УДК 532.584.1; 536.2.022

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ РАДИКАЛЬНОГО ПОВЫШЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СРЕД ВВЕДЕНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ (обзор)

© В. В. Макарова^{1,2}, С. Н. Горбачева^{1,2}, С. В. Антонов^{1,2}, С. О. Ильин^{1,*}

 ¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
 ² Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31 * E-mail: s.o.ilyin@gmail.com

> Поступила в Редакцию 16 сентября 2020 г. После доработки 16 сентября 2020 г. Принята к публикации 2 октября 2020 г.

Рассмотрены теоретические аспекты и экспериментальные данные о влиянии добавок твердых микро- и наноразмерных частиц на теплопроводность жидких сред (наножидкостей). Согласно теоретическим расчетам, кратное увеличение теплопроводности возможно только для покоящихся сред при условии формирования в них перколяционных структур из наночастиц модификатора, тогда как в случае циркулирующего теплоносителя и (или) хаотичного распределения частиц в его среде прирост теплопроводности не может превышать нескольких десятков процентов. При этом в первую очередь для увеличения теплопроводности необходимы высокая объемная доля частиц и изотропность их свойств, тогда как удельная теплопроводность материала частиц не имеет ключевого значения. Существующий объем экспериментальных данных получен с использованием различных как методов измерений, так и дисперсий, структура которых должным образом не контролировалась. В результате он характеризуется большим разбросом, который не позволяет однозначно идентифицировать действующий закон усреднения, хотя бо́льшая часть данных характеризуется положительным от-клонением от закона Максвелла, но не превышает величин, которых можно было бы ожидать при выполнении правила логарифмической аддитивности теплоемкостей компонентов.

Ключевые слова: *дисперсные системы; суспензии; теплопроводность; моделирование* DOI: 10.31857/S0044461820120026

Введение

Процесс теплообмена играет важную роль в различных производствах, транспорте, электронике и вычислительной технике [1]. Повышение мощностей двигателей внутреннего сгорания, а также высокое удельное тепловыделение и малые размеры микроэлектронных устройств приводят к необходимости отвода от нагретых узлов и деталей большого количества тепла. В области оптических устройств увеличение мощности с уменьшением размера также требует инновационных технологий охлаждения. Передача тепла часто осуществляется с помощью протекающей жидкости в ламинарном или турбулентном режиме. Жидкие хладагенты, используемые в настоящее время, такие как вода, синтетические масла, гликоли и перфторуглеводороды, обладают низкой теплопроводностью. Многие твердые вещества на порядки превосходят по теплопроводности жидкости, поэтому добавление их к теплоносителям может улучшить теплообмен [2].

Идея наполнения жидкости твердыми частицами с целью повышения ее теплопроводности родилась более века назад [3]. Были проведены многочисленные исследования по увеличению теплопроводности жидкостей путем суспендирования в них мелких частиц, размеры которых составляли единицы и сотни микрометров. Увеличение объемной доли наполнителя повышало теплопроводность суспензий, однако приводило к агломерации и седиментации частиц. Оседание частиц влекло за собой засорение проточных каналов и в итоге увеличение энергозатрат на перекачку теплоносителя. При быстрой циркуляции суспензии осаждение частиц снижалось, но появлялся риск повреждения ими стенок теплообменных устройств. Поэтому вариант суспендирования частиц в жидкости поначалу был отвергнут для применений в теплообмене [4].

Появление в современной технологии материалов твердых частиц нанометровых размеров возродило идею суспендирования. Ожидали, что благодаря большей удельной площади поверхности таких частиц и их микроконвекции рассеивание тепла в жидкости будет проходить с большей скоростью. Кроме того, предполагалось, что дисперсия на основе наночастиц из-за их малого размера будет более устойчивой, из-за чего снизится вероятность засорения каналов и эрозии теплообменных устройств. Коллоидные суспензии наночастиц, имеющих размеры 0.1–100 нм, стали называть наножидкостями [5, 6]. Первые эксперименты показали, что наночастицы могут значительно увеличивать эффективную теплопроводность базовой жидкости [7-9] и не седиментировать в течение нескольких месяцев при условии добавления стабилизатора [6, 8]. Кроме того, улучшения теплопроводности удалось достигнуть при низкой концентрации частиц с сохранением ньютоновского поведения жидкости и возможности ее протекания через каналы очень малого диаметра без эрозии и засорения [10, 11]. Таким образом, в случае применения наножидкостей возможен улучшенный теплообмен, а также их использование в миниатюрных системах.

Первоначальные исследования, показавшие хороший потенциал применения наножидкостей для передачи тепла, дали старт большому числу работ в этом направлении. К примеру, в 2006 г. было опубликовано более 100 научных работ, посвященных наножидкостям [12], тогда как в 2019 г. — более двух тысяч. Такой рост публикаций связан с созданием исследовательских групп по наножидкостям в престижных учреждениях по всему миру; кроме того, исследования проходили на малых предприятиях и в крупных компаниях различных отраслей для решения конкретных задач. В результате были разработаны основные подходы к получению наножидкостей и рассмотрено множество дисперсий, различающихся материалом, размером и формой наночастиц, объемным наполнением и исходной жидкостью [13-21]. В целом наполнение жилкостей наночастицами с объемной концентрацией 0.5-5% приводит к повышению теплопроводности жидкости на 15-40% [12]. Однако довольно часто полученные значения улучшения теплопроводности наножидкостей по сравнению с базовой жидкостью у разных групп исследователей различались — отмечались случаи как аномально высокого роста теплопроводности, не согласующегося с теоретическими расчетами, так и обычные и даже заниженные результаты. В связи с этим были предложены различные модели для описания теплопроводности наножидкостей, а также механизмы, объясняющие их поведение. Однако единого мнения по вопросу эффективности использования наночастиц для улучшения теплопроводности жидких сред так и не было сформировано, а интерес к наножидкостям как теплоносителям до сих пор не угас.

Цель обзора — обобщить результаты многочисленных теоретических и экспериментальных исследований теплопроводящих свойств дисперсных систем и дать оценку потенциала улучшения теплопроводности жидкостей наполнением их твердыми частицами.

Теоретические модели

Классическим описанием теплопроводности суспензий является теория Д. К. Максвелла, предсказывающая эффективную теплопроводность сплошной среды с хорошо диспергированными твердыми частицами исходя из теории электропроводности [3, 22]. Согласно Максвеллу, эффективная теплопроводность суспензии сферических неподвижных твердых частиц $k_{\rm eff}$ зависит от их объемной доли φ и исходных величин теплопроводностей частиц $k_{\rm p}$ и жидкости $k_{\rm ff}$:

$$k_{\rm eff} = k_{\rm f} \frac{k_{\rm p} + 2k_{\rm f} + 2\varphi(k_{\rm p} - k_{\rm f})}{k_{\rm p} + 2k_{\rm f} - \varphi(k_{\rm p} - k_{\rm f})}.$$
 (1)

Данное уравнение является приближением первого порядка и применимо к смесям с низкой объемной концентрацией частиц. Максвелл стал пионером в области теории теплопроводности дисперсных систем, после чего последовали многочисленные теоретические и экспериментальные исследования по расчету и измерению эффективной теплопроводности смесей различной природы.

Д. А. Г. фон Бруггеман предложил модель для расчета теплопроводности концентрированных суспензий сферических частиц [23]:

$$\varphi\left(\frac{k_{\rm p} - k_{\rm eff}}{k_{\rm p} + 2k_{\rm eff}}\right) + (1 - \varphi)\left(\frac{k_{\rm f} - k_{\rm eff}}{k_{\rm p} + 2k_{\rm eff}}\right) = 0, \qquad (2)$$

которая при малой объемной концентрации частиц совпадала с моделью Максвелла. Позже Р. Л. Гамильтон и О. К. Кроссер получили соотношение, позволяющее учитывать влияние формы частиц с помощью коэффициента *n* (равного 3/Ψ, где Ψ — сферичность) [24]:

$$k_{\rm eff} = k_{\rm f} \frac{k_{\rm p} + (n-1)k_{\rm f} - (n-1)\varphi(k_{\rm f} - k_{\rm p})}{k_{\rm p} + (n-1)k_{\rm f} - \varphi(k_{\rm p} - k_{\rm f})}.$$
 (3)

Для сферических частиц n = 3, и соотношение Гамильтона-Кроссера переходит в соотношение Максвелла. Обе модели наиболее распространены при сравнении экспериментальных данных с теоретически ожидаемыми. Кроме того, другими исследователями были внесены дополнения, касающиеся распределения частиц по размерам [25], структуры их оболочки [26-28], контактного сопротивления [29] и т. д. Все предложенные уравнения хорошо описывают поведение обычных суспензий, но не способны предсказать поведение наножидкостей. Это породило различные гипотезы об особенных механизмах передачи тепла в наножидкостях. Улучшение теплопроводности коллоидными частицами часто приписывают микроконвекции, происходящей в результате их броуновского движения [30-32], а также комплексного воздействия других сил — электростатических (благодаря наличию на поверхности частиц двойного электрического слоя), ван-дер-ваальсовых и гидродинамических [33]. Столкновение частиц и высокая скорость их дрейфа также могут повышать теплопроводность [34]. Кроме того, на теплопроводность наножидкостей оказывает влияние формирование жидкой средой упорядоченного слоя вокруг частиц [35]. Считают, что он может как способствовать проводимости тепла [36], так и, наоборот, повышать термическое сопротивление межфазной границы [37, 38]. В ряде работ было показано, что в качестве одной из основных причин, влияющих на аномальную теплопроводность наножидкостей, следует рассматривать структурирование первичных дисперсных частиц с образованием фрактальных агрегатов [39] и кластеров, имеющих различную плотность [40-43].

Тем не менее единого мнения о причинах повышения теплопроводности наноразмерными твердыми частицами пока нет; подробно различные теории и механизмы описаны в обзорах [4, 12, 44].

При рассмотрении теплопроводности наножидкостей обычно уделяют внимание дисперсиям твердых частиц, тогда как немало работ было проведено по теоретическому и экспериментальному исследованию теплопроводности эмульсий. Существует три основных уравнения для прогнозирования эффективной теплопроводности двухфазных смесей текучих сред исходя из теплопроводности составляющих жидкостей [45]. Одно из них — уравнение Б. М. Тареева, который рассуждал подобно Максвеллу, что тепловое поле в двухфазной системе схоже с электрическим, и получил соотношение, идентичное уравнению (1) [46]. Два других уравнения для прогнозирования теплопроводности эмульсий могут быть получены в предположении идеализированного состояния смеси, т. е. смеси, состоящей из однородных слоев масла и воды, расположенных параллельно (рис. 1, а) или перпендикулярно направлению теплового потока (рис. 1, б). В таких случаях теплопроводность системы может быть рассчитана исходя из объемных долей чистых компонентов и их удельных теплопроводностей. Для слоев, параллельных направлению теплопереноса,

$$k_{\rm eff} = k_1 \left(\frac{A_1}{A_1 + A_2}\right) + k_2 \left(\frac{A_2}{A_1 + A_2}\right) = k_1 \varphi_1 + k_2 \varphi_2, \quad (4)$$

тогда как для слоев, перпендикулярных этому направлению,

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_1} \left(\frac{L_1}{L_1 + L_2} \right) + \frac{1}{k_2} \left(\frac{L_2}{L_1 + L_2} \right) = \frac{\varphi_1}{k_1} + \frac{\varphi_2}{k_2}.$$
 (5)

Индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам, *A* и *L* — это размеры слоев в плоскости, перпендикулярной и совпадающей с направлением передачи тепла соответственно (рис. 1).

Данные уравнения применимы и для расчета теплопроводности суспензий. Вариант параллельного расположения слоев разных фаз по отношению к оси теплопереноса (рис. 1, *a*) тождествен варианту параллельного расположения нитей из этих же фаз. В первом приближении совокупность нитей можно уподобить перколяционной структуре из частиц наполнителя, которая возникает при определенных условиях вследствие слипания твердых частиц между собой [47, 48], полностью пронизывает матрицу непрерывной фазы и придает ей свойства геля [49]. Можно ожидать, что вследствие образования перко-



Рис. 1. Идеализированное строение двухфазных систем: однородные слои масла и воды, расположенные параллельно (*a*) и перпендикулярно (б) направлению теплового потока [45].*

ляционной сетки из частиц наполнителя значение теплопроводности смеси будет максимальным. Вариант перпендикулярного расположения слоев наполнителя в жидкой матрице (рис. 1, δ) труднореализуем на практике и может быть достигнут лишь при межфазной активности частиц и только в полимерной матрице, подверженной микрофазовому разделению с формированием ламеллярной морфологии, например, в тройном блок-сополимере стирол–изопрен–стирол [50]; в таком случае модифицированный материал будет характеризоваться анизотропной теплопроводностью, прирост которой в двух направлениях трехмерного пространства будет максимальным [согласно уравнению (4)], а в третьем, наоборот, минимальным [согласно уравнению (5)].

Уравнения (4) и (5) есть не что иное, как уравнения для расчета средних взвешенных величин среднего арифметического и среднего гармонического соответственно, которые могут быть представлены одним общим уравнением [51, 52]

$$k_{\rm eff} = (\varphi_1 k_1^n + \varphi_2 k_2^n)^{1/n}, \tag{6}$$

в котором показатель степени n принимает значение, равное 1 и –1 при расчете среднего арифметического и гармонического соответственно. Кроме того, взяв n, стремящееся к 0, можно найти среднюю геометрическую взвешенную величину, уравнение для расчета которой удобнее записать в логарифмической форме (в виде правила логарифмической аддитивности теплоемкостей компонентов):

$$\lg k_{\rm eff} = \varphi_1 \lg k_1 + \varphi_2 \lg k_2. \tag{7}$$

При этом численно уравнение Максвелла (1) отвечает случаю, когда показатель степени *n* в уравнении (6) зависит от концентрации дисперсной фазы (как среднее гармоническое взвешенное) и принимает значение, равное -0.34 при $\phi \rightarrow 0$ (т. е. при отсутствии наполнителя) и -0.76 при $\phi \rightarrow 1$.

Сравним значения теплопроводностей, рассчитанные как средние арифметическое, геометрическое и гармоническое, а также по уравнению Максвелла для модельной суспензии с сильно различающимися значениями удельной теплопроводности частиц и непрерывной среды — 1000 и 1 Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно (рис. 2). В полулогарифмических координатах концентрационная зависимость среднего геометрического представляет собой прямую, соединяющую точки, соответствующие удельным теплопроводностям чистых компонентов смеси. Такую зависимость теплопроводности можно ожидать при формировании гомогенных смесей, тогда как в случае гетерогенного строения образцов теплопроводность будет отклоняться в большую или меньшую сторону. Отрицательное отклонение характерно при статистическом распределении частиц в непрерывной фазе, тогда как положительное возможно лишь при их структурировании. При этом в первом случае не стоит ожидать существенного прироста теплопроводности даже при высоких степенях наполнения, тогда как во втором такой прирост возможен.

Как правило, стремление исследователей состоит в радикальном (на порядки) повышении теплопроводности среды малой добавкой теплопроводящих частиц, чья итоговая концентрация не будет превышать 1–5 об%. При различии теплопроводности среды и частиц в 1000 раз (а это близко к максимуму, реально достижимому на практике) простое диспергирова-

^{*} Разрешение на публикацию получено 02.10.2020, © 1958 American Chemical Society.



Рис. 2. Теоретические расчеты теплопроводности модельной суспензии, частицы которой превосходят по теплопроводности непрерывную среду в 1000 раз.

Теплопроводность рассчитана как среднее взвешенное арифметическое (1), геометрическое (2) и гармоническое (4), а также по уравнению Максвелла (3).

ние частиц не позволит повысить теплопроводность выше, чем на 16% даже при их 5%-ном содержании (табл. 1). Существенного прироста теплопроводности при низкой объемной доле частиц можно достичь только в случае реализации среднеарифметического усреднения, на которое можно надеяться при условии формирования частицами пространственной перколяционной структуры. При этом контакты между частицами в этой системе должны быть фазовыми, а не коагуляционными (осуществляемыми через тонкую прослойку непрерывной среды) [53].

Большинство исследователей не уделяет внимания возможности структурирования частиц наполнителя в

матрице и не ставят его своей целью. Более того, если рассматривать циркулирующие теплоносители, то для них улучшение теплопроводящих свойств благодаря структурообразованию является невозможным, поскольку перколяционная структура дисперсной фазы разрушается при течении материала независимо от фазового состояния частиц [54]. При таких условиях нет причин надеяться, что теплопроводность смеси будет превышать величину, предсказываемую уравнением Максвелла. Тогда, казалось бы, остается еще возможность повышения теплопроводности среды использованием частиц наиболее теплопроводящих материалов. Однако даже если теплопроводность частиц различается на один-два порядка, их теоретическое влияние на теплопроводность жидкости все равно является схожим (табл. 2). Иными словами, нельзя ожидать существенного прироста теплопроводности смеси только благодаря разнице в теплопроводностях ее компонентов — основную роль в определении теплопроводности суспензии играет концентрация частиц.

Более того, при рассмотрении свойств твердых частиц нельзя забывать о возможной анизотропии их свойств. Графен и оксид графена привлекают внимание исследователей, занимающихся улучшением теплопроводимости сред, благодаря крайне высокой удельной теплопроводности, которую для обоих соединений оценивают в интервале от 2000 до 4000 Вт·м⁻¹·K⁻¹. Однако это характеристика теплопроводимости в двух направлениях, лежащих в плоскости поверхности частиц графена, в то время как в третьем, перпендикулярном направлении теплопроводность относительно мала — 6 Вт·м⁻¹·K⁻¹ [56]. Диспергирование частиц приводит к их хаотичному расположению в среде, поэтому для расчета тепло-

Таблица 1

Теоретическая теплопроводность суспензии с низкой теплопроводностью непрерывной среды (*k* =1 Вт·м⁻¹·K⁻¹) и высокой теплопроводностью дисперсной фазы (*k* =1000 Вт·м⁻¹·K⁻¹)

| Вариант усреднения | Доля частиц, об% | Теплопроводность смеси, Вт·м ⁻¹ ·K ⁻¹ | Прирост теплопроводности, % |
|------------------------|------------------|--|-----------------------------|
| Среднее арифметическое | 1 | 11 | 1000 |
| | 5 | 51 | 5000 |
| Среднее геометрическое | 1 | 1.07 | 7 |
| | 5 | 1.41 | 41 |
| По Максвеллу | 1 | 1.03 | 3 |
| | 5 | 1.16 | 16 |
| Среднее гармоническое | 1 | 1.01 | 1 |
| | 5 | 1.05 | 5 |

| 1 , , | 5 1 | , , , , , , | , | 51 |
|--------------------------------|--|---------------------|--|-----------------------------|
| Материал частиц | Теплопроводность частиц,* Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹ | Доля частиц, об% | Теплопроводность смеси, Вт∙м ⁻¹ ∙К ⁻¹ | Прирост теплопроводности, % |
| Al ₂ O ₃ | 40 | 1 | 0.625 | 2.9 |
| | 40 | 5 | 0.698 | 15.1 |
| Al | 236 | 1 | 0.625 | 3.0 |
| | | 5 | 0.702 | 15.7 |
| Графен | 3000 | 1 | 0.625 | 3.0 |
| | | 5 | 0.703 | 15.8 |
| | | | | |

Таблица 2 Теплопроводность суспензий различных частиц в воде ($k = 0.607 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) согласно уравнению Максвелла

* По данным работы [55].

проводности смеси следует использовать усредненную удельную теплопроводность графена. Ее можно рассчитать по уравнению (6) с учетом того, что в двух направлениях графен проводит с одной теплопроводностью ($\phi_1 = 0.667$, $k_1 = 3000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), а в третьем — с другой ($\phi_2 = 0.333$, $k_2 = 6$ Вт·м⁻¹·K⁻¹). Использование средних арифметического, геометрического и гармонического позволяет оценить среднюю теплопроводность графена, которая составляет 2012, 390 и 18.1 Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно. Согласно собственным экспериментальным данным авторов, измеривших теплопроводность прессованной таблетки из графена стационарным методом, она равна 21.3 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Таким образом, в случае анизотропии свойств частиц их эффективная теплопроводность есть среднее гармоническое взвешенное компонент тензора теплопроводности, что позволяет оценить теплопроводность других анизотропных материалов, например, углеродных нанотрубок (получается равной 8.9 Вт·м⁻¹·К⁻¹). Кроме того, это позволяет сделать заключение, что широкое использование аллотропных модификаций углерода с целью повышения теплопроводности сред является неоправданным, так как по эффективной теплопроводности они уступают чистым металлам, а также многим бинарным соединениям металлов с неметаллами (оксидам, нитридам и т. д.).

В итоге, с точки зрения теории, кратного прироста теплопроводности можно добиться только для покоящейся жидкости при условии формирования в ней особой структуры наполнителя, тогда как во всех остальных случаях прирост не может превышать нескольких десятков процентов, и то только в случае достаточно большого содержания частиц (>10 об%) с высокой теплопроводностью. Рассмотрим имеющуюся информацию об основных методах и результатах исследования теплопроводности дисперсий различными научными группами.

Экспериментальные данные

Методы экспериментальных исследований. Существует довольно много методов измерения теплопроводности, при этом каждый из них подходит для определенного интервала температур, но в целом все они делятся на две большие группы стационарных и нестационарных методов, различающихся тем, изменяется ли температура материала во время измерения [57].

Стационарные методы оценки теплопроводности основаны на законе Фурье; при этом для данных методов характерен непосредственный контакт образца с нагревательным элементом. Применение стационарных методов определения теплопроводности ограничивается следующими факторами: данный метод используется в основном для сыпучих материалов, и, следовательно, требуется большая площадь контакта, что делает метод чувствительным к теплопотерям и приводит к снижению точности измерений; кроме того, установление стационарности процесса требует большого количества времени (до нескольких часов) [58]. Выделяют абсолютные и относительные стационарные методы измерения [59]. Абсолютные методы в основном применяют для образцов прямоугольной или цилиндрической формы, а теплопроводность рассчитывают в соответствии с законом Фурье. Основная задача абсолютного метода измерения теплопроводности заключается в точном измерении как скорости теплового потока через образец с учетом тепловых потерь, так и возникающей разницы температур. При этом тепловые потери возникают в результате конвекции, теплообмена с окружающей средой и разогрева проводов термопары [60, 61].

В отличие от абсолютного метода относительный не требует точной оценки теплового потока, а основан на применении эталонного образца с известной величиной теплопроводности [62–64]. При этом данный метод позволяет достигать большей точности, когда теплопроводность образца сопоставима с теплопроводностью эталона. Среди относительных методов выделяют метод радиального теплового потока [65], позволяющий уменьшить теплопотери при высокотемпературных испытаниях, а также метод параллельных измерений, предназначенный для образцов малого размера [66].

Нестационарные методы измерения теплопроводности лишены такого недостатка, присущего стационарным методам, как высокая роль тепловых потерь [67]. Данные методы основаны на том, что источником тепла является либо импульсное внешнее воздействие, либо периодический тепловой поток. Одним из наиболее востребованных нестационарных методов измерения теплопроводности твердых материалов является метод горячей проволоки [68], который основан на регистрации кратковременного повышения температуры вертикальной тонкой металлической проволоки бесконечной длины при ступенчатом приложении к ней электрического напряжения [69-71]. Проволока погружается в жидкость и одновременно действует и как нагревательный элемент, и как термометр сопротивления. Для метода нестационарной горячей проволоки полностью разработана теория, и теплопроводность измеряется с высокой точностью [72]. При испытаниях отсутствует конвекционный теплообмен и необходимость в калибровке, время эксперимента составляет около 1 с, а сам метод подходит для измерения свойств материалов с низкой теплопроводностью.

Еще одним распространенным нестационарным методом является метод плоского источника, в котором вместо проволоки нагревают металлическую пластину или диск [73]. Данный метод позволяет оценивать теплопроводность материалов в широком диапазоне от 0.05 до 500 Вт·м⁻¹·К⁻¹ с верхним температурным пределом 500 К [74]. К нестационарным методам измерения теплопроводности также относят метод температурных колебаний [75, 76] и трехчастотный (3ω) метод [77-79]. В методе температурных колебаний измеряют температуропроводность жидкости, помещенной между двумя нагревателями, и затем рассчитывают ее теплопроводность исходя из объемной теплоемкости образца. В трехчастотном методе через металлическую проволоку, подвешенную в жидкости, пропускают переменный ток частотой (0, который генерирует периодический нагрев среды и проволоки с частотой 2ω, что в свою очередь вызывает осцилляцию напряжения на проволоке с частотой 30, амплитуду которого измеряют для дальнейшего расчета теплопроводности [80]. Данный метод хорошо подходит для измерения температурной зависимости теплопроводности наножидкостей.

Кроме того, для измерения теплопроводности различных сред нашли ограниченное распространение другие методы: линейного источника [81, 82], оптический [83] и диффузионный [84]. Таким образом, разнообразие применяемых методов велико, и сами они используют разные физические принципы исследования свойств. Это является скорее недостатком, способным привести к тому, что теплопроводность одного и того же образца будет оценена разной разными группами исследователей. Более того, многие из методов основаны на применении образцов сравнения, теплопроводность которых может на порядки отличаться от теплопроводности исследуемых сред, что может обусловливать высокую погрешности измеряемых величин.

Приготовление наножидкостей

Приготовление стабильных наножидкостей с хорошим диспергированием наночастиц имеет решающее значение для их применения. Существуют два основных метода получения наножидкостей: одностадийный и двустадийный [44]. В двустадийном процессе сначала синтезируют наночастицы конденсацией паров в инертной среде [85], а затем диспергируют их в жидкости. При использовании данного метода возможна агломерация наночастиц, и для получения устойчивых наножидкостей этим путем может потребоваться эффективная процедура смешения, а также условие низкой концентрации наночастиц. Преимуществом двустадийного процесса является то, что метод газофазного синтеза наночастиц позволяет производить их в больших объемах, снижая себестоимость итоговой наножидкости.

В методе прямого испарения синтез наночастиц и их диспергирование в жидкости производят за один шаг. Как и в случае газофазного синтеза, эта технология включает испарение исходного материала будущих частиц, которое проводят в условиях вакуума. Затем проводят конденсацию полученных паров прямо в среде текущей жидкости, сводя к минимуму агломерацию формирующихся наночастиц [86]. Недостатками метода является то, что жидкость должна иметь очень низкое давление пара и что таким путем можно производить ограниченное количество наножидкостей. По этим причинам в настоящее время большинство исследователей на практике используют двухэтапный процесс. Это приводит к тому, что группы исследователей, работая с одинаковыми исходными материалами, могут получать дисперсии с разными свойствами из-за разных способов смешения, приводящих к разной структурной организации наночастиц в непрерывной фазе.

Влияние различных факторов на теплопроводность наножидкостей

На основании многочисленных исследований выделяют несколько факторов, влияющих на повышение теплопроводности наножидкости, к которым относят объемную концентрацию частиц, их материал, размер и форму, природу базовой жидкости, температуру и наличие добавок [12].

Материал частии. Первым типом исследованных наножидкостей стали суспензии наночастиц оксидов металлов — Al₂O₃ и CuO [6, 33], для которых обнаружили небольшое, но аномальное увеличение теплопроводности (на 2-18% больше величин, предсказываемых моделью Максвелла). Появление наножидкостей на основе металлических частиц, например частиц меди в среде трансформаторного масла, стало большим шагом вперед с точки зрения повышения теплопроводящих свойств [8]. Однако наиболее высокие результаты удалось достичь использованием углеродных нанотрубок. Наибольшее увеличение теплопроводности (на 160%) наблюдали при наполнении моторного масла многослойными углеродными нанотрубками до концентрации 1 об% [9]; схожие результаты были также отмечены в других работах [87-89]. В общем случае при использовании частиц с низкой теплопроводностью (например, оксидов) их материал практически не влияет на усиление теплопроводности среды, тогда как применение частиц с более высокой теплопроводностью (металлов или углеродсодержащих) дает схожий прирост свойств при значительно меньшей степени наполнения. Тем не менее наночастицы с высокой проводимостью не всегда эффективны для повышения теплопроводности наножидкостей [90, 91].

Объемная концентрация частиц. С увеличением объемной концентрации частиц теплопроводность модифицированной среды увеличивается (как и должно быть в соответствии с уравнением Максвелла). Однако экспериментально показано аномальное увеличение теплопроводности наножидкостей при очень низкой объемной доле наночастиц [9, 92]. В частности, отмечена нелинейная зависимость увеличения теплопроводности от их концентрации [93]. Кроме того, в ряде работ продемонстрировано отклонение значений теплопроводности от теории Максвелла в меньшую сторону [94, 95], что объяснялось агрегативной неустойчивостью систем [95]. Размер частиц. С одной стороны, размер частиц не влияет на теплопроводность смеси согласно модели Максвелла. С другой — уменьшение эффективного диаметра частиц не только увеличивает удельную площадь контакта между частицами и жидкой средой, но также может обусловливать возникновение специфических механизмов повышения теплоотдачи [36, 96, 97]. Например, известен результат аномального повышения наночастицами золота (размерами около 10–20 нм и концентрацией 0.0013–0.011 об%) теплопроводности толуола на 3.2–7% [98]. Схожий результат показан для наночастиц меди в среде этиленгликоля – 40%-ный прирост теплопроводности при малом размере частиц (10 нм) и их низкой концентрации (0.3%) [7].

Наиболее часто в работах демонстрируется повышение теплопроводящих свойств среды с уменьшением размера частиц: увеличение на 11-24% теплопроводности 0.1%-ной водной дисперсии наночастиц меди с уменьшением их диаметра от 300 до 50 нм [99] или прирост на 9-15% теплопроводности 1%-ной водной дисперсии наночастиц оксида алюминия с уменьшением их диаметра от 150 до 11 нм [100, 101]. В то же время прирост теплопроводности этиленгликоля, содержащего 1.8% Al₂O₃, снижается с 10 до 6% при уменьшении диаметра частиц с 60 до 15 нм [102]. Можно предположить, что на свойства наножидкостей оказывает влияние агломерация наночастиц, которая усиливается с уменьшением их размера и возможность которой многие авторы не принимают во внимание, считая размер и форму частиц дисперсии совпадающими с данными производителя.

Форма частиц. Согласно уравнению Гамильтона-Кроссера (3), теплопроводность дисперсии должна расти с уменьшением сферичности частиц. Действительно, эксперименты показывают, что удлиненные частицы превосходят сферические по повышению теплопроводности. Например, при переходе от сферических (15 нм) к палочкообразным (10 × 40 нм) наночастицам диоксида титана теплопроводность их 5%-ных водных дисперсий повышается с 30 до 33% [10]. Тем не менее объем экспериментальных данных о повышении теплопроводности сред анизометричными наночастицами достаточно мал. В то же время последние способны к формированию перколяционных твердообразных структур при низких концентрациях [103-105], что может обусловливать интерес их применения для получения неподвижных сред с высокой теплопроводностью или сред, теплопроводность которых можно ступенчато в разы изменять приложением внешнего механического поля.

Базовая жидкость. Согласно уравнению Максвелла (1), теплопроводность дисперсии в первую очередь определяется теплопроводностью базовой жидкости. Кроме того, сродство между жидкостью и поверхностью частиц оказывает влияние на агломерацию и структурообразование последних: в зависимости от среды наночастицы одного и того же материала могут как дезагломерироваться до первичных частиц, так и сформировать твердообразную структуру [106]. Экспериментальные исследования показывают, что больший прирост теплопроводности при использовании одних и тех же наночастиц наблюдается при модификации ими среды с меньшей теплопроводностью. Например, 1% многостенных углеродных нанотрубок (15 нм диаметр, 30 мкм длина) повышает теплопроводность децена ($k = 0.131 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), этиленгликоля (0.256 Вт·м⁻¹·К⁻¹) и воды (0.607 Вт·м⁻¹·К⁻¹) соответственно на 19.6, 12.7 и 7% [107]. Схожий результат получен для 5%-ных дисперсий сферических частиц оксида алюминия (60.4 нм), повышающих теплопроводность воды на 21%, этиленгликоля на 30% и минерального масла на 39% [108, 109]. В то же время введение такого же количества частиц Al₂O₃, но меньшего диаметра (28 нм) дает повышение теплопроводности воды и минерального масла на 15 и 13% соответственно, а этиленгликоля — на 25% [33]. Вероятно, последний результат обусловлен агломерацией наночастиц в воде и минеральном масле и, наоборот, их хорошим диспергированием в среде гликоля, как это было ранее показано для схожих по свойствам наночастиц диоксида кремния [47, 106].

Температура. С повышением температуры теплопроводность полярных жидкостей растет, тогда как неполярных падает [110]. Экспериментальные результаты в целом согласуются с этим, но в ряде работ отмечено более сильное повышение теплопроводности наножидкостей с повышением температуры, что связывают с ускорением броуновского движения частиц [6, 76, 98].

Влияние добавок. Для предотвращения агломерации наночастиц и придания устойчивости дисперсиям в них вводят поверхностно-активные вещества, такие как тиогликолевая кислота, додецилсульфанат натрия, бромид гексадецилтриметиламмония и др. При их использовании отмечают некоторое повышение теплопроводности дисперсий, что может быть обусловлено уменьшением размера частиц [7, 87, 111].

Поведение наножидкостей в потоке. Выше уже отмечалось, что теплопроводность текущей и покоящейся наножидкости может существенно различаться, если наночастицы в ней способны к структурированию с образованием перколяционной сетки, приводящей к вязкопластичному поведению [112]. Вязкопластичность означает твердообразное поведение системы при низких напряжениях и ее текучесть при высоких напряжениях, превышающих предел текучести и разрушающих пространственную структуру частиц [113]. Однако течение наножидкости может осуществляться как в ламинарном, так и в турбулентном режиме, и, кроме того, ее применение возможно в условиях кипения [114, 115]. Это делает важным измерение теплопередающих характеристик наножидкостей непосредственно в условиях их применения [116], хотя экспериментальные исследования в данной области единичны. При этом, несмотря на то что увеличение теплопроводности является важным показателем улучшения теплопередачи жидкости, с практической точки зрения сравнение разных теплоносителей часто осуществляют посредством использования коэффициента теплопередачи, повышение которого способствует уменьшению размеров тепловых энергетических систем и улучшению эффективности использования энергии и топлива [12].

При использовании водных дисперсий оксида алюминия в режиме ламинарного течения с увеличением объемной концентрации частиц теплопередача усиливается, как и теплопроводность. Однако усиление теплопередачи выше и достигает 40% (при 1.6%-ном содержании частиц), тогда как улучшение теплопроводности во всех случаях не превышает 15% [117]. Различное влияние на теплофизические характеристики связывают с микроконвекцией наночастиц и их взаимодействием с жидкостью. Подобные эксперименты с углеродными нанотрубками в воде также показывают увеличение теплопередачи [118].

В условиях турбулентного течения наножидкостей на водной основе, содержащих частицы Al_2O_3 , TiO_2 или Cu, заметного увеличения теплопередачи не происходит [119, 120]. При одинаковых объемных концентрациях (например, 1 об%) усиление теплопередачи самое высокое для частиц Cu (15%), меньшее для частиц Al_2O_3 (10%) и наименьшее для частиц TiO_2 (3%), что согласуется со снижением теплопроводности в ряду этих материалов (400, 40 и 8.6 $Bt \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ соответственно [55]). Улучшение теплопроводности при этом сопоставимо с увеличением теплопередачи.

При использовании водных дисперсий Al₂O₃ в условиях кипения наличие в них частиц не приводит к увеличению коэффициента теплопередачи [121]. Более того, добавление частиц уменьшает теплопередачу независимо от их размера, хотя и несколько повышает теплопроводность. Плохие характеристики наножидкости связывают с оседанием частиц на нагретых поверхностях. Однако снижение концентрации частиц (до 0.31 об% и менее) и их электростатическая стабилизация (снижением pH до 7.0) изменяют ситуацию и позволяют усилить теплообмен в условиях кипения на 20–40% [122].

Обобщенные экспериментальные данные

В табл. 3 представлены экспериментальные данные многочисленных исследований теплопроводности дисперсий различных наночастиц в воде, этиленгликоле, минеральном масле и других средах. В качестве материала наночастиц использовали соединения кремния (SiO₂, SiC), оксиды металлов (TiO₂, Fe₃O₄, Al₂O₃, CuO), металлы (Fe, Al, Au, Cu, Ag) и аллотропные модификации углерода (одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, алмаз, графен). В некоторые дисперсии были добавлены стабилизаторы, такие как тиогликолевая кислота, додецилсульфанат натрия и бромид гексадецилтриметиламмония. Данные для табл. 3 собраны из различных источников и не являются полными за весь период изучения теплопроводящих наножидкостей, однако репрезентативно отражают основные тенденции исследований в данном направлении. Наночастицы расположены в порядке возрастания теплопроводности материала. Температура всех измерений была комнатной, за исключением некоторых обозначенных случаев.

Таблица 3 Экспериментальные ланные по теплопроволности лисперсий различных наночастии

| | 1 | | 1 | . 1 1 | | |
|--------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------|----------------------------------|----------------------|--------------------------|
| Материал частиц | Размер частиц, нм | Доля ча- стиц, об% | Среда | Прирост тепло- проводности, % | Метод измере- ния | Литературный источник |
| SiO ₂ | 12 | 4 | Вода | 2.5 | Ι | [123] |
| SiC | 26 | 4.2 | Вода | 15.8 | II | [108] |
| TiO ₂ | 15 | 5 | Вода | 30 | II | [93] |
| TiO ₂ | 10×40 | 5 | Вода | 33 | II | [93] |
| TiO ₂ | 15 | 5 | ЭГ | 18 | II | [124] |
| TiO ₂ | 34 | 0.66 | Вода | 6 | II | [125] |
| TiO ₂ | 40 | 5 | ЭГ | 13 | III | [126] |
| Fe ₃ O ₄ | 10 | 4 | Вода | 38 | II | [127] |
| Al_2O_3 | 13 | 1.4 | ЭГ | 2.1 | II | [95] |
| Al_2O_3 | 13 | 1.4 | Изопропанол | 39 | II | [95] |
| Al_2O_3 | 13 | 1.4 | Вода/ЭГ | 4.2 | II | [94] |
| Al_2O_3 | 20 | 1 | Вода | 16 | IV | [84] |
| Al_2O_3 | 28 | 3 | Вода | 12 | III | [33] |
| Al_2O_3 | 28 | 5 | ЭГ | 26 | III | [33] |
| Al_2O_3 | 29 | 4 | ЭГ | 18 | III | [126] |
| Al_2O_3 | 30 | 1.5 | Вода | 3 | Ι | [123] |
| Al_2O_3 | 33 | 5 | Вода | 29 | II | [128] |
| Al_2O_3 | 36 | 10 | Вода | 30 | III, 34°C | [129] |
| Al_2O_3 | 38 | 4 | Вода | 10 | II | [6] |
| Al_2O_3 | 38 | 5 | ЭГ | 18 | II | [6] |
| Al_2O_3 | 38 | 1 | Вода | 2 | V | [76] |
| Al_2O_3 | 38 | 1 | Вода | 10.8 | V, 51°C | [76] |
| Al_2O_3 | 60 | 5 | ЭГ | 30 | II | [130] |
| Al_2O_3 | 80 | 5 | Вода | 24 | II | [131] |
| CuO | 12 | 1 | ЭГ | 6 | II | [132] |
| CuO | 24 | 3.5 | Вода | 12 | II | [6] |

| Материал частиц | Размер частиц, нм | Доля ча- стиц, об% | Среда | Прирост тепло- проводности, % | Метод измере- ния | Литературный источник |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------------|
| CuO | 24 | 4 | ЭГ | 20 | II | [6] |
| CuO | 29 | 6 | Вода | 52 | III, 34°C | [129] |
| CuO | 29 | 5 | ЭГ | 23 | II | [133] |
| CuO | 35 | 4 | ЭГ | 22 | II | [7] |
| CuO | 35 | 1 | ЭГ | 9 | II | [89] |
| CuO | 36 | 5 | Вода | 60 | II | [128] |
| CuO | 50 | 0.4 | Вода | 17 | III | [134] |
| Fe | 10 | 0.55 | ЭГ | 18 | II | [90] |
| Al | 80 | 5 | ЭГ | 45 | II | [124] |
| Au | 10–20 | 0.008 | Толуол | 5.5 | II, 30°C | [98] |
| Au | 4 | 0.00013 | Вода | 20 | II, 30°C | [135] |
| Au | 4 | 0.018 | Этанол | 1.3 | VI | [83] |
| Al ₇₀ Cu ₃₀ | 20-40 | 2.5 | ЭГ | 120 | VII | [136] |
| Cu | <10 | 0.3 | ЭГ/ТК | 40 | II | [7] |
| Cu | 10 | 3 | Вода | 70 | II | [137] |
| Cu | 100 | 5 | Вода | 54 | II | [8] |
| Cu | 100 | 5 | Масло | 28 | II | [8] |
| Cu | 35 | 2 | Вода | 24 | II | [138] |
| Cu | 35 | 0.052 | Масло | 44 | II | [128] |
| Ag | 8-15 | 0.4 | Вода | 11 | II | [139] |
| ОУНТ | 1×10^3 | 1 | Эпоксидная смола | 125 | II | [140] |
| ОУНТ | 15×10^3 | 0.2 | Вода | 17 | II | [94] |
| МУНТ | $25 \times 50 \times 10^3$ | 1 | Масло | 160 | II | [9] |
| МУНТ | $15 	imes 30 	imes 10^3$ | 1 | Децен | 19.6 | II | [107] |
| МУНТ | $15 	imes 30 	imes 10^3$ | 1 | ЭГ | 12.7 | II | [107] |
| МУНТ | $15 	imes 30 	imes 10^3$ | 1 | Вода | 7 | II | [107] |
| МУНТ | $100 \times 50 \times 10^3$ | 0.6 | Вода/ГТАБ | 34 | II | [87] |
| МУНТ | $100 \times 50 \times 10^3$ | 0.6 | Вода/ДСН | 38 | II | [111] |
| МУНТ | $20 \times 30 \times 10^3$ | 1 | Вода | 11.3 | II | [141] |
| МУНТ | $35 	imes 10 	imes 10^3$ | 1 | ЭГ | 12.4 | III | [88] |
| МУНТ | $35 	imes 10 	imes 10^3$ | 2 | Масло | 30 | III | [88] |
| Алмаз | 30–40 | 1.32 | ЭГ | 75 | II | [139] |
| Оксид графена | — | 1.25 | Вода | 69.5 | Ι | [142] |
| Графен | $1-5 \times 15 \times 10^3$ | 5 | Парафин | 6.3 | VII | [143] |
| Графен | $6-8 \times 15 \times 10^3$ | 5 | Парафин | 107.5 | VII | [143] |
| Графен | $11-15 \times 15 \times 10^3$ | 5 | Парафин | 113.7 | VII | [143] |

П р и м е ч а н и е. ОУНТ и МУНТ — одностенные и многостенные углеродные нанотрубки соответственно, ЭГ — этиленгликоль, ТК — тиогликолевая кислота, ДСН — додецилсульфанат натрия, ГТАБ — бромид гексадецилтриметиламмония; І — Зω-метод, II — метод горячей проволоки, III — стационарный метод, IV — диффузионный метод, V — метод температурных колебаний, VI — оптический метод, VII — метод линейного источника; также указана температура в случае отличия ее от комнатной. На основании данных табл. 3 прежде всего следует отметить очень большой разброс значений теплопроводности, измеренной для дисперсий одного и того же состава разными группами исследователей. Это подчеркивает тот факт, что теплопроводность наножидкостей может зависеть от способа их приготовления, исходных размеров наночастиц, добавления стабилизаторов, условий и методов проведения испытаний и т. д. Тем не менее некоторые заключения возможны.

Наибольшего улучшения теплопроводности (160%) удалось добиться при модификации масла углеродными нанотрубками в количестве 1 об% [9]. Также неплохие результаты (прирост k на 34–125%) были достигнуты при использовании других аллотропных модификаций углерода (алмаза и графена), которые использовали в интервале концентраций 0.6–5 об%. При этом улучшение теплопроводности графеном снижается с уменьшением числа неэкс-

фолиированных графеновых слоев в составе наночастицы, что может быть обусловлено разрушением тонких пластинок графена в условиях смешения: повышение теплопроводности парафина при наполнении его 5 об% графеновых частиц с толщиною 1-5, 6-8 и 11-15 нм составляет соответственно 6.3, 107.5 и 113.7% [143]. Отдельно можно отметить аномально высокое повышение теплопроводности очень малыми добавками (0.0001-0.05 об%) наночастиц меди и золота. Во всех этих случаях существенного улучшения теплопроводности величина прироста близка к той, которую можно было бы ожидать при выполнении правила арифметического усреднения теплопроводностей компонентов [уравнение (4)], т. е. при образовании перколяционной структуры из теплопроводящих наночастиц в объеме покоящейся жидкости. Однако нет никаких экспериментальных подтверждений наличию подобных структур в данных образцах из-за неуделения внимания данной



Рис. 3. Относительный прирост теплопроводности жидкостей, содержащих наночастицы разной природы и концентрации [146].*

Прямыми линиями показаны результаты расчета теплопроводности дисперсий как среднего взвешенного арифметического (1), геометрического (2) и гармонического (4), а также по уравнению Максвелла (3).

^{*} Разрешение на публикацию получено 02.10.2020, © 2007 Elsevier.

возможности исследователями. В то же время регистрацию пространственного структурообразования довольно легко было бы осуществить методом ротационной реометрии по твердообразному поведению дисперсий и (или) наличию у них предела текучести, в том числе в случае образцов, содержащих низкие концентрации наночастиц металлов на уровне 0.001– 0.01% [144, 145].

Если рассмотреть массив экспериментальных данных о влиянии концентрации наночастиц на относительную теплопроводность дисперсий [146] во взаимосвязи с теоретическими прогнозами по уравнениям (1), (4), (5) и (7) — соотношению Максвелла и различным вариантам расчета средних, то единой универсальной зависимости выделить нельзя (рис. 3). Бо́льшая часть точек (~60%) лежит в области, ограниченной двумя прямыми — результатами расчетов среднего геометрического и теоретической теплопроводности по Максвеллу (небольшая часть точек лежит немного выше или ниже этих двух прямых, что может объясняться погрешностью при проведении измерений). Отклонение значений от теории Максвелла в сторону повышения теплопроводности объяснено многочисленными гипотезами, основанными на малых размерах наночастиц и перечисленными во введении. Вероятно, данное повышение теплопроводности в результате специфического влияния наночастиц не может превышать такового, которое можно было бы ожидать при формировании наночастицами и средой гомогенной смеси (т. е. выполнения правила логарифмической аддитивности теплоемкостей компонентов). В то же время около 10% точек лежат близко к прямой, рассчитанной по правилу арифметического усреднения. Эти точки отвечают дисперсиям наночастиц металлов (меди, золота, железа), структура которых подробно не исследована, что не позволяет сделать однозначный вывод о природе и механизме аномального повышения теплопроводности данных систем.

Заключение

Жидкие дисперсии наноразмерных частиц (наножидкости) продолжают вызывать интерес исследователей благодаря востребованности и множеству потенциальных областей применения. Однако их тепловые характеристики оставляют желать лучшего: в большинстве случаев относительный прирост теплопроводности при добавлении наночастиц не превышает 10%, хороший результат находится на уровне 15–40%, и только в единичных работах продемонстрировано более существенное улучшение, впрочем не превышающее 110-160%. Иными словами, введением наночастиц можно добиться ограниченного, но никак не кратного повышения теплопроводности жидкостей. Более того, имеющийся большой массив экспериментальных данных является противоречивым, породившим разнообразие предлагаемых механизмов улучшения теплопроводности сред наноразмерными частицами. В настоящее время не существует общепринятого механизма или теории для прогнозирования повышения теплопроводности наножилкостей. Ни одна модель не может точно предсказать их эффективную теплопроводность. Это результат широкого разнообразия применяемых методов измерений с неустановленными погрешностями, а также отсутствия внимания у большинства исследователей к определению реальных размеров наночастиц в дисперсиях, возможной анизотропии их свойств и их пространственному структурированию, на которые оказывают влияние как стабилизирующие добавки дисперсии, так и метод ее смешения. Без стандартизации методологии измерения теплопроводности наножидкостей и обязательной характеризации их структуры данная область исследований так и будет оставаться на низком, по большей части спекулятивном уровне. Кроме того, необходимо понимание, что теплопроводности покоящихся, кипящих или текущих в разных режимах сред могут существенно различаться, в связи с чем необходимо расширение экспериментальных работ в область исследования наножидкостей в условиях их вероятного применения.

Финансирование работы

Обзор выполнен за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00178).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данном обзоре.

Информация об авторах

Макарова Вероника Викторовна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3488-1630 Горбачева Светлана Николаевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0950-2010 Антонов Сергей Вячеславович, к.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8966-7906 Ильин Сергей Олегович, к.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7947-8845

Список литературы

- [1] *Levenspiel O.* Engineering flow and heat exchange. Springer, New York, 2014. P. 179–208.
- [2] *Faghri A., Zhang Y.* Fundamentals of multiphase heat transfer and flow. Springer, Cham., 2020. P. 1–33.
- [3] Maxwell J. C. A treatise on electricity and magnetism. V. 1. Clarendon Press, Oxford, U.K., 1881. P. 37–39.
- [4] Das S. K., Choi S. U. S., Patel H. E. Heat transfer in nanofluids — a review // Heat Transfer Eng. 2006.
 V. 27. N 10. P. 3–19. https://doi.org/10.1080/01457630600904593
- [5] Choi S. U. S. Eastman J. A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles // International mechanical engineering congress and exhibition. San Francisco, CA (United States). 12– 17 Nov., 1995. P. 99–105.
- [6] Lee S., Choi S. U. S., Li S., Eastman J. A. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles // J. Heat Transfer. 1999. V. 121. N 2. P. 280–289. https://doi.org/10.1115/1.2825978
- [7] Eastman J. A., Choi S. U. S., Li S., Yu W., Thompson L. J. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycolbased nanofluids containing copper nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 6. P. 718–720. https://doi.org/10.1063/1.1341218
- [8] Xuan Y., Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids // Int. J. Heat Fluid Flow. 2000. V. 21. N 1. P. 58–64. https://doi.org/10.1016/S0142-727X(99)00067-3
- [9] Choi S. U. S., Zhang Z. G., Lockwood F. E., Grulke E. A. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotubes suspensions // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N 14. P. 2252–2254. https://doi.org/10.1063/1.1408272
- [10] Choi S. U. S., Zhang Z. G., Keblinski P. Nanofluids // Encycl. Nanosci. Nanotechnol. 2004. V. 6. P. 757–773.
- [11] Zussman S. New nanofluids increase heat transfer capability // Technol. Transfer Highlights. Argonne National Laboratory. USA. 1997. V. 8. P. 4.
- [12] Yu W., France D. M., Routbort J. L., Choi S. U. S. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements // Heat Transfer Eng. 2008. V. 29. N 5. P. 432–460. https://doi.org/10.1080/01457630701850851
- [13] Devendiran D. K., Amirtham V. A. A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids // Renewable Sustainable Energy Rev. 2016. V. 60. P. 21–40. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.055
- [14] Jabbari F., Rajabpour A., Saedodin S. Thermal conductivity and viscosity of nanofluids: A review of recent molecular dynamics studies // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 174. P. 67–81. https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.08.034
- $\frac{151}{151} Canvin P P Walks P V Kniplani V M Host$
- [15] Ganvir R. B., Walke P. V., Kriplani V. M. Heat transfer characteristics in nanofluid — a review // Renewable

Sustainable Energy Rev. 2017. V. 75. P. 451–460. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.010

- [16] Ahmadi M. H., Mirlohi A., Nazari M. A., Ghasempour R. A review of thermal conductivity of various nanofluids // J. Mol. Liq. 2018. V. 265. P. 181– 188. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.124
- [17] Sajid M. U., Ali H. M. Thermal conductivity of hybrid nanofluids: A critical review // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 126. P. 211–234. https:// doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.05.021
- Sajid M. U., Ali H. M. Recent advances in application of nanofluids in heat transfer devices: A critical review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 103. P. 556–592. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.057
- [19] Simpson S., Schelfhout A., Golden C., Vafaei S. Nanofluid thermal conductivity and effective parameters // Appl. Sci. 2019. V. 9. N 1. P. 87–142. https://doi.org/10.3390/app9010087
- [20] Sezer N., Atieh M. A., Koç M. A comprehensive review on synthesis, stability, thermophysical properties, and characterization of nanofluids // Powder Technol. 2019. V. 344. P. 404–431. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.016
- [21] Yang L., Ji W., Huang J. N., Xu G. An updated review on the influential parameters on thermal conductivity of nano-fluids // J. Mol. Liq. 2019. V. 296. ID 111780. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111780
- [22] Maxwell J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism. Oxford University Press, Cambridge, 1904. P. 435– 441.
- [23] von Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen.
 I. Dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen // Ann. Phys. (Berlin). 1935. V. 416. N 7. P. 636–664. https://doi.org/10.1002/andp.19354160705
- [24] Hamilton R. L., Crosser O. K. Thermal conductivity of heterogeneous two component systems // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1962. V. 1. N 3. P. 187–191. https://doi.org/10.1021/i160003a005
- [25] Rayleigh L. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium // Philos. Mag. 1892. V. 34. N 211. P. 481–502. https://doi.org/10.1017/CBO9780511703997.005
- [26] Schwan H. P., Schwarz G., Maczuk J., Pauly H. On the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution // J. Phys. Chem. 1962.
 V. 66. N 12. P. 2626–2635. https://doi.org/10.1021/j100818a066
- [27] Lu S.-Y., Song J.-L. Effective conductivity of composites with spherical inclusions: Effective of coating and detachment // J. Appl. Phys. (Melville, NY). 1996. V. 79. N 2. P. 609–618. https://doi.org/10.1063/1.360803
- [28] Xue Q. Effective-medium theory for two-phase random composite with an interfacial shell // J. Mater. Sci. Technol. (Shenyang). 2000. V. 16. P. 367–369.

- [29] Hasselman D. P. H., Johnson L. F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance // J. Compos. Mater. 1987. V. 21. N 6. P. 508–515.
 - https://doi.org/10.1177/002199838702100602
- [30] Gitterman M. Brownian motion in fluctuating media // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. N 1. P. 303–306. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.52.303
- [31] *Wojnar R*. The Brownian motion in a thermal field // Acta Phys. Pol. B. 2001. V. 32. N 2. P. 333–349.
- [32] Jang S. P., Choi S. U. S. Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. N 21. P. 4316–4318. https://doi.org/10.1063/1.1756684
- [33] Wang X., Xu X., Choi S. U. S. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture // J. Thermophys. Heat Transfer. 1999. V. 13. N 4. P. 474–480. https://doi.org/10.2514/2.6486
- [34] Yu W., Hull J. H., Choi S. U. S. Stable and highly conductive nanofluids—experimental and theoretical studies // Proc. 6th ASME-JSME Thermal Eng. Joint Conf. Hawaiian Islands; New York. March 16–23. 2003. N TED-AJ03-384. ASME.
- [35] *Henderson J. R., van Swol F.* On the interface between a fluid and a planar wall: Theory and simulations of a hard sphere fluid at a hard wall // Mol. Phys. 1984.
 V. 51. N 4. P. 991–1010. https://doi.org/10.1080/00268978400100651
- [36] Keblinski P., Phillpot S. R., Choi S. U. S., Eastman J. A. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids) // Int. J. Heat Mass Transfer. 2002. V. 45. N 4. P. 855–863. https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00175-2
- [37] Nan C. W., Liu G., Lin Y., Li M. Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 16. P. 3549–3551. https://doi.org/10.1063/1.1808874
- [38] Xue L., Phillpot S. R., Choi S. U. S., Eastman J. A. Effect of liquid layering at the liquid–solid interface on thermal transport // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. V. 47. N 19–20. P. 4277–4284. https://doi. org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.05.016
- [39] Wang B., Zhou L., Peng X. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles // Int. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46. N 14. P. 2665–2672. https://doi.org/10.1016/S0017-9310(03)00016-4
- [40] Gao J. W., Zheng R. T., Ohtani H., Zhu D. S., Chen G. Experimental investigation of heat conduction mechanisms in nanofluids. Clue on clustering // Nano Lett. 2009. V. 9. N 12. P. 4128–4132. https://doi.org/10.1021/nl902358m
- [41] Gharagozlooo P. E., Eaton J. K., Goodson K. E. Diffusion, aggregation, and the thermal conductivity of nanofluids // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. N 10. ID 103110. https://doi.org/10.1063/1.2977868

- [42] Gharagozlooo P. E., Goodson K. E. Aggregate fractal dimensions and thermal conduction in nanofluids // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. N 7. P. 074309. https://doi.org/10.1063/1.3481423
- [43] Бошенятов Б. В. Роль взаимодействия частиц в кластерной модели теплопроводности наножидкостей // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 3. С. 17–24. https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.03.45574.16864 [Boshenyatov B. V. The role of particle interaction in the cluster model of heat conductivity of nanofluids // Tech. Phys. Lett. 2018. V. 44. N 2. P. 94–97. https:// doi.org/10.1134/S1063785018020049].
- [44] Murshed S. M. S., Leong K. C., Yang C. Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids — A critical review // Appl. Therm. Eng. 2008. V. 28. N 17–18. P. 2109–2125. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.01.005
- [45] Wang R. H., Knudsen J. G. Thermal conductivity of liquid-liquid emulsions // Ind. Eng. Chem. 1958. V. 50. N 11. P. 1667–1670. https://doi.org/10.1021/ie50587a042
- [46] *Тареев Б. М.* Теплопроводность коллоидных систем // Коллоид. журн. 1940. Т. 6. № 6. С. 545–550 [*Tareev B. M.* Thermal conductivity of colloidal systems // Colloid J. 1940. V. 6. N 6. P. 545–550].
- [47] Ильин С. О., Аринина М. П., Малкин А. Я., Куличихин В. Г. Золь-гель переход и реологические свойства дисперсий наночастиц диоксида кремния // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 5. С. 562–570 [Ilyin S. O., Arinina M. P., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G. Sol-gel transition and rheological properties of silica nanoparticle dispersions // Colloid J. 2016. V. 78. N 5. P. 608–615. https://doi.org/10.1134/S1061933X16050070].
- [48] Malkin A. Y., Ilyin S. O., Arinina M. P., KulichikhinV. G. The rheological state of suspensions in varying the surface area of nano-silica particles and molecular weight of the poly (ethylene oxide) matrix // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. N 4. P. 555–563. https://doi.org/10.1007/s00396-017-4046-4
- [49] Gorbacheva S. N., Yarmush Y. M., Ilyin S. O. Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite // Tribol. Int. 2020. V. 148. ID 106318. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106318
- [50] Ignatenko V. Y., Kostyuk A. V., Smirnova N. M., Antonov S. V., Ilyin S. O. Asphaltenes as a tackifier for hot-melt adhesives based on the styrene-isoprenestyrene block copolymer // Polym. Eng. Sci. 2020. V. 60. P. 2224–2234. https://doi.org/10.1002/pen.25465

[51] Ilyin S. O., Makarova V. V., Polyakova M. Y.,

Kulichikhin V. G. Phase state and rheology of polyisobutylene blends with silicone resin // Rheol. Acta. 2020. V. 59. P. 375–386. https://doi.org/10.1007/s00397-020-01208-6

- [52] Ilyin S. O., Makarova V. V., Polyakova M. Y., Kulichikhin V. G. Phase behavior and rheology of miscible and immiscible blends of linear and hyperbranched siloxane macromolecules // Mater. Today Commun. 2020. V. 22. ID 100833. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100833
- [53] Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39–62 [Uriev N. B. Physicochemical dynamics of disperse systems // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. N 1. P. 39–62. https://doi.org/10.1070/ RC2004v073n01ABEH000861].
- [54] Ilyin S. O., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G., Shaulov A. Y., Stegno E. V., Berlin A. A., Patlazhan S. A. Rheological properties of polyethylene/metaboric acid thermoplastic blends // Rheol. Acta. 2014. V. 53. N 5–6. P. 467–475. https://doi.org/10.1007/s00397-014-0770-6
- [55] Powell R. W., Ho C. Y., Liley P. E. Thermal conductivity of selected materials. Washington, DC: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1966. V. 8. P. 17–84.
- [56] Pop E., Varshney V., Roy A. K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications // MRS Bull. 2012. V. 37. N 12. P. 1273–1281. https://doi.org/10.1557/mrs.2012.203
- [57] Presley M. A., Christensen P. R. Thermal conductivity measurements of particulate materials 1. A review // J. Geophys. Res.: Planets. 1997. V. 102. N E3. P. 6535– 6549. https://doi.org/10.1029/96JE03302
- [58] Braun J. L., Olson D. H., Gaskins J. T., Hopkins P. E. A steady-state thermoreflectance method to measure thermal conductivity // Rev. Sci. Instrum. 2019. V. 90. N 2. ID 024905. http://dx.doi.org/10.1063/1.5056182
- [59] Zhao D. Qian X., Gu X., Jajja S. A., Yang R. Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials // J. Electron. Packag. 2016. V. 138. N 4. P. 040802–040821. https://doi.org/10.1115/1.4034605
- [60] Roder H. M., Perkins R. A., Laesecke A., de Castro C. A. N. Absolute steady-state thermal conductivity measurements by use of a transient hotwire system // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2000. V. 105. N 2. P. 221–253. https://doi.org/10.6028/jres.105.028
- [61] Reiter M., Hartman H. A new steady-state method for determining thermal conductivity // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. N 29. P. 7047–7051. https://doi.org/10.1029/JB076i029p07047
- [62] Mirkovich V. V. Comparative method and choice of standards for thermal conductivity determinations // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. N 8. P. 387–391. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14773.x
- [63] Yang D. J., Zhang Q., Chen G., Yoon S. F., Ahn J., Wang S. G., Zhou Q., Wang Q., Li J. Q. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. N 16. P. 165440–165446.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165440

- [64] Kumanek B., Janas D. Thermal conductivity of carbon nanotube networks: A review // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. N 10. P. 7397–7427. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03368-0
- [65] Kleinstreuer C., Feng Y. Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: A review // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. N 1. P. 229–242. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-229
- [66] Zawilski B. M., Littleton IV R. T., Tritt T. M. Description of the parallel thermal conductance technique for the measurement of the thermal conductivity of small diameter samples // Rev. Sci. Instrum. 2001. V. 72. N 3. P. 1770–1774. https://doi.org/10.1063/1.1347980
- [67] Paul G., Chopkar M., Manna I., Das P. K. Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2010.
 V. 14. N 7. P. 1913–1924. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.017
- [68] Nagasaka Y., Nagashima A. Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hotwire method // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1981. V. 14. P. 1435–1440. https://doi.org/10.1088/0022-3735/14/12/020
- [69] Assael M. J., Antoniadis K. D., Wakeham W. A. Historical evolution of the transient hot-wire technique // Int. J. Thermophys. 2010. V. 31. N 6. P. 1051–1072. https://doi.org/10.1007/s10765-010-0814-9
- [70] Assael M. J., Dix M., Gialou K., Vozar L., Wakeham W. A. Application of the transient hotwire technique to the measurement of the thermal conductivity of solids // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. N 3. P. 615–633. https://doi.org/10.1023/A:1015494802462
- [71] Assael M. J., Antoniadis K. D., Metaxa I. N., Mylona S. K., Assael J. A. M., Wu J., Hu M. A novel portable absolute transient hot-wire instrument for the measurement of the thermal conductivity of solids // Int. J. Thermophys. 2015. V. 36. N 10–11. P. 3083– 3105. https://doi.org/10.1007/s10765-015-1964-6
- [72] *Healy J. J., De Groot J. J., Kestin J.* The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity // Physica B+C (Amsterdam). 1976. V. 82. N 2. P. 392–408. https://doi.org/10.1016/0378-4363(76)90203-5
- [73] Log T., Gustafsson S. E. Transient plane source (TPS) technique for measuring thermal transport properties of building materials // Fire Mater. 1995. V. 19. N 1. P. 43–49. https://doi.org/10.1002/fam.810190107
- [74] Zhao D., Qian X., Gu X., Jajja S. A., Yang R. Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials // J. Electron. Packag. 2016. V. 138. N 4. ID 040802. https://doi.org/10.1115/1.4034605
- [75] *Czarnetzki W., Roetzel W.* Temperature oscillation techniques for simultaneous measurement of thermal

diffusivity and conductivity // Int. J. Thermophys. 1995. V. 16. N 2. P. 413-422.

https://doi.org/10.1007/BF01441907

- [76] Das S. K., Putra N., Thiesen P., Roetzel W. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids // J. Heat Transfer. 2003. V. 125. N 4. P. 567-574. https://doi.org/10.1115/1.1571080
- [77] Yang B., Han Z. H. Temperature-dependent thermal conductivity of nanorod-based nanofluids // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. N 8. ID 083111. https://doi.org/10.1063/1.2338424
- [78] Cahill D. G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: The 3ω method // Rev. Sci. Instrum. 1990. V. 61. N 2. P. 802-808. https://doi.org/10.1063/1.1141498
- [79] Lu L., Yi W., Zhang D. L. 3w method for specific heat and thermal conductivity measurements // Rev. Sci. Instrum. 2001. V. 72. N 7. P. 2996-3003. https://doi.org/10.1063/1.1378340
- [80] Cahill D. G., Pohl R. O. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 8. ID 4067. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.4067
- [81] Marovelli R. L., Veith K. F. Thermal conductivity of rock: Measurement by the transient line source method. US Department of the Interior: Bureau of Mines, 1965. V. 6604. P. 2-3.
- [82] Lobo H., Cohen C. Measurement of thermal conductivity of polymer melts by the line-source method // Polym. Eng. Sci. 1990. V. 30. N 2. P. 65-70. https://doi.org/10.1002/pen.760300202
- [83] Putnam S. A., Cahill D. G., Braun P. V., Ge Z., Shimmin R. G. Thermal conductivity of nanoparticle suspensions // J. Appl. Phys. (Melville, NY). 2006. V. 99. N 8. ID 084308. https://doi.org/10.1063/1.2189933
- [84] Krishnamurthy S., Bhattacharya P., Phelan P. E., Prasher R. S. Enhanced mass transport in nanofluids // Nano Lett. 2006. V.6 .N 3. P. 419-423. https://doi.org/10.1021/nl0522532
- [85] Swihart M. T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2003. V. 8. N 1. P. 127-133. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00007-4
- [86] Akoh H., Tsukasaki Y., Yatsuva S., Tasaki A. Magnetic properties of ferromagnetic ultrafine particles prepared by vacuum evaporation on running oil substrate // J. Cryst. Growth. 1978. V. 45. P. 495-500. https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90482-7
- [87] Assael M. J., Metaxa I. N., Arvanitidis J., Christophilos D., Lioutas C. Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multiwalled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants // Int. J. Thermophys. 2005. V. 26. P. 647–664.

https://doi.org/10.1007/s10765-005-5569-3

- [88] Liu M. S., Lin C. C. M., Huang I. T., Wang C. C. Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2005. V. 32. N 9. P. 1202-1210. https:// doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2005.05.005
- [89] Hwang Y.J., Ahn Y.C., Shin H.S., Lee C.G., Kim G.T., Park H. S., Lee J. K. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids // Curr. Appl. Phys. 2006. N 6. P. 1068-1071. https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.021
- [90] Hong T., Yang H., Choi C.J. Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids // J. Appl. Phys. (Melville, NY). 200. V. 97. N 6. ID 064311. https://doi.org/10.1063/1.1861145
- [91] Hong K. S., Hong T., Yang H. Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2006. V.88. N 3. ID 031901. https://doi.org/10.1063/1.2166199
- [92] Choi S. U. S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, developments and applications of non-Newtonian flows // FED (Am. Soc. Mech.). 1995. 231. P. 99-105.
- [93] Murshed S. M. S., Leong K. C., Wang C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂-water based nanofluids // Int. J. Therm. Sci. 2005. V. 44. N 4. P. 367-373. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2004.12.005
- [94] Morozova M. A., Novopashin S. A. Influence of interfacial phenomena on viscosity and thermal conductivity of nanofluids // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2019. V. 7. N 2. P. 151-165. https://doi.org/10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer. 2019031015
- [95] Бардаханов С. П., Новопашин С. А., Серебрякова М.А. Исследование теплопроводности наножидкостей на основе наночастиц оксида алюминия // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. T. 3. № 1. C. 27–33.
- [96] Yu W., Choi S. U. S. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: A renovated Maxwell model // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. N 1-2. P. 167-171. https://doi.org/10.1023/A:1024438603801
- [97] Eastman J. A., Phillpot S. R., Choi S. U. S., Keblinski P. Thermal transport in nanofluids // Annu. Rev. Mater. Res. 2004. V. 34. P. 219-246. https://doi.org/10.1146/ annurev.matsci.34.052803.090621
- [98] Patel H. E., Das S. K., Sundararajan T., Nair A. S., George B., Pradeep T. Thermal conductivity of naked and monolayer protected metal nanoparticles based nanofluids: Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. N 14. P. 2931-2933.

https://doi.org/10.1063/1.1602578

[99] Liu M., Lin M., Tsai C. Y., Wang C. Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method // Int. J. Heat Mass

Transfer. 2006. V. 49. P. 3028–3033. https:// doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.02.012

- [100] Chon C. H., Kihm K. D., Lee S. P., Choi S. U. S. Empirical correlation finding the role of temperature and particle size for nanofluid (Al₂O₃) thermal conductivity enhancement // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. N 15. ID 153107. https://doi.org/10.1063/1.2093936
- [101] Chon C. H., Kihm K. D. Thermal conductivity enhancement of nanofluids by Brownian motion // ASME J. Heat Transfer. 2005. V. 127. N 8. P. 810. https://doi.org/10.1115/1.2033316
- [102] Xie H., Wang J., Xi T., Ai F. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles // J. Appl. Phys. (Melville, NY). 2002. V. 91. P. 4568–4572. https://doi.org/10.1063/1.1454184
- [103] Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Marêché J. F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. N 10. P. 6209– 6214. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.6209
- [104] Ильин С. О., Малкин А. Я., Куличихин В. Г. Особенности реологии концентрированных суспензий // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 4. С. 492– 502 [Ilyin S. O., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G. Rheological peculiarities of concentrated suspensions // Colloid J. 2012. V. 74. N 4. P. 472–482. https://doi.org/10.1134/S1061933X12040072].
- [105] Brantseva T. V., Ilyin S. O., Gorbunova I. Y., Antonov S. V., Korolev Y. M., Kerber M. L. Epoxy reinforcement with silicate particles: Rheological and adhesive properties-part II: Characterization of composites with halloysite // Int. J. Adhes. Adhes. 2016. V. 68. P. 248–255.
- https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.04.005
 [106] *Malkin A., Ilyin S., Kulichikhin V.* Characterization of material viscoelasticity at large deformations // Appl. Rheol. 2014. V. 24. N 1. P. 9–18.

https://doi.org/10.3933/applrheol-24-13653

- [107] Xie H., Lee H., Youn W., Choi M. Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities // J. Appl. Phys. (Melville, NY). 2003. V. 94. N 8. P. 4967. https://doi.org/10.1063/1.1613374
- [108] Xie H., Wang J., Xi T., Liu Y. Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. N 2. P. 571–580. https://doi.org/10.1023/A:1015121805842
- [109] Xie H. Q., Wang J. C., Xi T. G., Liu Y., Ai F. Dependence of thermal conductivity of nanoparticlesfluid mixture on the base fluid // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 1469–1471. https://doi.org/10.1023/A:1020060324472
- [110] Chung T.-H., Ajian M., Lee L. L., Starling K. E. Generalized multiparameter correlation for nonpolar

and polar fluid transport properties // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. N 4. P. 671–679. https://doi.org/10.1021/ie00076a024

- [111] Assael M. J., Chen C. F., Metaxa I., Wakeham W. A. Thermal conductivity of suspensions of carbon nanotubes in water // Int. J. Thermophys. 2004.
 V. 25. N 4. P. 971–985. https://doi.org/10.1023/ B:IJOT.0000038494.22494.04
- [112] Ильин С. О., Пупченков Г. С., Крашенинников А. И., Куличихин В. Г., Малкин А. Я. Реология водных растворов полиэтиленоксида, армированных бентонитовой глиной // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. № 3. С. 295–295. https://doi.org/10.7868/S0023291213030087 [*Ilyin S. O., Pupchenkov G. S., Krasheninnikov A. I., Kulichikhin V. G., Malkin A. Y.* Rheology of aqueous poly (ethylene oxide) solutions reinforced with bentonite clay // Colloid J. 2013. V. 75. N 3. P. 267– 273. https://doi.org/10.1134/S1061933X13030071].
- [113] Malkin A., Ilyin S., Semakov A., Kulichikhin V. Viscoplasticity and stratified flow of colloid suspensions // Soft Matter. 2012. V. 8. N 9. P. 2607– 2617. https://doi.org/10.1039/C2SM06950D
- [114] Murshed S. S., De Castro C. N., Lourenço M. J. V., Lopes M. L. M., Santos F. J. V. A review of boiling and convective heat transfer with nanofluids // Renewable Sustainable Energy Rev. 2011. V. 15. N 5. P. 2342–2354. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.016
- [115] Huminic G., Huminic A. Application of nanofluids in heat exchangers: A review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2012. V. 16. N 8. P. 5625–5638. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.023
- [116] Bashirnezhad K., Ghavami M., Alrashed A. A. Experimental investigations of nanofluids convective heat transfer in different flow regimes: A review // J. Mol. Liq. 2017. V. 244. P. 309–321. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.012
- [117] Wen D., Ding Y. Experimental investigation into convective heat transfer of nanofluids at the entrance region under laminar flow conditions // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. V. 47. N 24. P. 5181–5188. https:// doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.07.012
- [118] Ding Y., Alias H., Wen D., Williams A. R. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT Nanofluids) // Int. J. Heat Mass Transfer. 2006. V. 49. N 12. P. 240–250. https://doi.org/10.1016/j. ijheatmasstransfer.2005.07.009
- [119] Pak B. C., Cho Y. I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles // Exp. Heat Transfer. 1998. V. 11. N 2. P. 151–170.

https://doi.org/10.1080/08916159808946559

[120] Xuan Y., Li Q. Investigation on convective heat transfer and flow features of nanofluids // J. Heat Transfer. 2003. V. 125. N 1. P. 151–155. https://doi.org/10.1115/1.1532008

- [121] Bang I. C., Chang S. H. Boiling heat transfer performance and phenomena of Al₂O₃-water nano-fluids from a plain surface in a pool. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2005. V. 48. N 12. P. 2407– 2419. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer. 2004.12.047
- [122] Wen D., Ding Y. Experimental investigation into the pool boiling heat transfer of aqueous based γ-alumina nanofluids // J. Nanopart. Res. 2005. V. 7. N 2–3. P. 265–274. https://doi.org/10.1007/s11051-005-3478-9
- [123] Tavman I., Turgut A., Chirtoc M., Schuchmann H. P., Tavman S. Experimental investigation of viscosity and thermal conductivity of suspensions containing nanosized ceramic particles // Arch. Mater. Sci. Eng. 2008. V 34. N 2. P. 99–104.
- [124] Murshed S. M. S., Leong K. C., Yang C. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids // Int. J. Therm. Sci. 2008. V. 47. N 5. P. 560–568. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2007.05.004
- [125] Wen D., Ding Y. Natural convective heat transfer of suspensions of titanium dioxide nanoparticles (nanofluids) // IEEE Trans. Nanotechnol. 2006. V. 5. N 3. P. 220–227.
 - https://doi.org/10.1109/TNANO.2006.874045
- [126] Wang Y., Fisher T. S., Davidson J. L., Jiang L. Thermal conductivity of nanoparticle suspensions // Proceedings of 8th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conf. USA, 2002. AIAA 2002–3345. https://doi.org/10.2514/6.2002-3345
- [127] Zhu H., Zhang C., Liu S., Tang Y., Yin Y. Effects of nanoparticles clustering and alignment on thermal conductivities of Fe₃O₄ aqueous nanofluids // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. N 2. ID 023123. https://doi.org/10.1063/1.2221905
- [128] Eastman J. A., Choi S. U. S., Li S., Thompson L. J. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids // Proceedings of the Symp. on Nanophase and Nanocomposite Materials II. Materials Research Society, USA. 1997. V. 457. P. 3–11.
- [129] Li C. H., Peterson G. P. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids) // J. Appl. Phys. (Melville, NY). 2006. V. 99. N 8. P. 084314. https://doi.org/10.1063/1.2191571
- [130] Xie H., Wang J., XChi T., Liu Y., Ai F., Wu Q. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles // J. Appl. Phys. (Melville, NY). 2002. V. 91. N 7. P. 4568–4572. https://doi.org/10.1063/1.1454184
- [131] Murshed S. M. S., Leong K. C., Yang C. A model for predicting the effective thermal conductivity of

nanoparticles-fluid suspensions // Int. J. Nanosci. 2006. V. 5. N 1. P. 23-33.

https://doi.org/10.1142/S0219581X06004127

- [132] Kwak K., Kim C. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispersed in ethylene glycol // Korea-Aust. Rheol. J. 2005. V. 17. N 2. P. 35–40.
- [133] Liu M. S., Lin M. C. C., Huang I. T., Wang C. C. Enhanced thermal conductivity with CuO for nanofluids // Chem. Eng. Technol. 2006. V. 29. N 1. P. 72–77. https://doi.org/10.1002/ceat.200500184
- [134] Wang B. X., Zhou L. P., Peng X. F. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles // Int. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46. N 14. P. 2665–2672. https:// doi.org/10.1016/S0017-9310(03)00016-4
- [135] Kumar D. H., Patel H. E., Kumar V. R. R., Sundararajan T., Pradeep T., Das S. K. Model for heat conduction in nanofluids // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. N 14. P. 4301–4304. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.144301
- [136] Chopkar M., Das P. K., Manna I. Synthesis and characterization of nanofluid for advanced heat transfer applications // Scr. Mater. 2006. V. 55. N 6. P. 549–552. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.05.030
- [137] Xuan Y., Li Q. Investigation on convective heat transfer and flow features of nanofluids // J. Heat Transfer. 2003. V. 125. N 1. P. 151–155. https://doi.org/10.1115/1.1532008
- [138] Xuan Y., Li Q., Zhang X., Fujii M. Stochastic thermal transport of nanoparticle suspensions // J. Appl. Phys. (Melville, NY). 2006. V. 100. N 4. P. 043507. https://doi.org/10.1063/1.2245203
- [139] Kang H. U., Kim S. H., Oh J. M. Estimation of thermal conductivity of nanofluid using experimental effective particle volume // Exp. Heat Transfer. 2006. V. 19. N 3. P. 181–191. https://doi.org/10.1080/08916150600619281
- [140] Biercuk M. J., Llaguno M. C., Radosavljevic M., Hyun J. K., Johnson A. T., Fischer J. E. Carbon nanotube composites for thermal management // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. N 15. P. 2767–2769. https://doi.org/10.1063/1.1469696
- [141] Hwang Y. J., Ahn Y. C., Shin H. S., Lee C. G., Kim G. T., Park H. S., Lee J. K. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids // Curr. Appl. Phys. 2006. V. 6. N 6. P. 1068–1071.

https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.021

- [142] Жаров А. В., Савинский Н. Г., Павлов А. А., Евдокимов А. Н. Экспериментальный метод измерения теплопроводности наножидкости // Фундаментальные исследования. 2014. Т. 6. № 8. С. 1345–1350.
- [143] *Temel Ü. N., Erdiş E.* Size Effect of graphene nanoparticles on the thermal properties of the doped

phase change materials // BSEU J. Sci. 2019. V. 6. P. 123–134. https://doi.org/10.35193/bseufbd.577918

- [144] Ilyin S., Roumyantseva T., Spiridonova V., Semakov A., Frenkin E., Malkin A., Kulichikhin V. Gels of cysteine/Ag-based dilute colloid systems and their rheological properties // Soft Matter. 2011. V. 7. N 19. P. 9090–9103. https://doi.org/10.1039/C1SM06007D
- [145] *Ilyin S. O., Konstantinov I. I.* Rheological evidence for the existence of subphases in the liquid crystalline 4-n-alkoxybenzoic acids // Liq. Cryst. 2016. V. 43. N 3. P. 369–380. https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1116627

[146] Wang X. Q., Mujumdar A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: A review // Int. J. Therm. Sci. 2007. V. 46. N 1. P. 1–19. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2006.06.010