

纳米 TiO₂ 颗粒在制冷工质中的分散

毕胜山, 史琳, 王磊

(清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 热能工程系, 北京, 100084)

摘要: 纳米 TiO₂ 颗粒在制备和应用过程中极易团聚, 解决其分散问题是纳米 TiO₂ 颗粒在制冷系统中应用的基础和前提. 本工作利用目测沉降观察、分光光度计吸收测量法和激光粒度分析法, 实验研究了纳米 TiO₂ 颗粒在制冷工质中的分散特性. 结果表明, 纳米 TiO₂ 颗粒在制冷剂中分散较稳定, 制冷剂介电常数和极性是主要的影响因素; Span-80 可以作为纳米 TiO₂ 颗粒在制冷剂中的分散剂; 温度对纳米 TiO₂ 颗粒在制冷剂中的分散稳定性影响明显. 研究结果可为纳米 TiO₂ 颗粒在制冷系统中的应用研究提供基础数据.

关键词: 纳米颗粒; 制冷剂; 颗粒粒度; 表面活性剂; 温度

中图分类号: TB61⁺2; TQ027.3⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)03-0541-05

1 前言

纳米 TiO₂ 是一种重要的无机功能材料, 在环境、信息、材料、能源、医疗与卫生等领域有着广阔的应用前景. 近期, 添加高导热系数的固体纳米颗粒于液体中, 从而制备换热性能优越的工质流体(纳米流体)已经成为传热学界的热点. 有关研究表明, 在水中添加约 5%(ϕ) 的纳米 TiO₂ 颗粒会使混合液导热系数增大 30%^[1]. 在制冷工质替代进程中, 有关研究人员^[2,3]也将纳米 TiO₂ 添加到制冷系统中, 利用纳米颗粒来改善 HFC 制冷剂与矿物油基冷冻油的相容性, 使制冷系统效率得到了一定提高. 本实验室在前期开展的纳米颗粒在制冷系统中的应用研究中^[4,5], 对添加纳米 TiO₂ 颗粒的制冷系统材料的相容性进行了实验研究, 并在家用冰箱中首次添加了 TiO₂ 颗粒, 结果表明添加纳米 TiO₂ 颗粒后, 与原有制冷系统材料是相容的, 添加纳米颗粒的冰箱运行稳定, 热工性能稍优于原有系统. 可见纳米 TiO₂ 颗粒在改善制冷剂和冷冻油的特性、强化传热、提高压缩机摩擦润滑等方面, 都有利于提高制冷系统的效率和可靠性.

纳米 TiO₂ 颗粒粒径小, 比表面积大, 界面原子数多, 具有较高的化学能, 因此在制备和应用过程中极易团聚, 纳米颗粒的分散问题一直是纳米材料应用中最为关键的技术. 添加 TiO₂ 到制冷系统中, 由于制冷工质在整个制冷循环过程中伴随着相变, 纳米颗粒在制冷剂中的分散稳定性是至关重要的问题, 而这方面的研究工作未见报道. 本工作重点考察纳米 TiO₂ 颗粒在制冷剂中的分散特性, 总结制冷剂属性、分散剂属性、温度对分散稳定特性的影响规律, 为纳米 TiO₂ 颗粒在制冷系统

中的应用研究打下基础.

2 实验

2.1 纳米材料、制冷剂和表面活性剂

纳米 TiO₂ 颗粒由浙江弘晟材料科技股份有限公司生产, 平均粒径为 50 nm. 制冷剂选用 R113, R123 和 R141b 三种. 这 3 种制冷剂沸点较高, 常温下为液态, 便于进行现有分散稳定性实验. 可见光吸收法和激光粒度分析法分别在比色皿和样品池中充入待测液体, 若压力很高, 试样很容易挥发, 造成测量误差, 压力过高还会损坏仪器, 因而本研究选用沸点较高的 3 种制冷剂. 表 1 列出了 3 种制冷剂以及 R134a 的热物性参数^[6]. R134a 是目前使用最多的 HFC 类制冷剂, 由于沸点较低, 直接进行分散稳定性实验比较困难. 在对纳米 TiO₂ 颗粒在 R113, R123 和 R141b 中的分散稳定性特性研究的基础上, 对纳米 TiO₂ 颗粒在 R134a 中的分散特性进行预测. 表面活性剂选用 Span-80, 由广州汇科精细化工有限公司提供. 制冷系统中不含水, 电荷较少, 且 pH 值适中, 因此选用利用空间位阻稳定机理的非离子型表面活性剂. 表面活性剂的选取还更多地考虑到与制冷剂相容、酸度适中、无腐蚀性, 并能在制冷空调工况下保持稳定, 凝固点需在 -5℃ 以下. Span-80 的性质见表 2.

2.2 分散过程和效果评价

纳米颗粒与制冷剂的混合液制备采用两步法, 使用梅特勒 AB204-N 精密天平称量纳米颗粒质量, 精度为 0.1 mg. 每 50 mL 制冷剂加入适量的纳米颗粒或分散剂, 用超声波振动 2 h, 振动过程避免温度升高造成制冷剂蒸发, 尽量维持温度在制冷剂沸点以下.

收稿日期: 2006-07-15, 修回日期: 2006-09-26

基金项目: 高等学校博士点基金资助项目(编号: 50003062); 北京市教育委员会科技发展计划重点基金资助项目(编号: kz200610016009)

作者简介: 毕胜山(1978-), 男, 辽宁省兴城市人, 博士研究生, 材料专业; 史琳, 通讯联系人, Tel: 010-62787613, E-mail: rxsl@mail.tsinghua.edu.cn.

表 1 制冷剂在 20 °C 的物性参数
Table 1 Properties of refrigerant at 20 °C

| Refrigerant | Molar weight (g/mol) | Boiling point (°C) | Viscosity ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$) | Dielectric constant | Density (kg/m^3) | Dipole debye |
|-------------|----------------------|--------------------|---|---------------------|------------------------------------|--------------|
| R113 | 187.37 | 47.6 | 700.16 | 2.4 | 1574.9 | 0.803 |
| R123 | 152.93 | 27.8 | 442.60 | 4.67 | 1476.6 | 1.356 |
| R141b | 116.95 | 32.0 | 433.61 | 7.99 | 1243.6 | 2.014 |
| R134a | 102.03 | -26.1 | 207.37 | 9.74 | 1225.3 | 2.059 |

表 2 表面活性剂性质
Table 2 Properties of surfactant

| Sample | Appearance | Saponification | Hydrophile lyophile balance | Acid number | Others |
|---------|------------------------|----------------|-----------------------------|-------------|--|
| Span-80 | Yellow, viscous liquid | 150~160 | 4.3~4.5 | <5.0 | Dissolved in mild, halogenated hydrocarbon and most vegetable oils, and dispersed in water |

综合考虑实验条件和本研究目的,对混合液分散稳定性的研究采用目测沉降观察、分光光度计吸收度分析和激光粒度分析逐渐微观递进的评价方法.此外,还对颗粒在 3 种制冷剂中的表面电位进行了测量.目测沉降实验对比观察不同沉降时间试样外观沉淀情况,这一方法在纳米流体的分散稳定性研究中被大量采用.在实验初期,利用沉降观察实验可以粗略确定添加纳米颗粒的配比范围.光吸收度测量采用 722s 型可见光分光光度计,比色皿为光程 10 mm 的带塞玻璃比色皿,带塞的作用是防止制冷剂挥发.混合液制备完成后,将适量液体注入比色皿中作为待测试样,在不同的放置时间进行分光光度计实验.激光粒度分析采用英国 Malvern 公司的 Mastersizer2000 粒度分析仪,颗粒测定范围为 0.02~2000 μm ,实验中采用湿法直接测量样品,高浓度下需要稀释处理.Zeta 表面电位采用美国 Brookhaven 公司的 ZetaPALS 电位仪,测量范围为-150~150 mV.

3 结果及讨论

3.1 制冷剂对分散的影响

实验初期,利用沉降观察实验确定了纳米 TiO_2 在 3 种制冷剂中添加浓度为 0.1~0.5 g/L,选取代表性浓度 0.3 和 0.5 g/L 制备了 $\text{TiO}_2/\text{R113}$, $\text{TiO}_2/\text{R123}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{R141b}$ 混合液.从图 1 目测照片来看,纳米 TiO_2 颗粒在不同制冷剂中均有不同程度的沉淀,分散稳定性 R141b 最好, R123 次之, R113 最差.从透射比随时间的变化规律[图(2)]可见,经过一段时间,纳米颗粒在不同的制冷工质下的分散稳定性均趋于稳定.原因在于制冷工质极性较强,颗粒在液体介质中由于吸附了一层极性物质,形成溶剂化层,当颗粒相互靠近时,溶剂化层重叠,产生斥力,即所谓的溶剂化作用^[7].但是 3 种制冷剂的透射比分布存在很大差异,依次为 $\text{R113}>\text{R123}>\text{R141b}$,特别是 R113,透射比接近 100%,说明大部分颗粒都已经沉淀.

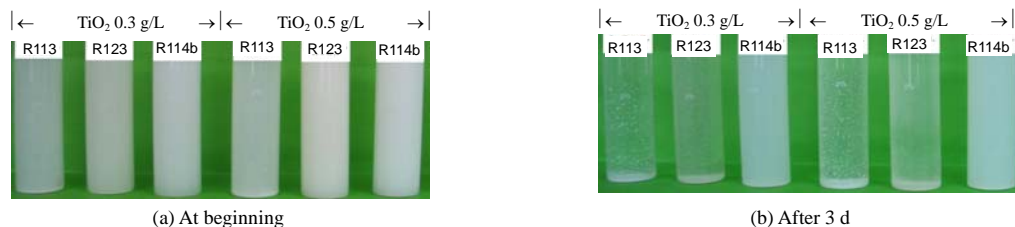


图 1 制备初始和 3 d 后目测观察照片

Fig.1 Sedimentation pictures at beginning and after 3 d

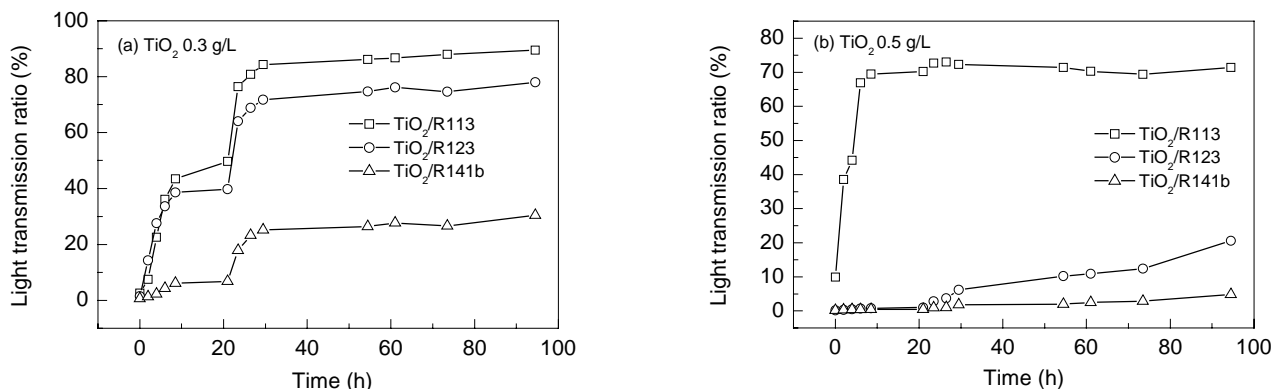


图 2 透射比随时间的变化

Fig.2 Transmittance-time relation curves

忽略颗粒形状的影响, 球形颗粒在液相中的自由沉降速度 u_i 为^[8]

$$u_i = \frac{(\rho_b - \rho_f)gd^2}{18\eta} \quad (1)$$

其中, ρ_f, ρ_p 分别为基液与颗粒的密度, g 为重力加速度, d 为颗粒粒径, η 为基液动力粘度. 由式(1)可见, 对于同样的纳米颗粒, 颗粒的沉降速度与基液的密度和粘度有关, 经计算, $u_{i,R141b} > u_{i,R123} > u_{i,R113}$, 而实验结果恰恰相反, R141b 最稳定, 沉淀程度最小.

纳米颗粒在非水液体中的分散稳定性由颗粒之间的范德华力引力和双电层斥力作用决定. 对于介电常数较低的烷烃溶剂, 颗粒间的范德华力起主要作用, 粒径相同的 2 个胶粒, 当胶粒间距离 H 远小于胶粒半径 a , 即 $H \ll a$ 时, 二者间的范德华引力所导致的势能 V_A 为^[9]

$$V_A = -A_{S/L/S}[a/(12H)], \quad (2)$$

式中, $A_{S/L/S}$ 为固体在液体中的 Hamaker 常数, 可由下式计算:

$$A_{S/L/S} = A_S + A_L - 2\sqrt{A_S A_L}, \quad (3)$$

式中, A_S, A_L 为固体和液体的 Hamaker 常数.

陶瓷颗粒的 Hamaker 常数可由介电常数采用下式估算:

$$A_S(kT) = 113.7 \frac{(\epsilon_s - 1)^2}{(\epsilon_s + 1)^{3/2} (\epsilon_s + 2)^{1/2}}, \quad (4)$$

式中, ϵ_s 为颗粒的介电常数. 液体的 Hamaker 常数可以用同样的公式算得.

根据表 1 中介电常数及 TiO₂ 的介电常数 110.0, 经过计算, 可以得到 R141b, R123 和 R113 的 $A_{S/L/S}$ 分别为 5.63, 14.59 和 40.08

在粒径和颗粒间间距基本一致的条件下, 引力势能 V_A 与 $A_{S/L/S}$ 成正比, V_A 绝对值越小, 说明分散稳定性越高. 可见, 计算结果与实验结果是完全吻合的.

对 TiO₂ 颗粒在 3 种制冷剂中的 Zeta 电位进行了测量, 结果在 R141b, R123 和 R113 中的表面电位分别为 -16.03, 8.23 和 1.37 mV. 根据 DOLO 理论^[9], 表面电位绝对值越大, 双电层斥力越大, 体系越稳定, 这与实验结果也是很吻合的.

另外作者认为, 作为衡量极性物质性质的偶极矩也是主要的影响因素. 由于纳米颗粒的表面能很大, 具有很强的极性, 按照同性相溶原则, 极性大的基液更有利于纳米颗粒的润湿和稳定分散. 从表 1 可以看出, 3 种制冷剂的偶极距大小顺序为 R141b > R123 > R113, 这与实验结果是吻合的.

3.2 表面活性剂对分散的影响

制备了 5 种配比的 TiO₂/R141b 混合液 2 组, 浓度分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 g/L, 其中一组不加分散剂, 另外一组加入同样质量的分散剂 Span-80, 同样在不同的放置时间进行了沉降观察和可见光分光光度计实验, 结果如图 3 和 4 所示.

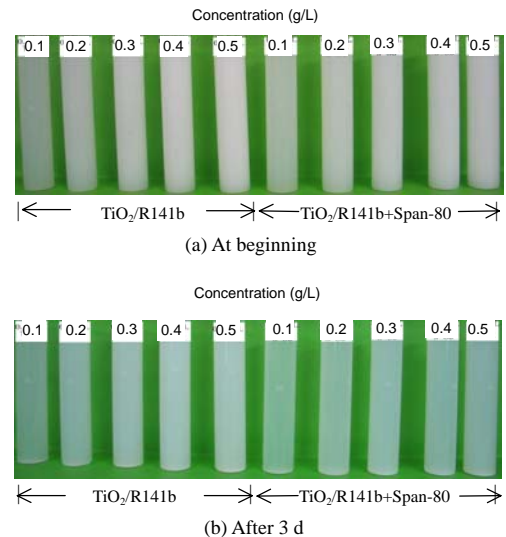


图 3 制备初始和 3 d 后目测观察照片
Fig.3 Sedimentation pictures at beginning and after 3 d

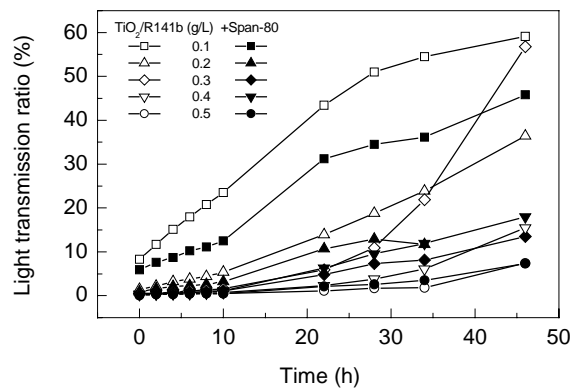


图 4 不同时间透射比随时间的变化
Fig.4 Transmittance-time relation curves

从图 4 可以看出, 浓度为 0.1, 0.2, 0.3 g/L 的混合液, 分散剂的加入使透射比明显降低, 透射比与时间的曲线斜率更平坦, 说明分散剂的加入使分散体系更加稳定, 原因在于表面活性剂增加了颗粒之间的空间位阻势能, 使分散体系更加稳定^[9]. 而浓度为 0.4, 0.5 g/L 的混合液, 分散剂的加入使透射比略微升高.

为研究分散剂浓度对分散效果的影响, 对 0.3 g/L 浓度的混合液分别加入 0.08, 0.276 和 0.592 g/L 的 Span-80 表面活性剂, 同时对 0.5 g/L 浓度的混合液分别加入 0.12, 0.64 和 1.004 g/L 浓度的 Span-80 表面活性剂.

在不同放置时间进行了可见光分光光度计实验, 结果如图 5 所示.

从实验结果来看, 随着分散剂浓度的增大, 0.3 g/L 的混合液分散效果更好; 而 0.5 g/L 的混合液, 分散剂

浓度不同, 分散效果存在明显的差异. 因此, 分散剂浓度对分散效果是有作用的, 对于特定浓度的纳米颗粒存在着分散剂浓度的最优范围, 具体的规律还需要进行浓度细化深入研究.

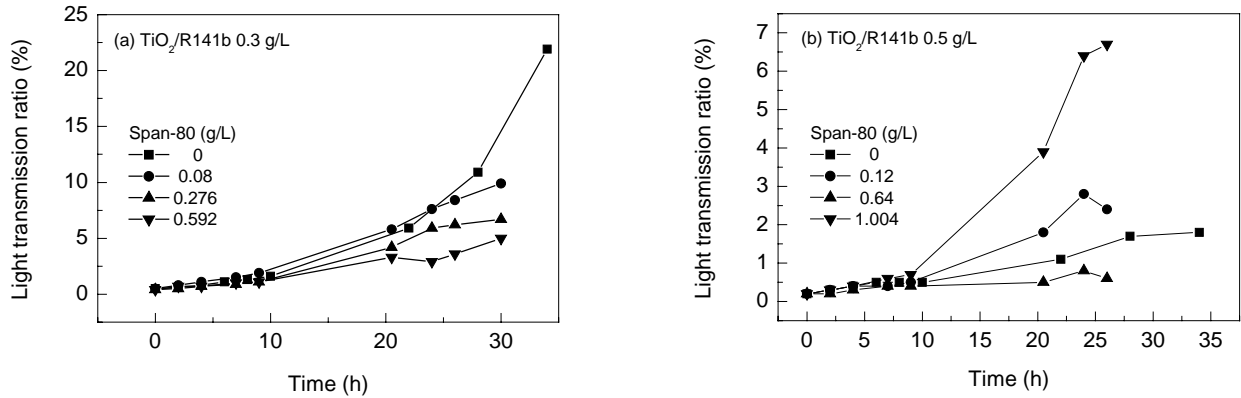


图 5 透射比随时间的变化
Fig.5 Transmittance-time relation curves

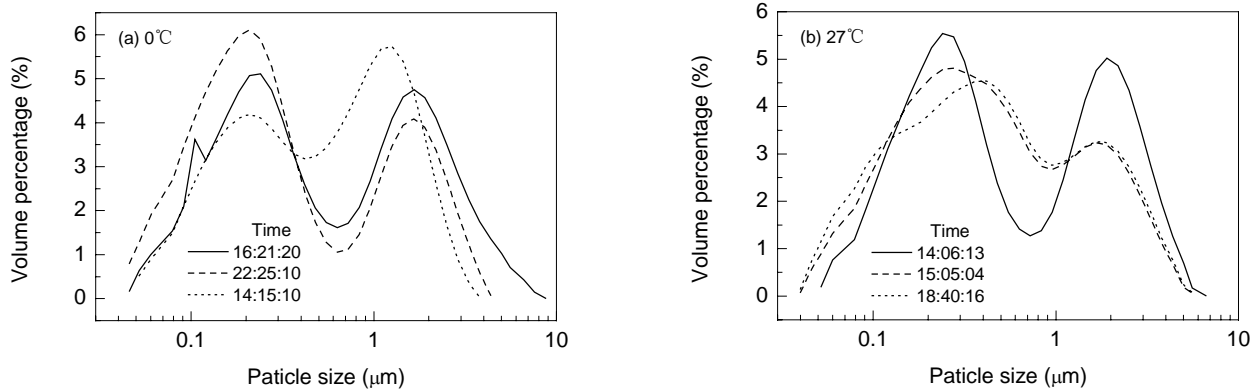


图 6 不同温度时的粒度分布
Fig.6 Particle size distributions under different temperatures

3.3 温度对分散的影响

在制冷系统中, 制冷剂在冷凝器中冷凝放热、在蒸发器中蒸发吸热以及节流阀中节流降温, 都伴随着温度的变化, 温度对纳米颗粒在制冷剂中的分散稳定性的影响、特别是对粒径分布的影响尤为重要. 选用代表性的 0.3 g/L 浓度, 制备了 TiO₂/R141b 混合液 6 支, 超声振动 2 h 后, 放置在恒温浴中, 每隔一段时间取 1 支进行激光粒度分析. 制冷系统的工作温度范围比较宽, 温度的选择主要考虑到容易实现, 最后选择 0 和 27 °C 作为温度参数, 27 °C 利用恒温水浴控制, 而 0 °C 通过冰水混合物来实现, 实验结果如图 6, 7 所示.

图 6 分别示出了 0 和 27 °C 时纳米颗粒在制冷剂中的粒度分布情况, 可见随着放置时间的增加, 0 °C 时, 小粒径的波峰升高, 即平均粒径变小, 而 27 °C 时正好相反, 小粒径波峰降低, 平均粒径变大.

图 7 对 2 个温度的 d_{50} 粒径分布情况进行了对比, 在 0 °C 时, 粒径先减小再趋于稳定, 而 27 °C 时, 粒径先增大再趋于稳定. 稳定之后的粒径相差较大, 为 200 nm.

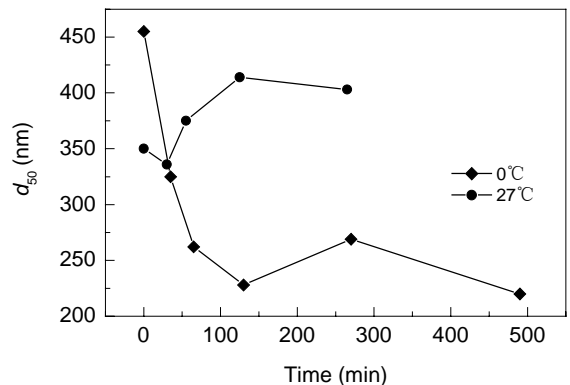


图 7 d_{50} 粒径分布趋势
Fig.7 d_{50} particle size distributions

纳米颗粒在液体中的分散稳定性由颗粒之间的微观表面作用力决定, 与热量或温度有关的主要有范德华力、颗粒布朗运动、双电层斥力等。而非水介质表面电荷较小, 可以忽略, 主要影响因素为范德华引力和布朗运动。颗粒间的范德华力如式(2)所示, 布朗运动速度 v 的表达式如下^[11]:

$$v = \sqrt{kT / (6\pi d\eta)} / t, \quad (5)$$

其中, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, t 为时间。

对于特定的纳米颗粒和基液, 由式(2)知范德华力与颗粒和基液的介电常数有关, 制冷剂的介电常数与温度成反比关系^[12], 因此 $\epsilon_{0^\circ\text{C}} > \epsilon_{27^\circ\text{C}}$, 由式(3), (4)得, $A_{S/L/S, 0^\circ\text{C}} > A_{S/L/S, 27^\circ\text{C}}$, 所以 0°C 时, 颗粒间的范德华引力势能更大, 体系更不稳定, 粒径更大, 这与结果不相符。

由式(5)知, 布朗运动速度与温度成正比, 温度越高, 布朗运动速度越大, 颗粒之间的碰撞越剧烈, 颗粒聚合的机会更多, 体系也就越不稳定。有关研究^[13]证明, 温度对悬浮体的稳定性有显著的影响。因而, 温度变化对布朗运动的影响比范德华引力更大, 所以会出现图 7 所示的结果。

4 结论

通过实验, 对纳米 TiO₂ 颗粒在制冷剂中的分散特性进行了探索研究, 可以得到以下一些有益的结论:

(1) 纳米 TiO₂ 颗粒在强极性的制冷工质中的分散较稳定。制冷剂的介电常数和极性是主要的影响因素。

(2) Span-80 表面活性剂可作为纳米 TiO₂ 颗粒在制冷剂中的分散剂。对于特定浓度的纳米颗粒存在着分散剂浓度的最优范围, 分散剂的浓度因素有待进一步研究。

(3) 温度对纳米 TiO₂ 颗粒在制冷剂中的分散稳定性影响明显。

参考文献:

- [1] Murshed S M S, Leong K C, Yang C. Enhanced Thermal Conductivity of TiO₂-Water Based Nanofluids [J]. *Int. J. Therm. Sci.*, 2005, 44(4): 367-373.
- [2] Wang R X, Hao B, Xie G Z, et al. A Refrigerating System Using HFC134a and Mineral Lubricant Appended with N-TiO₂(R) as Working Fluids [A]. National Nature Science Foundation of China. Proceedings of the 4th International Symposium on HVAC [C]. Beijing: Tsinghua University Press, 2003. 888-892.
- [3] Wang R X, Zou D B, Zhang Q L. An Investigation on Refrigerating System Using HFC134a and Mineral Lubricant Mixed with Nano-particles TiO₂(a) as Working Fluids [A]. Xi'an Jiaotong University. Proceedings of the 4th International Conference on Compressor and Refrigeration [C]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2003. 313-319.
- [4] 毕胜山, 史琳, 雍翰林, 等. 纳米颗粒添加剂对制冷系统材料影响的实验研究 [A]. 中国工程热物理学会. 中国工程热物理学会第十一届年会论文集 [C]. 2005. 693-698.
- [5] 雍翰林, 毕胜山, 史琳. HFC134a/TiO₂ 纳米粒子工质体系应用于冰箱的实验研究 [A]. 中国制冷学会. 第四届全国制冷空调新技术研讨会 [C]. 南京: 东南大学出版社, 2006. 581-585.
- [6] Lemmon E W, McLinden M O. Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Refprop Version 7.1 Beta [S/OL]. NIST Standard Reference Database 23, 2001.
- [7] 李玲. 表面活性剂与纳米技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 151.
- [8] 谢洪勇. 粉体力学与工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 9.
- [9] 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. 31.
- [10] 马运柱, 范景莲, 黄柏云, 等. 超细/纳米颗粒在水介质中的分散行为 [J]. *矿冶工程*, 2003, 23(5): 43-46.
- [11] 王补宣, 李春辉, 彭晓峰. 纳米颗粒悬浮液稳定性分析 [J]. *应用基础与工程科学学报*, 2003, 11(2): 167-173.
- [12] Gurova A N, Barao T G. The Thermal Conductivity and Dielectric Constant of HCFC-141b, HCFC-123, HCFC-142b, and HFC-134a [J]. *High Temperatures-High Pressures*, 1994, 26(1): 25-34.
- [13] 任俊, 卢寿慈. 固体颗粒在液相中的分散 [J]. *北京科技大学学报*, 1998, 20(10): 1-7.

Dispersion Behavior of TiO₂ Nanoparticles in Refrigerant

BI Sheng-shan, SHI Lin, WANG Lei

(Key Lab. Therm. Sci. & Power Eng., Ministry of Education, Dept. Therm. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: TiO₂ nanoparticles are easy to aggregate during the preparation and use because of their strong surface effects. It is a key problem for the application of TiO₂ nanoparticles in refrigerating system. The stability of TiO₂ nanoparticles in refrigerants was systemically investigated with sedimentation, light transmission ratio index measurement and means of particle size distribution measurement in this work. It has been revealed that the stability of TiO₂ nanoparticles in refrigerant is better, and the polarity and dielectric constant of refrigerant are the main factors. Surfactant Span-80 might act as a dispersant in refrigerant. The effect of temperature on the stability was significant. The results will provide the basic data for the application of TiO₂ nanoparticles in refrigerator.

Key words: nanoparticle; refrigerant; particle size; surfactant; temperature