 几乎所有的研究都没有考虑分散剂对纳米流体导热性能的影响, 事实上, 分散剂的大分子与纳米颗粒之间以共价键结合, 空间位阻作用能在提高体系分散稳定性的同时阻碍了热量在纳米颗粒以及纳米颗粒与液体分子之间的传递, 从而可能造成纳米流体导热性能的下降。

本研究选用自制碳包铜制备碳包铜-水纳米流体, 分别采用填加分散剂和纳米颗粒化学处理法制备水介

质纳米悬浮液, 并比较两种分散方法所获得纳米流体的导热性能。结果表明, 采用化学处理法制备的碳包铜-水纳米悬浮液具有比添加分散剂制备的悬浮液更高的导热性能。研究结果为制备稳定水介质导热纳米悬浮液提供新的方法, 并对制备新型高导热纳米流体具有较强的指导意义。

1 实验

1.1 原料与仪器

1.1.1 原料

碳包铜纳米粒子是采用氩电弧等离子体法制备, 其 TEM 观察结果见图 1。

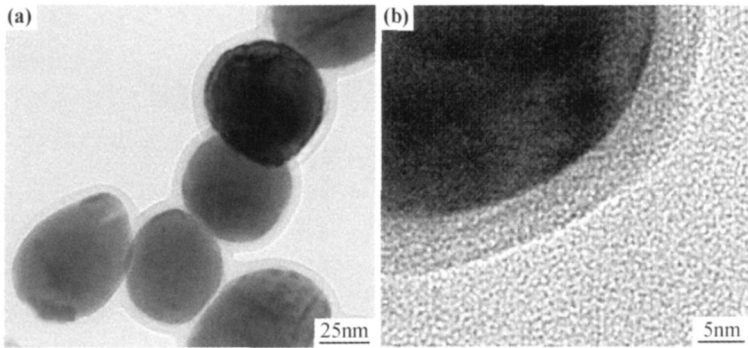


图 1 碳包铜纳米粒子 TEM 照片 (a) TEM 照片; (b) 高分辨照片  
Fig. 1 TEM micrograph of carbon coated copper nanoparticles  
(a) TEM micrograph; (b) HRTEM micrograph

碳包铜纳米粒子为近似球状, 平均粒径约为 30nm, 碳包层厚度约为 5nm, 纳米碳包铜的 XRD 测试表明, 粒子内核为晶体结构为密排六方的铜晶体, 被类石墨结构的非晶碳层包裹, 粒子中没有发现铜的碳化物和氧化物, XRD 衍射图如图 2 所示。

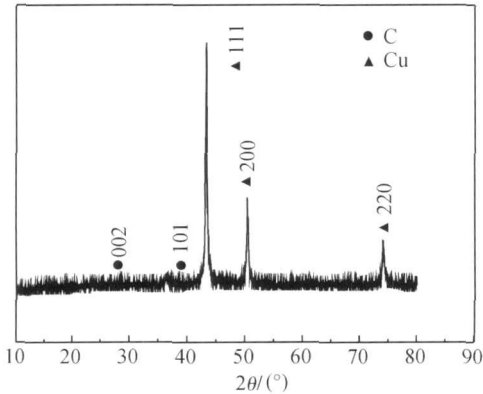


图 2 碳包铜纳米铜粒子的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of carbon coated copper nanoparticles

1.1.2 仪器

B5500S-DTH 超声波清洗器, BT 124S 电子天平, ORION 精密 pH 计, 英国 Malvern 公司 zs Nano S 型马尔文纳米粒度分析仪, Hotdisk 热物性分析测试仪。

1.2 实验过程

1.2.1 碳包铜的化学处理方法

先用双氧水按照 1g 碳包铜和 40mL 双氧水的比

例, 超声波震荡 1h, 离心分离后用去离子水把双氧水彻底洗掉, 再放入烘箱中 110℃ 下干燥 4h, 以彻底去掉水分。经过这样处理的碳包铜纳米粒子附着了大量的含氧功能团(C—O—C)和(C=O)和很多亲水键(O—H), 从而产生更大的静电斥力, 以利于得到稳定的碳包铜-水分散体系。

1.2.2 纳米流体的制备

采用两种方法制备 0.1% (质量分数, 下同) 的碳包铜-水纳米流体, 一种方法是将经过化学处理过的碳包铜纳米粒子超声波震荡分散到水介质中, 通过调节 pH 值获得稳定的纳米悬浮液; 另一种方法是碳包铜纳米粒子不经过化学处理, 通过添加一定量的分散剂, 超声震荡分散到水介质中, 通过调节分散剂的用量和 pH 值获得稳定的纳米悬浮液。

1.2.3 纳米流体分散性能的表征

采用纳米粒度分析仪测定悬浮液中碳包铜纳米粒子的水合粒径, 粒径越小表明其分散性能越好。实验同时测定纳米流体的 Zeta 电位, Zeta 电位的绝对值越大, 越容易得到稳定的纳米悬浮液。

1.2.4 纳米流体导热性能的表征

采用 Hotdisk 热物性分析测试仪对碳包铜-水纳米流体的导热系数进行测量, 将 Hotdisk 探头浸没于纳米流体中, 取多次测量结果的平均值作为该点的测量值。每次测量时间间隔一般为 15min, 其目的是为了纳米流体中温度场均匀稳定分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学处理对碳包铜红外光谱的影响

碳包铜经双氧水化学处理后,测定其红外光谱,如图3所示。可以看出,化学处理后,碳包铜外层的类石墨组织表面开始出现羧基和羟基基团,  $1712\text{cm}^{-1}$  和  $1583\text{cm}^{-1}$  分别为  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰和  $\text{COO}^-$  伸缩振动峰,  $1220\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{OH}$  弯曲振动峰,  $1173\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动峰。

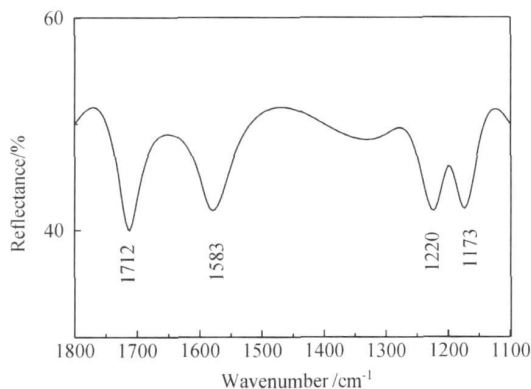


图3 碳包铜经  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理后的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of carbon encapsulated copper after  $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment

碳包铜外层非晶碳类石墨组织的六边形碳环上的大  $\pi$  键可以与  $-\text{OH}$  自由基相连,形成  $(-\text{OH})$  官能团。双氧水的氧化侵蚀作用使非晶碳产生表面缺陷,这种缺陷往往以两个不饱和键的碳原子形式存在,很容易与双氧水分解出的自由氧原子相结合形成羧基 ( $\text{C}=\text{O}$ ),然后羧基继续与水中的  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  以及自由氧等形成羟基和羧基。

### 2.2 不同制备方法分散性能比较

制备分散性能较高的纳米流体是获得高导热性能传热介质的前提,而纳米流体不同于普通的固液相混合物,须满足一系列特殊的要求,比如均匀分散、完全或充分分散、稳定悬浮等。目前常用的分散方法是在介质中添加一定量的分散剂,调节 pH 值,通过超声震荡获得稳定性较好的纳米流体,分散剂的主要作用是通过其在纳米颗粒表面的吸附、反应、包覆或包膜来提高颗粒间静电作用能或更好地赋予空间位阻作用能,使颗粒彼此散开并稳定悬浮。为比较化学处理法和添加分散剂法制备纳米流体的分散性能,本实验用两种分法制备 0.1% 的碳包铜/水分散体系,并比较在两种分散体系纳米水合粒径和 Zeta 电位随 pH 值的变化,如图所示,纳米水合粒径越小表明体系的分散性能越好。

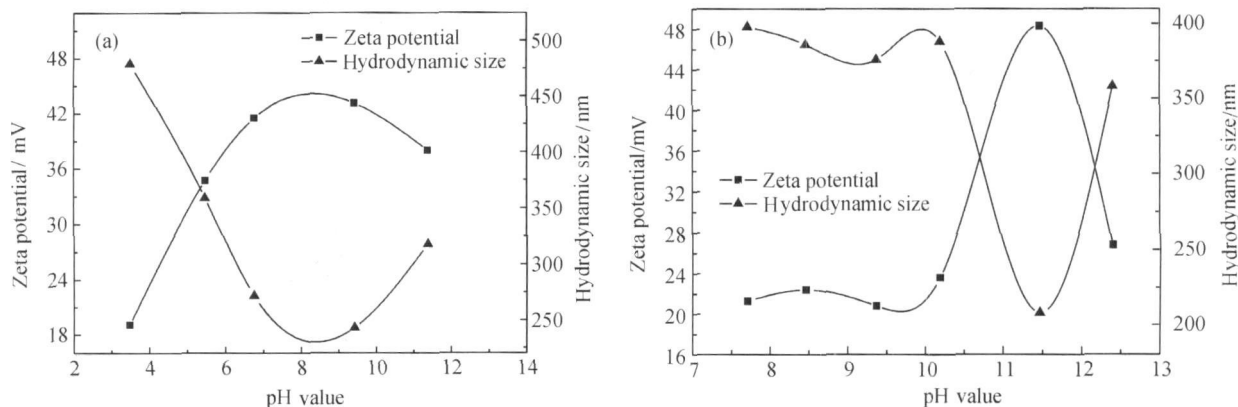


图4 pH 值对碳包铜水纳米流体 zeta 电位和水合粒径的影响 (a) SDBS 分散剂; (b) 化学处理法

Fig. 4 Effect of pH on zeta potential and hydrated size of encapsulated copper/water suspensions with SDBS (a) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment (b)

可以看出,在整个 pH 值范围内,碳包铜纳米颗粒的表面带正电荷,当 pH 值较小时,颗粒表面的 zeta 电位绝对值最小,粒子之间的静电斥力不足以与粒子间的吸引力相抗衡,粒子 Brown 运动使得粒子互相碰撞聚沉,相应分散稳定性很差;随着 pH 值增加,颗粒表面的 zeta 电位绝对值不断增大,粒子之间形成的静电斥力,较大的静电斥力可以阻止由于 Brown 运动产生的粒子之间相互吸引和碰撞,使得纳米粒子相对独立,

粒子间的距离增加,从而超过了粒子之间发生氢键作用的距离,进一步减少了粒子互相聚集并沉降的机会,纳米流体的分散稳定性得以改善;对于添加 SDBS 分散剂的分散体系,在 pH 值为 8.3 左右时,此时 zeta 电位绝对值较高,水合粒径为 220nm。随着 pH 值的继续增大,由于 pH 值调整剂 ( $\text{NaOH}$ ) 浓度增大,压缩双电层厚度, zeta 电位绝对值有降低的趋势,静电斥力减小导致分散性变差。对于化学处理法制备的分散体

系, pH 小于 9.0 时, zeta 电位和纳米水合粒径都没有明显变化, 当 pH 值继续增大, zeta 电位迅速增大, 表明在强碱性介质下, 碳包铜表面的羟基和羧基强化了颗粒间的静电斥力, 分散性能明显提高。当 pH 值大于 11.5 时, 同样由于钠离子对双电层的压缩作用, 使得静电斥力减小。比较两种分散方法可以看出, 采用化学处理方法, 而不添加任何分散剂, 同样可以得到较稳定的水介质分散体系。在本实验中, 碳包铜水合粒径可以达到 210nm。

### 2.3 不同分散方法对碳包铜纳米流体导热性能的影响

本实验采用化学处理法制备不同碳包铜纳米粒子添加量的水介质分散体系, 测定其导热系数, 并与采用 SDBS 为分散剂制备水介质分散体系导热性能进行比较, 实验结果如图 5 所示。

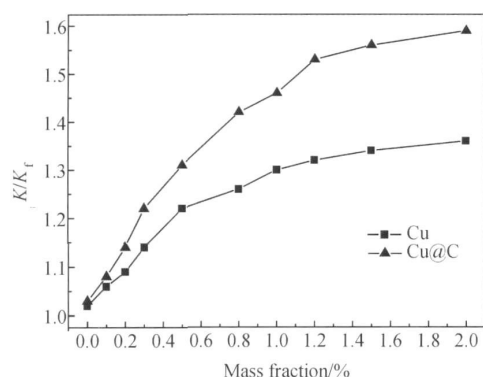


图 5 不同分散方法制备碳包铜纳米流体导热率与添加纳米粒子质量分数的关系

Fig. 5 Thermal conductivity ratio of carbon encapsulated copper-water nanofluid prepared with different dispersion method as a function of solid mass fraction

可以看出, 随着碳包铜纳米粒子添加量的增加, 体系的导热性能不断提高。当添加量大于 0.5% 时, 添加分散剂的水介质纳米流体导热系数增加开始变缓, 添加量大于 1.3% 时, 导热系数不再有明显的增加; 对于化学处理法制备的碳包铜-水纳米流体, 随着纳米颗粒添加量的增加, 体系导热系数增加更为明显, 当添加量小于 1.2%, 导热系数随纳米颗粒添加量几乎呈线性增长, 碳包铜添加量为 2.0% 时, 体系导热系数可提高约 60%。

在体系中添加一定量的分散剂, 由于其吸附于碳包铜颗粒的表面, 增大了颗粒间的相对距离, 有效地阻碍了颗粒间的团聚和沉降, 使体系的分散性能和稳定性得到有效的提高。但同时这种包裹吸附行为大大束缚了碳包铜纳米颗粒的微尺度运动, 同时加入分散剂

或表面活性剂会增加水基体的黏度, 抑制了纳米颗粒的布朗运动, 而布朗运动可大大提高纳米流体内部热量的传递效率<sup>[13, 14]</sup>。同时分散剂的大分子与纳米颗粒之间以共价键结合, 降低了颗粒晶体的表面能, 同时增大了纳米颗粒与液体分子之间的距离, 减弱了范德华力对液体分子的吸附作用, 这样就抑制了周围液体分子的固体化倾向。而液体分子的固体化使界面的叠层分子比液体内部分子更有序, 这样纳米颗粒表面的液体分子处于一种介于液体与固体之间的物理状态, 其导热系数远大于液体介质本身<sup>[15]</sup>。同时分散剂 SDBS 自身不能自由运动, 因此不能有效传递能量, 其不能达到液体分子同样的传热效果, 反而成了液体分子热扩散运动的障碍, 其分子柔软的结构成为一个减震带, 使液体分子负载的能量不能有效及时地传到纳米颗粒上去。所以可以认为分散剂在增加纳米流体稳定性的同时对体系导热性能的提高并没有促进作用。

### 3 结论

(1) 碳包铜经双氧水化学处理后, 其外层的类石墨组织表面开始出现羧基和羟基基团, 在水介质中, 强化了颗粒间的静电斥力, 分散性能与添加 SDBS 的水介质分散体系基本相当(最佳分散条件下, 水合粒径均可达到 210nm)。

(2) 化学处理法制备的碳包铜-水纳米流体导热性能明显高于添加 SDBS 分散剂法制备的水介质纳米流体, 采用化学处理法, 碳包铜添加量为 2.0% 时, 体系导热系数可提高约 60%。

(3) 分散剂在提高体系分散性能的同时, 束缚了纳米颗粒的微尺度运动, 制约了颗粒的布朗运动并阻隔了颗粒间的热量传递, 所以采用分散剂可以有效提高纳米流体的分散性能, 但同时对体系的导热性能具有抑制作用。

### 参考文献

- [1] SARTRE V, LALLEMAND M. Enhancement of thermal contact conductance for electronic systems [J]. Appl Therm Eng, 2001, 21 (8): 221- 235.
- [2] GRUJICIC M, ZHAO C L, DUSEL E C. The effect of thermal contact resistance on heat management in the electronic packaging [J]. Appl Surf Sci, 2005, 246: 290- 302.
- [3] LEONG C K, CHUNG D D L. Carbon black dispersions and carbon-silver combinations as thermal pastes that surpass commercial silver and ceramic pastes in providing high thermal contact conductance [J]. Carbon, 2004, 42 (11): 2323- 2369.

一般来讲,再结晶完成后,随着温度的升高合金的晶粒会均匀地持续长大,但如果晶界处分布有第二相颗粒时,就会阻碍晶间的迁移,进而阻止晶粒的长大。由于 V-5Cr-5Ti 合金的第二相颗粒 Ti(CON) 会在 1100℃处理后部分发生固溶,因此对部分晶界的钉扎阻碍作用就会减弱或消失,导致这些晶粒不断长大,而有第二相颗粒钉扎的晶粒则无明显变化。最终,形成了不均匀的微观组织(图 4),这种组织会降低材料的综合性能,需尽量避免。

## 4 结论

(1) V-5Cr-5Ti 合金经过拉伸变形后,由于位错等缺陷的引入,硬度明显增加。随后在 700~1000℃范围内退火时,由于回复和再结晶作用,硬度随着温度的升高而逐渐降低,在 900℃和 1000℃时达到最低值。

(2) V-5Cr-5Ti 合金制备过程中不可避免地存在微量的 C, O, N 等杂质元素,会在晶界形成 Ti(CON) 第二相颗粒。经过 1100℃油冷处理后,部分 Ti(CON) 颗粒会固溶进基体, C, O, N 间隙元素会造成固溶强化,使合金强度明显提高。同时,由于部分 Ti(CON) 颗粒固溶后,对晶粒长大阻碍作用会减弱,导致合金部分晶粒异常长大,出现不均匀组织。

## 参考文献

[1] MUROGA T, NAGASAKA T, ABE K, et al. Vanadium alloys

overview and recent results[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311: 547-554.

[2] HEO N J, NAGASAKA T, MUTOGA T. Recrystallization and precipitation behavior of low activation V-Cr-Ti alloys after cold rolling[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 325: 53-60.

[3] NISHIMURA A, IWAHORIA A, HEO N J, et al. Effect of precipitation and solution behavior of impurities on mechanical properties of low activation vanadium alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333: 438-441.

[4] TYUMENTSEV A N, KOROTAEV A D, PINZHIN Y P, et al. Effect of internal oxidation on the microstructure and mechanical properties of vanadium alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367-370: 853-857.

[5] GELLES D S. Microstructural examination of V-(3.6%) Cr-(3.5%) Ti irradiated in the Atr A1 experiment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283-287: 344-348.

[6] 李增德, 崔舜, 林晨光, 等. 聚变用 V-Cr-Ti 合金的研究现状与展望[J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 840-846.

[7] 黄维刚, 涂铭旌, 谌继明. V-4Cr-4Ti 合金的氧化特性及氧化物的形成[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(5): 695-697.

基金项目: 国家自然科学基金资助(50901069)

收稿日期: 2010-06-03; 修订日期: 2010-11-25

作者简介: 黄姝珂(1980—), 男, 博士, 工程师, 从事钒基合金、阻尼合金、形状记忆合金等方面研究工作, 联系地址: 四川绵阳中国工程物理研究院机械制造工艺研究所(621900), E-mail: huangshuke@163.com

(上接第 31 页)

[4] LEONG C K, CHUNG D D L. Carbon black dispersions as thermal pastes that surpass solder in providing high thermal contact conductance[J]. Carbon, 2003, 41(13): 2459-2469.

[5] EASTMAN J A, PHILLPOT S R, CHOI S. Thermal transport in nanofluids[J]. Annual Rev Mater Res, 2004, 34: 219-246.

[6] DAS S K, PUTRA N, THIESEN P W, et al. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids[J]. Heat Transfer, 2003, 125: 567-574.

[7] XUAN Y, LI Q, HU W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids[J]. AIChE, 2003, 49(6): 1038-1043.

[8] ZHU D S, LI X F, WANG N. Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O nanofluids[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(1): 131-139.

[9] MURSHED S M S, LEONG K C, YANG C. Enhanced thermal conductivity of TiO<sub>2</sub>-water based nanofluids[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2005, 44: 367-373.

[10] TANG F Q, HUANG X X, ZHANG Y F. Study on rheological properties of nano size zirconia suspension[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 17(9): 8-11.

[11] JIA C Z, FAN Y Q, QI H, et al. Study on the dispersion of nano-ZrO<sub>2</sub> in water[J]. Chemical Engineering, 2005, 33: 47-49.

[12] LI X F, ZHU D S, WANG X J. Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano suspensions [J]. colloid and interface science, 2007, 310(3): 456-463.

[13] WILLIAM E. Role of Brownian motion hydrodynamics on nanofluid thermal conductivity [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(9): 116-120.

[14] JANG S P, SERPHEN U S. Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(21): 116-121.

[15] 谢华清, 奚同庚, 王锦昌. 纳米流体介质导热机理初探[J]. 物理学报, 2003, 52(6): 1144-1148.

收稿日期: 2010-01-08; 修订日期: 2010-12-05

作者简介: 庞晋山(1974—), 男, 博士, 研究方向为纳米非晶体材料的开发和应用, 联系地址: 广东江门新会紫华路 13 号(529100), E-mail: pjs-gd@163.com