

纳米空间受限流体的流动与传热特性

孙成珍*, 邱智灵, 杜云涛, 王起源, 吴天宇, 王睿, 白博峰

西安交通大学绿色氢能国家重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: sun-cz@xjtu.edu.cn

2025-08-30 收稿, 2025-12-03 修回, 2025-12-03 接受, 2025-12-04 网络版发表

国家自然科学基金(52222606)资助

摘要 纳米空间受限流体的流动与传热特性对膜分离、油气开采、能源转换等技术的发展具有重要指导意义. 纳米尺度下流体的流动和传热特性呈现复杂的界面和尺度效应, 经典连续介质假设失效, 传统理论无法精准描述. 相比于纳米空间受限流体的流动特性, 人们对其传热特性的研究相对匮乏, 理论体系和微观机理认识仍不完善. 本文从纳米空间受限流体的特殊性质出发, 对纳米尺度下流体流动及传热特性的基本理论、模拟和实验最新研究进展进行了介绍, 着重对亚纳米空间单层水流动、纳米空间中多相流动与相变驱动流动、具有复杂表面结构的纳米通道流动等流动特性以及纳米尺度流体传热特性的特殊性、强化传热方法和理论模型等进行了详细总结, 最后指出了纳米尺度下流体流动和传热特性研究目前遇到的难题及未来发展方向.

关键词 纳米空间受限流体, 流动传热特性, 界面效应, 尺度效应

纳米空间受限流体(nanoconfined fluids, NCF)是指被限制在纳米尺度空间中的流体^[1], 如纳米通道、纳米管、纳米孔或其他复杂纳米空间(一般指特征尺寸在100 nm以下). 由于比表面积增加、体积力减弱而表面力作用增强, 范德华力、静电力等起主导作用, 使得NCF完全有别于宏观流体, 其输运过程强烈地依赖于流-固界面特性, 展现出显著的界面效应. 此外, NCF的空间特征尺寸与流体分子平均运动自由程相当, 流体的输运过程还会出现小尺寸效应、量子效应等纳米尺度效应. 因此, 基于连续性介质假设的经典流体力学理论通常也不再适用, 迫切需要考虑纳米尺度效应的新理论描述.

当前, NCF的流动特性、传热特性、质量输运、热力学特性、相态变化、能量输运等能质输运特性广受学者的关注. 研究NCF的能质输运特性对膜分离^[2]、油气开采^[3]、细胞膜蛋白通道^[4]、电子芯片散热^[5]、储能^[6]等领域都具有重要意义. 例如, 以石墨烯(graphene, GE)为代表的二维材料纳米通道中NCF的流动特性直接决定了层状材料膜的渗透率, 对分离效率至关重要; 在生物膜蛋白离子通道或水通道、树木孔隙水输运等生命自然现象中, NCF的流动特性也起着举足轻重的作用; 在集成度日益增长的尖端芯片和微机电技术上, 需要在极小甚至纳米级别的换热尺度上实现高热通量以满足散热需求^[7], NCF的传热特性对散热过程起着关键作用. 总之, 研究NCF能质输运特性可以促进相应工业技术的发展以及丰富对自然现象的理解认识.

NCF的流动和传热特性尤其受关注. 流动特性的研究主要集中于压力驱动流动(pressure-driven flow)、扩散渗透流动(diffusio-osmotic flow)、电渗透流动(electro-osmotic flow)以及热渗透流动(thermo-osmotic flow)等不同驱动力和不同种类流体(气体、液体、离子溶液等)的流动现象^[1]. 对于纳米尺度气体流动过程, 由于空间尺度与分子的平均运动自由程相当, 属于努

引用格式: 孙成珍, 邱智灵, 杜云涛, 等. 纳米空间受限流体的流动与传热特性. 科学通报, 2026, 71: 1715–1737

Sun C, Qiu Z, Du Y, et al. Flow and heat transfer characteristics of nanoconfined fluids (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 1715–1737, doi: [10.1360/CSB-2025-5451](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5451)

森流范畴, 气体分子存在弹道输运机制导致经典的分子动理论预测存在偏差; 而对于纳米通道中的液体流动, 空间受限引起的流固作用不仅会影响流-固界面特性, 还会改变流体本身特性, 使流体在通道内发生显著的速度滑移、流体黏度增大、速度和密度分层等特殊现象, 导致流动速率严重偏离经典理论预测值。同时, 纳米尺度的流动也受到表面性质的强烈影响, 如润湿性、官能团、粗糙度、电荷密度和非均质性等, 这使得NCF的流动过程产生了很多宏观流体中无法观测到的复杂且有趣的现象。在NCF的传热特性研究方面, 与宏观尺度流体在微观传热机理、对流换热特性以及强化传热方法等方面显著不同, 经典理论无法对纳米尺度流体的传热特性进行精准预测。近年来, NCF流动特性在亚纳米空间单层水的流动、纳米空间中多相流动与相变驱动的流动以及具有复杂表面结构的通道中流动等方面取得了重要突破, 而NCF的传热特性在非傅里叶效应、反常热导率、温度跳跃、对流换热过程的轴向导热与黏性耗散以及强化传热措施等方面也取得了一定进展(图1)。

因此, 本文旨在围绕NCF的流动和传热特性, 总结回顾这两大方面取得的最新研究进展, 并着重总结一些特殊且鲜受关注的流动及传热现象。希望本综述能从微观机理、特殊现象和理论模型等方面促进人们对这一快速发展领域的全面了解, 吸引更多工程热物理、力学、化学工程、材料等学科的专家学者从事相关研究, 共同推动NCF流动与传热特性的理论与应

用基础研究。

1 流动特性

关于NCF的流动特性已有许多综述文章做了大量介绍^[8-10], 探讨了纳米和亚纳米尺度下流体分子传输行为及其应用, 主要形成如下结论: (1) 随着通道尺寸的减小, 流体的行为偏离了传统的宏观流体力学理论, 发生如碳纳米管中水快速运输、离子选择性以及表面散射效应等现象; (2) 在极端限制空间下, 通道中水和离子出现层状结构、低界面摩擦和强烈的去水化效应, 这些特性挑战了经典的连续介质假设; (3) 通过外部物理场可有效调控纳米尺度流动过程, 提升能量转换、膜分离和传感等方面的性能。这些发现不仅深化了对纳米尺度流体力学的理解, 还为开发新型高效的前沿应用技术提供了新的方向。本文主要关注流动特性方面最新的研究方向及相关进展, 包括亚纳米空间单层水的流动、纳米空间中多相流动、纳米空间中相变驱动的流动以及具有复杂表面结构的纳米通道流动等四个方面, 具体进展如下。

1.1 亚纳米空间中单层水的流动

亚纳米空间中的水分子行为与体相水存在显著差异。受限于空间尺寸和界面效应的强烈影响, 水分子在亚纳米尺度下的结构、动力学及输运特性表现出独特的性质。目前, 单层水的流动特性研究已成为分子尺度流体力学的前沿领域, 并催生了埃流控学(angstrofluidics)这一新兴学科, 相关研究对理解生物系统中水分子输运过程以及开发高效的膜分离技术具有重要意义。在生命系统中, 蛋白质通道(如水通道蛋白)是典型的亚纳米尺度输运系统, 其通道直径接近单个水分子的大小, 单次仅允许一个水分子通过, 却能在每秒内实现十亿个水分子的快速输运, 并有效抑制离子和其他溶质的通过^[11]。由于其超高效率的水流动性和高选择性, 水通道蛋白已成为研究纳米空间中单层水流动的重要参考。受狭窄几何结构和与水分子之间相互作用的限制, 蛋白质通道内部表现出与宏观尺度不同的动力学特征, 例如流体超滑效应以及内部限域效应。在膜分离技术中, 反渗透和纳滤等过程依赖于水分子通过极小的孔道或通道进行筛选, 亚纳米尺度的水流动特性可为高效分离膜设计提供理论依据。通过合理设计这些孔道的几何结构和表面物理化学性质, 可以实现高水通量和优异的离子/污染物排除能力。值得注意的是, 近年

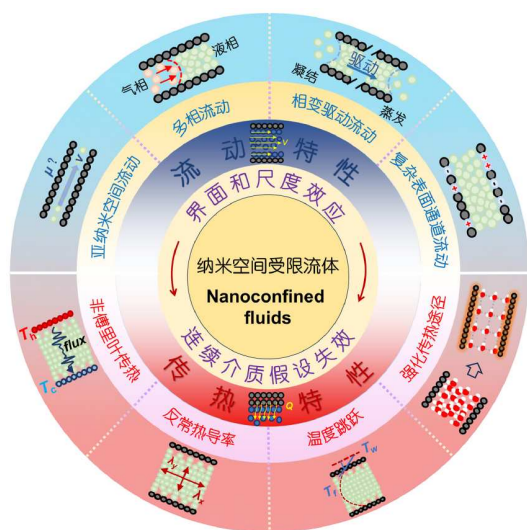


图1 (网络版彩色) 纳米空间受限流体的流动与传热特性
Figure 1 (Color online) Flow and heat transfer characteristics of nanoconfined fluids

来仿生理念逐渐成为膜分离研究的热点, 通过模拟水通道蛋白的结构特性, 研究人员开发出以单层水分子流动为主导机制的人工膜材料^[4].

早期研究中, 根据水通道蛋白仅允许单个水分子通过的特征, 研究人员建立了碳纳米管(carbon nanotube, CNT)内单链水分子模型, 并对其结构和动力学进行了广泛研究. 作为一项开创性的工作, Hummer等人^[12]于2001年通过分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟指出, CNT内部水分子呈现有序单链状态是短碳纳米管在水中溶剂化后实现快速水传导的原因之一. 他们还探讨了水-纳米管相互作用对水占有率的影响, 并认为水的快速输运源于水与壁面间的弱吸引力以及水分子间的强相互作用, 水的流速可超出宏观流体动力学预测值几个数量级. 随后, Holt等人^[13]通过实验证实了水在CNT中的快速输运现象, 发现半径为1~2 nm的CNT中水流速率比连续性流体动力学模型预测值快约3个数量级. 此外, Joseph和Aluru^[14]利用MD模拟研究了水-纳米管界面耗尽速度“跳跃”对流速增强的

影响, 表明界面处水分子的取向(水分子偶极矩与壁面的夹角)及氢键作用显著影响水流速. 这些研究为理解CNT内水分子输运机制奠定了重要理论基础.

近年来, 研究重点逐渐转向二维材料纳米通道中单层水分子的流动特性, 这一趋势得益于二维材料在实现精准限域与机制研究方面的独特优势. 首先, 以GE、氮化硼等为代表的二维材料能够构筑出原子级平整且高度均一的限域空间, 这种理想的刚性结构能有效排除表面粗糙度与化学异质性等复杂因素的干扰, 从而精准操控并研究单层水分子的输运行为. 其次, 二维材料的层间距离具有优异的可调性, 通过机械堆叠或插层等方式, 可以精确调控限域空间的尺寸, 系统地揭示限域尺度对水分子结构、氢键网络及宏观滑移行为等的调控规律. 这些独特优势使得二维材料纳米通道成为研究极限尺度下流体超快流动、量子限域效应的理想平台. 当受限空间的尺寸由纳米尺度(>1 nm)减小至亚纳米尺度(~0.8 nm)时^[15], 空间受限效应显著增强, 水分子从准二维排布向二维转变(图2(a)), 最终

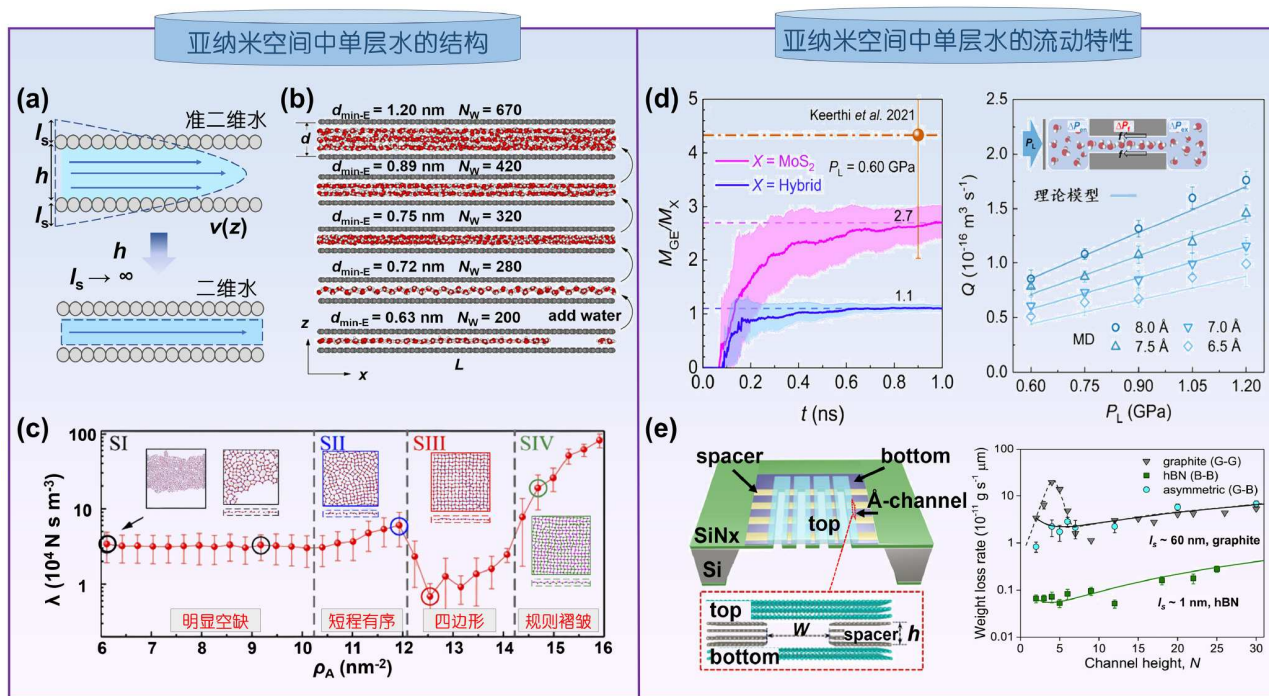


图 2 (网络版彩色)亚纳米受限空间中的单层水. (a) 水分子从准二维形态(高度为0.8~1 nm)向二维形态(高度为0.6~0.8 nm)转变的示意图^[15]; (b) GE通道高度对水分子分层结构的影响^[15]; (c) GE通道内部单层水分子的摩擦系数随密度的变化及通道内水分子分布形态的转变^[22]; (d) 单层水分子流量的理论预测值与模拟结果的对比^[24]; (e) 测量水分子在纳米通道内流量的埃米级毛细装置^[25]

Figure 2 (Color online) Single layer of water in a sub-nanometer confined space. (a) Schematic diagram of the transition of water molecules from quasi-two-dimensional ($h=0.8-1$ nm) to two-dimensional ($h=0.6-0.8$ nm)^[15]; (b) the influence of GE channel height on the layered structure of water molecules^[15]; (c) the friction coefficient of single-layer water molecules in the GE channel changes with the variation of density and the transformation of the distribution of water molecules in the channel^[22]; (d) the comparison between the theoretical predictions and simulation results of the monolayer water flow^[24]; (e) an Ångström-capillary device for measuring the flow of water molecules in nanochannels^[25]

以单层形式排列于纳米通道中(图2(b)). 在此过程中, 通道内水分子经历了从准二维水到真正二维水的转变, 导致传统以滑移长度 l_s 描述的准二维水流动模型不适用. 此外, 在这一尺度下, 水与壁面之间的摩擦特性随着通道尺寸变化而发生显著改变. 在较大尺寸的通道中, 流体流动阻力主要源于水的黏性; 而当通道尺寸减小至约1 nm时, 流-固界面摩擦开始占据主导地位^[16]. 值得注意的是, 近期研究表明, 在GE界面处存在一种由水分子电荷涨落与固体电子激发耦合引起的“量子摩擦”机制^[17]; 该机制源于液体中的集体涨落模式与固体表面电子激发之间的相互作用, 显著增强了界面摩擦, 尤其在多层石墨烯和较大直径碳纳米管中更为显著. 相比之下, 单层GE由于缺乏这类低能、高动量电子激发, 量子摩擦贡献极小, 表现出更低的摩擦系数和更高的滑移长度. 而这种耦合效应还能产生通过壁面一侧流动的液体驱动另一侧液体流动的“流动隧穿效应”, 打破了经典理论中固体壁会完全阻隔动量传输的固有认知^[18].

早期研究主要依赖MD模拟, 奠定了该领域的基础认知. 模拟结果表明, 在亚纳米受限空间中, 流-固相互作用力取代流体黏度成为主导流动的关键因素. 通道尺寸、表面化学性质及壁面电荷被确认为核心影响因素. 许多研究利用MD模拟探讨了亲/疏水性对二维材料中单层水的输运特性影响, 如疏水的GE壁面^[19]以及亲水的氮化硼^[20]壁面. 研究发现疏水壁面因其形成氢键数量较少、界面摩擦较小, 更有利于单层水的快速输运; 而亲水壁面内的摩擦系数高于疏水壁面且形成的氢键数量较多, 抑制了流动. 后来, 学者开始深入探讨现象背后的物理本质. Yang等人^[21]基于Green-Kubo关系的理论分析指出, 摩擦系数中压力相关部分与水分子自身结构有关, 而约束相关部分则源于界面相互作用能垒的变化, 其本质是水分子密度改变所引起的氢键网络重构. Wang等人^[22]的研究进一步凸显了水分子排布结构的决定性作用, 他们发现当水分子在GE通道内形成规则的四边形晶格结构时, 会表现出异常低的界面摩擦系数; 在密度增加导致空腔结构向四边形结构转变的过程中, 摩擦系数呈现出先稳定、后减小、再增加的非单调变化规律(图2(c)). 然而, 由于实验技术的限制, 关于亚纳米空间中水分子的结构分布和摩擦特性等尚缺乏直接有力的实验验证.

同时, 学者从理论上对亚纳米空间水的流动特性开展了相应研究工作, Liu等人^[23]通过MD模拟研究了

双层GE通道内压力驱动的水输运, 结果表明, 压力驱动下纳米通道内的水分子流量比经典哈根-泊肃叶(Hagen-Poiseuille, H-P)方程(式(1))所预测的流量大15倍以上.

$$Q_{\text{HP}} = \frac{\Delta P w h^3}{12 \mu L}, \quad (1)$$

式中, ΔP 为纳米通道两侧的压强差, w 、 h 和 L 分别为纳米通道的宽度、高度及长度, μ 为水黏度. 对于二维狭缝纳米通道流动, 经壁面滑移修正的H-P方程形式为

$$Q = \rho \frac{h^3}{12 \mu} \left(1 + \frac{6 l_s}{h} \right) \frac{w}{L} \Delta P, \quad (2)$$

式中, l_s 代表滑移长度.

当纳米通道中的水分子以单层的形式存在时, 水的体相和界面难以区分, 通道中单层水分子的黏度定义失效. 此时, 水与壁面之间的摩擦力将会主导流动过程^[16], 因而无法从传统H-P方程中直接推导出适用于二维水的流动模型. 本课题组最新的研究^[24]考虑了纳米通道内界面的摩擦力与驱动力之间的平衡, 并根据滑移速度 v_s 与水分子和壁面之间摩擦系数 λ 的关系 $F_f = A \lambda v_s$, 得到了预测纳米通道内单层水流量的方程:

$$Q = \rho \frac{h^2 w}{2 \lambda L} \Delta P, \quad (3)$$

然后, 根据Green-Kubo公式计算得到了纳米通道内单层水分子与壁面之间的摩擦系数并代入式(3)中, 可以较好地预测单层水流量(图2(d)).

理论的突破最终需要实验的验证和应用来体现其价值. Geim团队利用GE的原子级平整度, 成功构建了高度可精确调控的二维毛细通道, 并通过实验直接观测到水在几个原子层高度的通道内以极高速度流动(图2(e))^[25], 为前述理论与模拟预测提供决定性的实验证据, 实现了从“模拟预测”到“埃流控实验验证”的跨越. Wang等人^[26]实验发现, 在狭缝高度大于8 Å左右时, 界面效应源于水与壁面的直接相互作用, 形成有序结构, 此时水的分子取向与氢键结构由两个界面决定; 当通道高度小于8 Å时, “限域效应”才开始显现并主导, 此时水的O-H基团逐渐平行于基底排列, 氢键网络显著弱化, 分子取向受壁面的化学性质影响更显著.

纳米空间内单层及多层水分子流动特性的研究进展, 不仅深化了对纳米尺度下水分子流动机制的理解, 还为纳米科学与技术的发展提供了重要的理论和应用基础. 目前, 亚纳米限域空间中单层水流动的研究仍面临诸多挑战, 核心限制在于实验上对极端尺度下水分

子结构与超快动力学的直接、无损探测极为困难, 导致许多关键现象仍依赖间接测量和计算机模拟. 为突破这些问题, 亟需发展兼具原子分辨率与动态探测能力的新实验技术, 并建立超越连续介质理论的全新物理模型. 除了上述针对单层水的研究, 近年来, 埃米尺度通道中离子^[27,28]、气体分子^[29,30]迥异于体相行为的独特输运机制也备受关注, 感兴趣的读者可参阅上述文献, 本文不做赘述.

1.2 纳米空间中多相流动

早期人们更多地关注单相气体、液体在纳米通道内的流动. 然而, 近年来油气开采、膜分离等过程中广泛存在的纳米空间内多相流动现象备受关注, 相较于单相流动过程, 其更加复杂、涉及的影响因素更多、理论建模的难度更大.

根据不同流体之间是否存在明显相界面, 纳米空间内多相流动可分为混相与非混相流动. 油藏开采气驱油过程中存在典型的混相流动(图3(a))^[31], 纳米孔隙内驱替相气体溶解在油相中, 形成的混相驱替区能够

大幅降低气体和油相的表面张力, 导致油相膨胀, 降低原油黏度, 从而减小气驱油时的流动阻力, 可促进油相的流动能力. NCF的混相两相流动过程受到空间约束和滑移等因素的影响, 表现出与宏观尺度截然不同的输运特性. Wang等人^[32]基于扩散解析模型定量表征了石英纳米孔中二氧化碳(CO₂)置换烷烃分子的动力学过程, 发现烷烃分子的分层和阻塞效应会影响CO₂的置换效率, 并且孔越小置换效率反而越高. Xiong等人^[33]在模拟中同样得到了小孔径内CO₂置换效率更高的结果, 发现孔径增大时容易形成气体通道, 驱替能力大大减弱.

由于多相间的相互作用, 在混相流动过程中精确预测两相滑移长度更为困难, 且不同通道材料的滑移长度存在差异. Zhou等人^[34]模拟了Couette流中CO₂和油分子的混相流动, 发现在不同速度下CO₂与油分子的对流可以增强混相过程, 通过引入混相流体的滑移长度, 修正了传统的Taylor弥散模型, 实现了纳米尺度混相流动的精确预测. 近期, 本课题组也发展了基于泊肃叶流动的纳米通道中油气混相流动的理论预测模

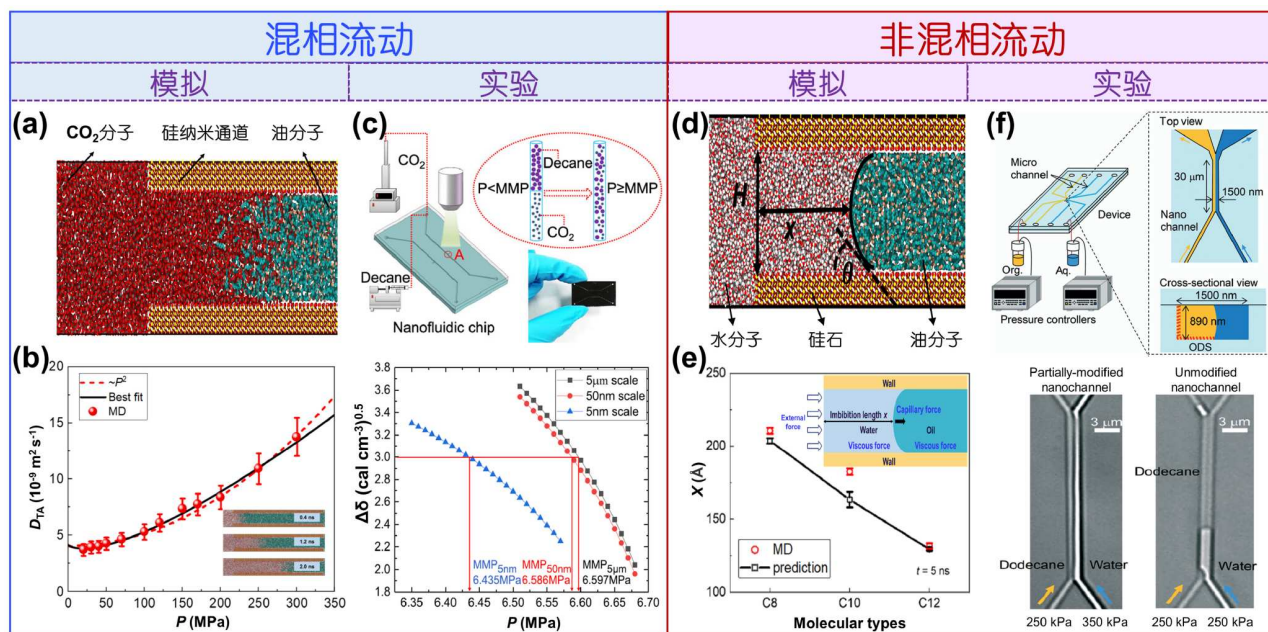


图3 (网络版彩色) 纳米空间多相流动. (a) CO₂和正癸烷分子在硅纳米通道内(高度为2~12 nm)发生混相流动的示意图^[31]; (b) Taylor扩散系数(m²/s)随通道压力(MPa)的变化^[31]; (c) 测量最小混相压力的纳流控装置^[35]; (d) 水和油分子在石英纳米通道内(高度为4~8 nm)发生非混相流动的示意图^[42]; (e) 渗吸长度的理论模型预测值与模拟结果的对比^[42]; (f) 测量非混相流动相界面位置的纳流控装置^[43]

Figure 3 (Color online) Multiphase flow in nanoscale. (a) Schematic diagram of miscible flow of CO₂ and n-decane molecules within a silicon nanochannel ($h=2\sim12$ nm)^[31]; (b) variation of Taylor dispersion coefficient (m²/s) with pressure (MPa) in the channel^[31]; (c) a nanofluidic device for measuring minimum miscible pressure^[35]; (d) schematic diagram of immiscible flow of water and oil molecules in quartz nanochannels ($h=4\sim8$ nm)^[42]; (e) comparison between the theoretical model and simulation results of the imbibition length^[42]; (f) a nanofluidic device for measuring the phase interface position in immiscible flow^[43]

型^[31], 得到了Taylor弥散系数 D_T 与驱动压力 P 的关系(图3(b)), 将Taylor弥散理论模型拓展到了纳米尺度。

针对纳米尺度油气两相流动的实验研究较少, Bao等人^[35]设计了一种测量 CO_2 和癸烷最小混相压力的纳流控装置(图3(c)), 通过测量纳米通道中的荧光强度变化来确定50 nm以下的最小混相压力, 随着注入 CO_2 压力的增加, 癸烷中荧光强度降低, 降低到最大时即为最小混相压力。

纳米空间中的油和水气两相流动多为非混相流动, 存在明显的相界面(图3(d)), 受驱动压力梯度、含水饱和度、通道壁面特性等因素的影响, 会呈现出不同的两相流动形态。Liu等人^[36]利用MD模拟方法研究了二氧化硅(SiO_2)纳米空间中的水气两相流动现象, 发现在不同压力梯度下, 液相以水膜、水桥和水柱的形式变化, 并对相应的甲烷流动通量进行了统计分析。Zhang等人^[37]发现油水两相流动中水/油比例较高时, 纳米孔中间形成水桥, 随着含水饱和度的降低, 水桥断裂, 流型由段塞流转变为层流。

纳米空间内非混相流动特性与流动形态密切相关, 水相的存在会使得油相或气相的输运特性更加复杂, 影响其流动特性。Gerald等人^[38]通过对受限空间中非混相流体进行受力分析, 从理论上证明了接触角与流速之间存在函数依赖关系。在油水两相流动中, 由于油水两相界面之间的滑移效应, 油相的流动能力会得到增强。在水气两相流动中, 水对气体的传输起到抑制作用。Xu等人^[39]采用MD方法研究了亲水和疏水纳米孔中的水气两相流动, 建立了气体在湿润纳米孔中的输运模型。本课题组近期发现异质纳米通道(两侧壁面润湿性不同)内的水驱油两相流过程中, 依次呈现出对称弯月面、非对称弯月面、过渡和油膜附着的流型, 流量与驱动压力呈非线性关系, 且后三种流型因毛细力和油膜黏附的额外阻力, 使得适用于均质通道的理论模型预测值存在显著偏差^[40]。

理论建模方面, Zhang等人^[41]建立了有机纳米狭缝中水、气流动的滑移理论模型, 可定量表征两相体系的有效黏度和滑移长度。近期, 本课题组对纳米通道中水驱油两相流动过程(图3(d))进行了详细研究, 发现两相渗吸速率随着驱动压力和通道高度的增加而增大, 而随着烷烃分子链长和表面亲油性的增加而减小。同时, 基于两相流体的外部驱动力、毛细力与黏性力的静力学平衡关系, 建立了描述水驱油两相渗吸流动中渗吸前缘随时间变化的理论预测模型^[42]。

$$x = \begin{cases} \frac{\mu_o L}{\mu_o - \mu_w} - \sqrt{\left(\frac{\mu_o L}{\mu_o - \mu_w}\right)^2 - \frac{P_d H^2 + 2\gamma H \cos\theta}{6(\mu_o - \mu_w)} t} & (\mu_w < \mu_o) \\ -\frac{\mu_o L}{\mu_w - \mu_o} + \sqrt{\left(\frac{\mu_o L}{\mu_w - \mu_o}\right)^2 + \frac{P_d H^2 + 2\gamma H \cos\theta}{6(\mu_w - \mu_o)} t} & (\mu_w > \mu_o) \end{cases}, \quad (4)$$

式中, x 为渗吸长度, t 为渗吸时间, μ_o 为油的黏度, μ_w 为水的黏度, P_d 为外部驱动力, γ 为油水界面张力, θ 为三相接触角。对于渗吸长度, 模型的理论预测值跟MD模拟值符合较好(图3(e))。

纳米通道中非混相流动过程的实验研究较少, 例如Kazoe等人^[43]开发了一种利用聚焦离子束在纳米通道内进行表面改性的新方法, 实现了纳米通道中稳定的水/油平行两相流(图3(f))。NCF多相流动特性的研究不仅有助于加深对纳米尺度多相流动力学的微观机制和基础理论的认识, 还可为膜分离、油气开采等工业过程提供理论指导, 具有显著的学术意义和工程应用价值。然而, 目前针对纳米空间内的多相流动问题, 仍然存在许多挑战, 需要更深入的研究。当前的模拟研究在模型、模拟参数设置等方面与实际场景存在明显差异, 忽略了壁面吸附与分子间非均相相互作用等, 纳米级的模拟时间无法捕捉长期扩散下混相流动的规律; 同时, 目前的研究集中于纳米空间内多相流动现象的规律性认识, 而对于纳米空间内多相流动流型的系统性总结、流动理论模型的完整建立都很欠缺, 如何将宏观多相流动力学的基础理论拓展到纳米尺度是后续研究工作的重点。

1.3 纳米空间中相变驱动流动

NCF流动的驱动一般源于压力、温度和电场等外界因素, 近年来, 研究发现相变过程也会对流体的流动具有驱动作用; 相较于其他因素, 相变驱动是一个完全自发的过程, 因而大幅减少了过程中的能量消耗, 有着极为广阔的应用前景。

相变过程主要分为凝结和蒸发两类, 相应地在纳米尺度下就产生了毛细凝结和毛细蒸发驱动的流动。随着空间尺度减小, 表面效应影响增大, 当液-固表面张力小于气-固表面张力, 受限空间内气体压力小于饱和蒸汽压时, 气体在壁面凝结成为液体^[44](图4(a)), 并在毛细力的驱动下发生定向流动产生毛细凝结现象^[45]。

相变过程中, 相界面处的压力一直是研究的重点。

通过杨-拉普拉斯(Young-Laplace)方程(式(5))可以得到气-液相界面的气液相压差, 而开尔文(Kelvin)方程(式(6))则能够通过界面曲率建立气相压力与饱和蒸汽压的关系式^[46]:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (5)$$

$$RT \ln \left(\frac{P_V}{P_\infty} \right) = - \frac{2\gamma v_L}{r}, \quad (6)$$

式中, R_1 、 R_2 为曲率半径, γ 为液体表面张力, P_V 是弯曲界面处的蒸汽压, P_∞ 是平坦表面蒸汽压, v_L 是液体的摩尔体积。

Kelvin方程和Young-Laplace方程可以很好地预测宏观尺度下界面处的压力性质, 但它们在纳米尺度下的有效性仍存有争议。Yang等人^[47]通过可调高度的二维狭缝装置(图4(b)), 测试发现宏观Kelvin方程仍能准确描述强亲水性石墨中的凝结转变, 并且对于弱亲水性的石墨而言, 该方程在高度极低时因“弯曲液面”“接触角”等宏观概念无法定义会在定性上失效, 修正后的Kelvin方程在原子尺度限制中具备预测价值。对于Young-Laplace方程, Liu等人^[46]通过MD模拟, 探讨了

Young-Laplace方程在1.3~2.7 nm纳米孔半径下的有效性。同样的, Chu等人^[48]模拟计算了液-气界面的压强, 发现Young-Laplace方程能够较好地吻合模拟结果。因此, Young-Laplace方程基本上可以认为能够广泛应用于纳米尺度气液相界面, 而关于Kelvin方程在纳米尺度下的适用范围还有待明确。

毛细凝结对于页岩和致密气藏的油气储量预测具有重要意义, 研究者着重关注凝结驱动下NCF的吸附和凝结后的输运过程。Hu等人^[49]研究发现亲水纳米孔吸附能力强, 水蒸气快速冷凝并充满孔道; 疏水纳米孔中的水会因表面张力产生毛细压力, 导致无法稳定进入孔道。Shen等人^[50]通过模拟发现毛细凝结的临界压力随表面积的增加和表面润湿性的减小而迅速增大(图4(c))。实验研究方面, 学者构建了纳米级通道, 通过控制通道内的压强和温度, 诱导产生毛细凝结现象。Petukhov等人^[51]使用孔径约为40 nm的膜测量毛细凝结点, 发现通道内相对湿度达到一定阈值时会发生毛细凝结, 产生的弯液面曲率随流速增大而增大。Vincent等人^[52]通过实验发现在高蒸汽压驱动下, 会快速达到气液平衡, 引入Kelvin方程修正后的Lucas-Washburn能

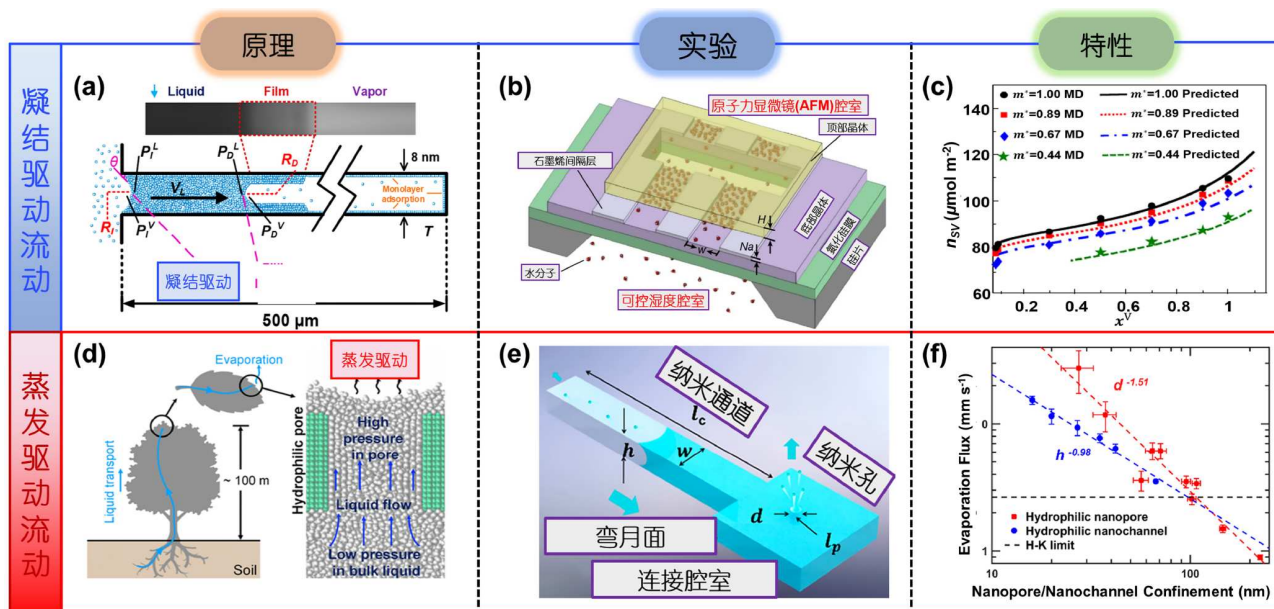


图4 (网络版彩色) 纳米空间内相变驱动流动。(a) 丙烷在硅纳米通道发生凝结流动的示意图^[44]; (b) 测量不同湿度下的水凝结点的毛细凝结实验装置^[47]; (c) 氩在铜纳米孔内吸附量与理论预测结果的比较^[50]; (d) 氩在疏水壁面发生蒸发驱动流动的示意图^[53]; (e) 测量常温下水在硅纳米孔中蒸发通量的实验装置^[54]; (f) 实验测量的水蒸发通量与通道高度或孔径的关系^[54]

Figure 4 (Color online) Phase transition-driven flow in nanoscale. (a) Schematic diagram of condensation-driven flow of propane in silicon nanochannel^[44]; (b) a capillary condensation experimental device for measuring the condensation point of water under different humidity conditions^[47]; (c) comparison of the adsorption amount of argon in copper nanopores with the theoretical prediction results^[50]; (d) schematic diagram of evaporation-driven flow of argon on a hydrophobic surface^[53]; (e) an experimental device for measuring the evaporation flux of water through silicon nanopores at room temperature^[54]; (f) the relationship between the measured water evaporation flux and the nanochannel height or nanopore size^[54]

够描述通道中毛细凝结过程,并证明了Kelvin方程在直径约为4 nm的孔隙中有效.

蒸发驱动流动过程在树木蒸腾等自然现象中很普遍,同时在太阳能界面水蒸发、渗透蒸发膜分离等工业领域中蒸发驱动的定向流动可以节约过程能耗以提高效率.在毛细力作用下,当分子跳脱出液相向外散逸时,界面处的流体分子蒸发不断吸引通道内的其余分子对空缺液相部分进行补充,下方流体受毛细力和流体间的作用牵引,向界面处定向流动,发生蒸发驱动流动^[53](图4(d)).经典的赫兹-克努森(Hertz-Knudson)方程(式(7))基于Maxwell-Boltzmann速度分布推导得出,在相平衡状态时,蒸发系数 σ_e 和凝结系数 σ_c 理论上均为1,最初用于描述理想的蒸发-凝结过程,目前常用于对纳米受限尺度下蒸发的极限值计算^[54],但实验表明 σ_e 和 σ_c 会随界面温度、气相压力波动,有悖H-K方程“系数为常数”的基本假设.对此,Schrage基于相变界面两侧分子速度分布的非平衡特征(净蒸发时分子的定向漂移速度),提出了赫兹-克努森-施拉格(Hertz-Knudson Schrage)方程(式(8)),目前被广泛用于界面蒸发过程的通量预测^[55].

$$m_{ev} = \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\sigma_e \frac{P_s(T_l)}{\sqrt{T_l}} - \sigma_c \frac{P_v}{\sqrt{T_v}} \right), \quad (7)$$

$$m_{ev} = \frac{2\alpha(T_l)}{2-\alpha(T_l)} \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\frac{P_s(T_l)}{\sqrt{T_l}} - \frac{P_v}{\sqrt{T_v}} \right), \quad (8)$$

式中, m_{ev} 是蒸发的质量流量, M 为摩尔质量, P_s 为液相温度下的饱和压, P_v 是气相压力, T_l 是液相温度, T_v 是气相温度, σ_e 和 σ_c 为蒸发和冷凝系数, α 为质量调节系数.

学者通过MD模拟和实验对蒸发驱动流动过程进行了研究,发现纳米尺度下可以实现快速蒸发,蒸发通量通常为理论值的数倍^[55],且随通道口径减小而增大.Ozsipahi等人^[56]发现蒸发端吸收能量过大会导致相界面回缩,而吸收能量过低会导致相界面“钉扎”在出口处.同时,流-固作用加大,会导致吸附层厚度增加;弯月面的曲率半径减小,会降低总蒸发速率.Fan等人^[57]通过模拟发现亲水壁面蒸发速率明显快于疏水.实验研究方面,Li等人^[54]发现亲水表面能促进蒸发,亲水纳米孔中水的蒸发通量存在孔径依赖性,孔径越小蒸发通量越高(图4(e)和(f)).

总之,相变过程可以自发驱动流体流动,结合如今的新型纳米材料,在物料输运、光热蒸发和膜分离等方面均具有极大的发展潜力.但目前对纳米受限空间

下流体相界面特性、流动与相变的耦合和相变特性的认识仍存在很多不足,亟需修正经典理论对纳米尺度下的相变过程及其与流动的耦合进行模化,并进一步探索相变驱动流动过程的高效调控方法.

1.4 具有复杂表面结构的纳米通道流动

具有复杂表面结构的壁面通常包括粗糙的壁面、存在电荷的壁面和含有官能团的壁面等.流体在具有此类壁面的纳米通道中流动时,复杂的表面特性对流动行为的影响可能导致流体本身的输运性质和流动机理发生改变.因此,本节简要介绍最新的相关研究工作及进展.

粗糙的壁面是指存在突起、凹陷或者棱纹结构的表面,其对NCF流动的影响更多地体现在输运性质上.对于液体而言,粗糙表面通道通过影响液体分子的位移、碰撞频率以及摩擦影响流体的流动特性.例如,在壁面凸起处,靠近壁面的一些流体原子将受困于凹穴之中,使局部扩散系数显著降低,黏度升高,流动性减弱.Sbragaglia等人^[58]在MD模拟中观察到表面粗糙度与疏水性的协同效应,且粗糙度对疏水边界的滑移长度存在非线性影响(图5(a)).凸起的高度、间距和几何形状是粗糙度影响流动的主要因素,凸起的间距越宽,意味着越多受困原子能“逃离”凹穴,对流动性影响也就越小.目前已有文献报道了关于粗糙度对NCF流动影响的研究,Sofos团队开展了关于表面粗糙度对NCF的流动和输运性质的系统性研究^[59],得到以下结论:(1)粗糙表面的存在,将显著增大流动阻力,流体黏度增加,降低滑移长度;(2)剪切黏度和凸起宽度之间并非简单的线性关系,存在极值点;(3)轴向表面粗糙度方向的流体速度大于横向表面粗糙度方向.由于粗糙壁面的影响主要集中在流体运动过程中的输运性质和流动边界条件,在理论预测时,只需要修正边界滑移速度即可^[59,60].对于气体而言,粗糙表面通过影响气体分子在表面的反射方式来影响气体分子的输运^[61].通常情况下,纳米通道中的气体流动属于努森流,可以被Knudsen模型很好地预测(式(9)).

$$Q = a_K P A \frac{1}{\sqrt{2\pi R M T}}, \quad (9)$$

式中,气体传输概率 a_K 与通道的形状有关, P 表示两侧压差, A 表示通道截面积, R 为气体常数, M 为气体摩尔质量, T 为温度.常用切向动量调节系数 f 定量描述表面粗糙程度对气-壁碰撞机制的影响:

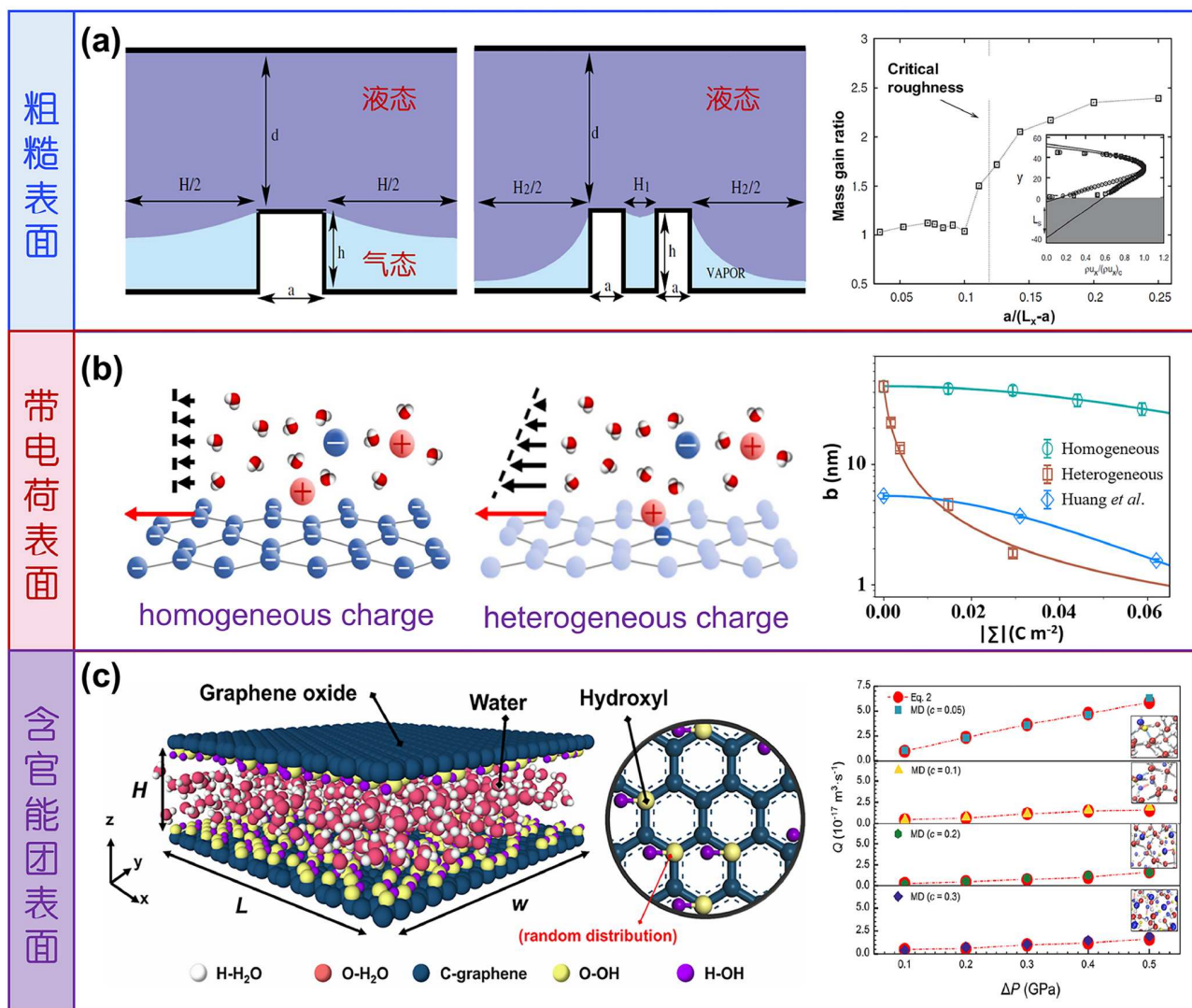


图5 (网络版彩色)具有复杂表面结构的纳米通道流动机制。(a)粗糙表面($h=9.9$ nm, $H_1=12$ nm, $H_2=21$ nm)示意图及质量流率与有效粗糙度的关系^[58]; (b)带电荷表面示意图(左为电荷均匀分布, 右为非均匀分布)及滑移长度(nm)与表面电荷密度(C/m^2)的关系^[66]; (c)含官能团($-OH$)表面示意图及不同氧化程度和驱动压力下体积流量的模拟与理论预测值对比^[68]

Figure 5 (Color online) Flow mechanisms in nanochannels with complex surface structures. (a) Schematic diagram of rough surface ($h=9.9$ nm, $H_1=12$ nm, $H_2=21$ nm) and the relationship between mass flow rate and effective roughness^[58]; (b) schematic diagram of charged surface (left: homogeneous charge distribution, right: heterogeneous charge distribution) and the relationship between slip length (nm) and surface charge density (C/m^2)^[66]; (c) schematic diagram of the surface containing functional groups ($-OH$) and comparison of volume flow rates under different oxidation degrees and driving pressures with simulation and theoretical prediction values^[68]

$$f = \frac{\bar{\tau}_i - \bar{\tau}_r}{\bar{\tau}_i}, \quad (10)$$

式中, τ_i 和 τ_r 分别表示入射和反射时的切向动量, f 为气体分子与通道表面碰撞后的切向动量损失, 可以用来表示发生漫反射的分数。当 $f=0$ 时, 没有切向动量损失, 通道的气-壁碰撞为镜面反射; 当 $f=1$ 时, 切向动量完全损失, 通道的气-壁碰撞为漫反射; f 处于0~1之间表示通道内同时发生漫反射和镜面反射。Wang团队^[62,63]对纳

米通道中气体传输机制开展了深入研究, 提出适用于镜面反射到漫反射全边界条件的修正Knudsen理论, 解决了传统模型在 f 趋于零时流量发散的缺陷, 通过模拟不同纳米通道的气体流量验证了模型预测效果, 指出表面形态影响的反射特性是调控纳米通道气体传输的关键。GE更平滑, 以镜面反射为主, 二硫化钼(MoS_2)以漫反射为主, 且曲率效应会进一步增强镜面反射。

存在电荷的壁面是指存在均匀或不均匀分布电荷

的表面. 带电壁面影响流动的本质是改变壁面原子和流体原子之间的库仑相互作用进而影响流体流动. 对于液体, 带电壁面通过静电力作用影响分子偶极子排列方向和相互作用力大小, 使其在带电表面聚集, 导致局部扩散系数的下降和黏度的上升, 流体在壁面附近形成明显的层结构. Celebi等人^[64]发现相较于不带电的GE壁面, 随着表面电荷密度的增加, 水的表观黏度增加, 导致流速降低. 学者发现表面电荷密度的增加可以降低NCF输运性质的尺度依赖性, Kalashami等人^[65]发现流体扩散系数的振荡幅度随着表面电荷的增加而减小, 减小了可公约性效应(commensurability effect)对流体输运性质的影响. Xie等人^[66]揭示了表面电荷分布对液-固滑移的显著影响, 在相同电荷密度下, 电荷均匀分布的表面比非均匀分布表面的滑移更大, 可实现巨大的电动能量转换, 而非均匀分布的带电表面因反离子束缚产生黏性阻力显著降低滑移(图5(b)).

含有官能团的壁面指的是存在特定化学基团, 如羧基($-\text{COOH}$)、羟基($-\text{OH}$)、胺基($-\text{NH}_2$)等, 这类壁面以GO、 SiO_2 为代表. 相较于简单的光滑壁面, 官能团的存在不仅改变了表面的粗糙度, 而且由于官能团荷电的原因, 复杂表面上的官能团能显著影响流体流动特性. 本课题组^[67]发现GO表面的羟基和水分子之间的氢键成键方式对水运动黏度会产生显著影响, 并且氢键占比会显著影响水分子在GO通道中的滑移速度并最终导致流量的差异^[68](图5(c)). Neek-Amal等人^[69]发现GO的通道高度会造成输运性质如扩散系数和黏度的突增或突减, 造成这一现象的原因是当分子不能形成完美的分层结构(过于密集或过于稀疏)时, 流体分子在流动过程中波动剧烈, 频繁发生能量交换, 进而导致输运性质发生变化. 这些特殊的物理性质变化会导致一些反常现象. Haneveld等人^[70]在 SiO_2 纳米通道中发现水的表观黏度上升并且随着通道高度的下降, 表观黏度的预测偏差增加. 在本课题组最新的研究中^[71], 发现当 SiO_2 纳米通道特征尺度降低至3 nm时, 水的渗吸速率会发生逆转, 表现出反常的流动增强特性, 使得理论预测偏差不升反降.

含有官能团通道中流体流动速率的预测更加复杂, 仅仅对传统理论中部分方程参数进行修正是不够的. Wei等人^[72]发现氧化区域使流体速度显著减小、原始区域使流体速度显著增加, 因此他们将H-P方程分解为氧化区域流量与原始区域流量之和, 修正了适用于含官能团表面通道的H-P方程.

针对 SiO_2 通道中表观黏度和流量变化问题, 本课题组^[71]通过引入分离压对黏度进行尺度修正以及对其其他纳米尺度效应(如动态接触角、壁面滑移)进行建模, 最终建立了从纳观到宏观、纳秒到秒的多尺度时空统一的毛细流动理论预测模型(式(11)):

$$x = -\frac{h+6\delta}{6} \frac{\Omega}{\mu_h} + \sqrt{\frac{h^2 P}{6\mu_h} \left(1 + \frac{6\delta}{h}\right) t + \left(\frac{h+6\delta}{6} \frac{\Omega}{\mu_h}\right)^2}, \quad (11)$$

其中, x 表示渗吸长度, δ 表示滑移长度, h 表示通道高度, Ω 表示有效摩擦系数, μ_h 表示等效黏度. 该模型解释并预测了Haneveld等人^[70]发现的受限尺度减小将导致水的毛细流动能力低于经典Lucas-Washburn理论预测且偏差随尺度降低而显著增加的现象, 理论分析发现纳米受限水的结构依赖于受限尺度并产生两种相反的尺度依赖效应, 分别为能够增加流动阻力的长程黏性增强效应和增加流动动力的短程分离压效应, 尺度效应的不匹配使得纳米尺度水的毛细流动表现出特异的非单调尺度依赖性, 打破了通道越小、阻力越大、流动越慢的固有认知.

综上, 纳米通道中不同的壁面特性对流体流动的影响主要表现在影响输运性质和影响流动机理两方面. 因此, 通过对表面的改性可以选择性调控流体流动特性, 进而实现一些新颖的功能和应用. 例如, 通过简单的热还原法降低GO纳米薄膜表面的氧化度, 使水在GO通道中的输运过程中形成更多快速输运网络并降低等效黏度, 进而有效提升水通量; 通过控制多层GE表面电荷可以提高膜的脱盐率和水通量. 除此之外, 研究复杂表面纳米通道中流体的输运行为在生物学中也有重要意义, 对于理解细胞膜蛋白通道内物质的高效传输具有重要理论支撑作用.

2 传热特性

相较于流动特性, NCF传热特性方面的研究还很不完善, 相关文献较少, 尚无系统性的综述论文. 本部分从NCF传热过程的特殊性、强化传热方法、理论模型的角度出发, 总结了近年来纳米尺度传热方面的研究进展, 特别关注了流-固界面处的特殊性质和尺度效应, 使读者较为全面地了解这一快速发展的重要领域.

2.1 NCF对流换热过程的特殊性

目前针对微米尺度的流动传热研究较多, 研究表明在微尺度条件下, 流体的临界雷诺数、过渡区、湍

流区与宏观尺度大相径庭,进而影响了温度分布、对流换热系数及换热机制,使其与宏观尺度下的对流换热特性存在显著差异^[73]。随着尺度的进一步减小,纳米尺度下的传热特性表现出与微尺度截然不同的特征,其中最为明显的特征是不可忽略的界面温度跳跃现象,也称为温度的不连续性,发生在固-液/气和固-固等界面。一般认为这种特征是界面处不同材料的热载子(电子、声子)失配引起的。关于界面温度跳跃的研究已有许多综述文章^[74,75],读者可以详细了解。除此之外,其他纳米尺度下特殊传热现象与机制也被着重关注,如非傅里叶热传导、NCF反常热导率、对流换热中增强的轴向导热和黏性耗散效应等,本节将主要介绍近年来在这些特性机制与现象方面的最新研究进展。

2.1.1 非傅里叶热传导

宏观层面上传热描述为热流和驱动力(温度梯度)之间的关系。在没有质量流的情况下,热通量 J 与温度梯度之间遵循傅里叶定律:

$$J = -\lambda \nabla T, \quad (12)$$

式中, λ 为材料热导率。在纳米尺度下由于连续介质假设失效、物性各向异性、界面处温度跳跃等,傅里叶定律的有效性存疑。因此,基于傅里叶定律发展的牛顿冷却定律、对流换热系数以及工程常用的努塞尔数(Nu)、佩克莱数(Pe)等描述对流传热的无量纲数及相关经验关联式在纳米尺度下的适用性也需要被重新考虑^[1]。

当受限空间尺寸与载流子(包括声子和分子)的平均自由程相当时,系统的局部热平衡会被部分打破,发生非傅里叶效应,此时流体行为不仅取决于局部空间分布,还取决于这些性质的空间梯度和瞬时变化。界面处的非傅里叶效应另一方面来源于界面热阻,目前普遍认为是界面处热载子的弹道-扩散输运机制引起,克努森数(Kn)会极大地影响温度跳跃,当 $Kn \rightarrow \infty$ 时,温度会在边界处发生跳变,被称为Casimir极限(图6(a))^[76]。对于气体流动,常采用成熟的气体动理论描述热输运性质,并仿照气体滑移理论发展出了气体的界面温度跳跃模型,然而对于液体的相关理论发展远远落后。Bolmatov等人^[77]将固体的声子理论应用到液体中,认为液体在物理性质上更接近固体,液体类似固体具有支持剪切波的能力,唯一的区别是液体不像固体那样支持所有的剪切波。Shin等人^[78]发现当界面区声子平均自由程被压缩至原子尺度时,界面原子重构对声子

输运具有双重作用——既创造了新声子传输通道,又引入了界面区的声子散射。总热阻需同时考虑边界散射与空间非局域效应,在较高温度下,液态的铜由于非谐性增加,更多低能量(长波长)模式出现,热阻变化趋势相反(图6(b))。Subhadeep等人^[79]发现充氩的单壁碳纳米管在高频轴向激励下存在的两种耗散机制引起了非傅里叶特性:(1)谐振腔声子的扰动及其弛豫;(2)谐振腔运动引起的振荡流体流动。他们得出声子-流体耦合强度和声子弛豫时间可以通过改变流体密度来控制、总耗散在某些频率下与流体密度成反比的结论(图6(c))。流体中的声子弛豫时间在声子-流体耦合作用下显著缩短,特别是低频声子,这种弛豫时间的变化会导致声子能量的非平衡分布,即声子-流体耦合使得低频声子弛豫加快,影响系统的整体耗散行为,可能导致热能分布不再均匀,从而表现出非傅里叶特性。

尽管目前已经建立了完善的固体热传导理论体系,但气体和液体的微观传热机理仍有待完善,界面温度跳跃的内因仍缺少统一的解释。Giri等人^[80]发现增强固-液界面相互作用可以促进高频声子耦合,导致界面总热流的增加,并认为界面相互作用强度对固-固、固-液和固-气界面导热性的影响存在相似性,随着界面相互作用强度的减弱,声子的横向模态贡献减小。Guo等人^[81]针对常温下纳米尺度热传递中傅里叶定律失效的问题,发展了一个宏观的声子流体动力学模型,该模型包含热流的弛豫项(描述时间非平衡)和空间非局部项(描述尺寸效应),并推导了相应的非平衡边界条件(温度跳跃和热流切向迟滞)(图6(d))。

综上所述,NCF对流换热的非傅里叶特性主要表现在热弛豫时间、界面热阻以及尺度效应等方面,强烈依赖于热载子的时间和空间分布。这些因素导致热传导过程中需要采用更为复杂的非傅里叶模型才能准确解释和预测纳米尺度下流体的热传递现象。

2.1.2 NCF的反常热导率

在纳米尺度的受限空间中,特别是在壁面附近,范德华力、静电力等相互作用支配着流体的行为,导致流体出现反常热导率的特性(图7(a)),会显著影响NCF的传热特性。因此,本部分主要介绍纳米受限空间下流体反常热导率的相关研究进展。

在MD模拟中计算热导率的主要方法包括“直接法”和“Green-Kubo”方法。第一种方法是在非平衡分子动力学(non-equilibrium molecular dynamics, NEMD)模拟中通过施加温度梯度并借助傅里叶定律计算热导率;

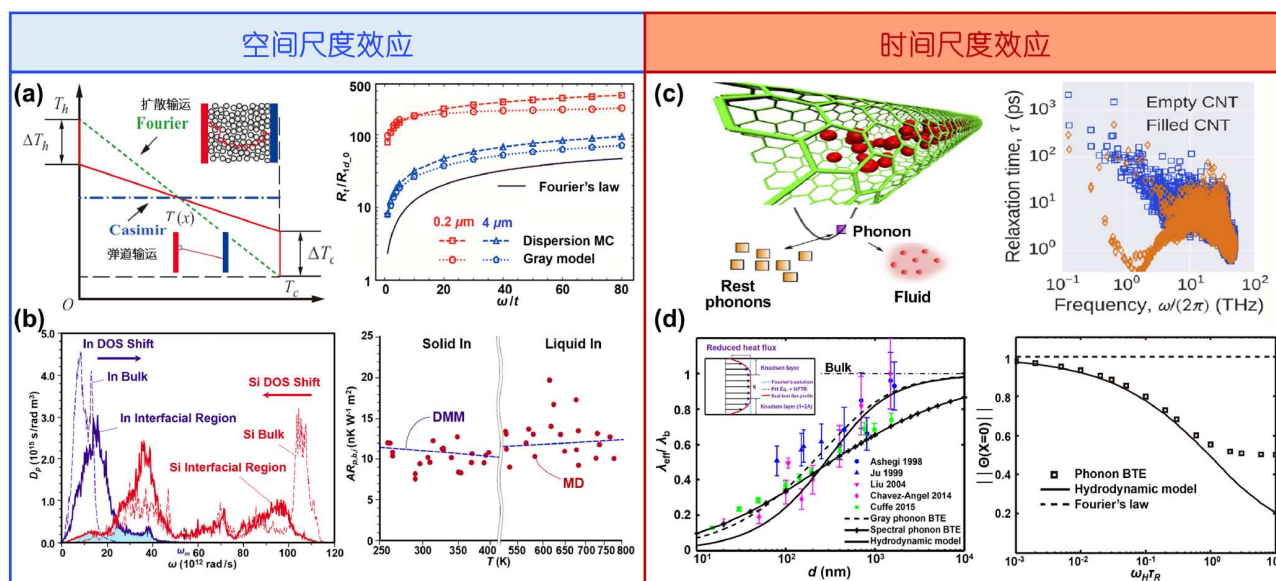


图6 (网络版彩色)非傅里叶传热机理。(a) 界面热输运过程中的声子弹道-扩散运输机制示意图^[76]；(b) 固-液界面原子重构引起的声子态密度调制与热阻的空间分布情况^[78]；(c) CNT中声子与流体氩的耦合示意图和填充氩的CNT与真空中的CNT的声子弛豫时间^[79]；(d) 考虑了弛豫项和空间非局部效应后的声子动力学模型和半无限大表面高频周期性加热时的无量纲表面温度振荡振幅与加热频率的关系^[81]

Figure 6 (Color online) Non-Fourier heat transfer mechanism. (a) Schematic diagram of the acoustic ballistic-diffusion transport mechanism in the interface heat transport process^[76]; (b) modulation of phonon state density caused by atomic reconfiguration at the solid-liquid interface and the spatial distribution of thermal resistance^[78]; (c) schematic diagram of the coupling between phonons in CNT and fluid argon, and phonon relaxation time of argon-filled CNT and CNT in vacuum^[79]; (d) the phonon dynamics model after considering the relaxation term and spatial non-local effect, and the heating-frequency dependence of the amplitude of the dimensionless surface temperature oscillation for the high-frequency periodic heating of the semi-infinite surface^[81]

而“Green-Kubo”法是在平衡分子动力学(equilibrium molecular dynamics, EMD)模拟中通过波动耗散理论计算导热系数,是最常用的计算方法。在EMD模拟中,热导率由热流自相关函数通过Green-Kubo公式积分得到:

$$\lambda = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle dt, \quad (13)$$

式中, V 为流体体积, T 为系统温度, k_B 为玻尔兹曼常数, $\mathbf{J}$ 为热通量矢量, $\langle \rangle$ 表示系综平均。热通量 $\mathbf{J}$ 由下式得到:

$$\mathbf{J} = \sum_i \left(\frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} u(\mathbf{r}_{ij}) \right) \mathbf{v}_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{F}_{ij}) \cdot \mathbf{v}_i, \quad (14)$$

其中, $\mathbf{v}_i$ 和 m_i 是粒子 i 的速度和质量, $u(\mathbf{r}_{ij})$ 是两个相邻粒子 i 和 j 之间的势能, $\mathbf{F}_{ij}$ 是粒子 j 对粒子 i 的力。

基于上述方法,学者对NCF的反常热导率进行了相应研究。Giannakopoulos等人^[82]发现NCF热导率在纳米尺度下表现出显著的空间尺寸效应,通道高度和液

体分子的排列方式会对热导率产生重要影响,小通道中液体形成的有序结构会导致传热受阻。Lautenschlaeger等人^[83]通过NEMD方法发现壁面附近的流体热导率受温度和流-固相互作用的影响显著,温度升高通常会增强热导率,流-固相互作用的增强会导致近壁面处热导率的增强,尤其在较低温度下更为明显。Rabani等人^[84]对受限气体的热导率进行了探究,指出气体的密度对热导率有直接影响:高 Kn 数下,热传导主要受与壁面直接碰撞的气体分子影响,即表现为弹道传输;而在较高的气体密度下,气体分子间的碰撞频繁,热传导则转变为扩散主导的传输方式。Yousefi等人^[85]研究了通道几何形状、温度和氢分子密度对热导率的影响,揭示了分子层的吸附效应和局部有序性对热传导过程的重要作用。

水作为自然界和工程应用中至关重要的物质,其在纳米受限空间中的热导率备受关注。Imamura等人^[86]对碳纳米管中水的热导率进行了研究,发现单链水的一维热导率与纳米管长度呈现亚线性依赖关系。随着纳米管半径的增加,水分子从单链结构逐渐过渡

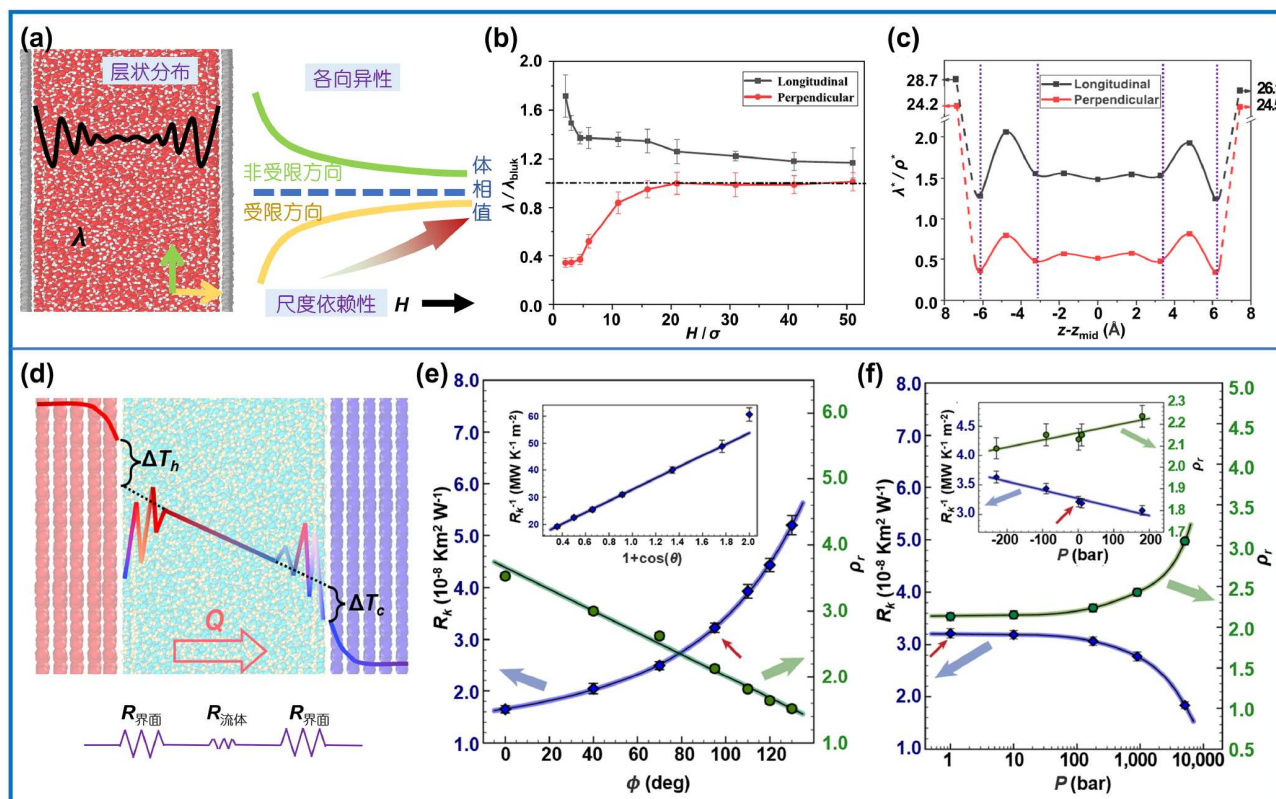


图 7 (网络版彩色)纳米空间受限流体的热导率和固-液界面的温度跳跃. (a) NCF反常热导率的尺度依赖、各向异性和层状分布示意图; (b) 水在GE通道内的纵向和垂直方向的热导率随通道高度的变化^[87]; (c) GE通道内水的归一化热导率(λ^*/ρ^*)的层状分布^[88]; (d) 纳米尺度下流-固界面处温度跳跃示意图; (e) 壁面润湿性对水-GE界面热阻和第一个密度峰的影响^[89]; (f) 界面压力对水-GE界面热阻和第一个密度峰的影响^[89]

Figure 7 (Color online) Thermal conductivity of nanoconfined fluid and temperature jump at the solid-liquid interface. (a) Schematic diagram of the scale dependence, anisotropy and layered distribution of the anomalous thermal conductivity of NCF; (b) the thermal conductivity of water in the longitudinal and perpendicular directions in the GE channel varies with the height of the channel^[87]; (c) the layered distribution of the normalized thermal conductivity (λ^*/ρ^*) of water in the GE channel^[88]; (d) schematic diagram of temperature jump at the fluid-solid interface; (e) the influence of wettability on the thermal resistance of the water-GE interface and the first density peak^[89]; (f) the influence of interface pressure on the thermal resistance of the water-GE interface and the first density peak^[89]

到更加类似于体相水的结构. 单层结构相比于其他结构展现出更高的热导率, 而在双层或多层结构中, 水分子在不同层之间的转换消耗了能量, 从而降低了热导率. Zhao等人^[87,88]发现受限方向水的热导率明显低于非受限方向, 这种热导率各向异性是由于分子在受限方向上的碰撞受到抑制; 随后他们发现受限水的导热系数是不均匀分布的, 其层状分布与密度剖面非常相似, 高密度层的热导率高; 固体壁面的吸附和排斥作用在水的热导率分层分布中起着不同的作用, 吸附作用影响了导热系数的层状分布(图7(b)和(c)). 当通道尺度小到只允许单层水出现时, 随着密度的增加, 热导率起初呈线性增加, 这归因于水分子数量的增加增强了热传导; 当密度继续增加, 水的结构发生转变, 形成更加有序的晶体结构, 这进一步提高了热导率. 然而, 当水

密度超过一定值时, 水层出现褶皱结构, 阻碍了声子扩散, 导致热导率迅速下降.

总的来说, NCF的反常热导率是一个多因素(壁面属性、流-固作用、流体结构、尺度效应等)复杂耦合作用下的结果, 呈现尺度依赖性、各向异性及层状分布等特殊规律. 目前NCF反常热导率研究在实验、理论与机制认知上均存在不足. 实验上, 尚无纳米空间内流体热导率的测量数据, 原位动态监测数据缺失导致无法捕捉非平衡态时的热输运, 因此大量的规律和认知依赖于模拟; 经典模型存在多尺度与多场耦合描述缺失、量子效应被忽视等问题. NCF热导率的研究不仅对其传热特性有重要影响, 同时也是未来纳米技术创新和应用的关键所在, 在热管理、能源传输和纳米材料的设计方面具有重要的研究意义.

2.1.3 温度跳跃

液-固界面处的温度跳跃($\Delta T_i = T_{\text{fluid}} - T_{\text{wall}}$)(图7(d))和界面热阻的关系如下:

$$\Delta T_i = -R_k \vec{j} \cdot \vec{n}, \quad (15)$$

其中, $\vec{j}$ 是热通量, R_k 是界面热阻. 由于纳米尺度实验中的困难和挑战, MD模拟已被广泛用于计算界面处的热阻, 值得注意的是, 界面热阻不等于宏观的接触热阻. 类似滑移长度的定义, 常采用卡皮查长度(Kapitza length) l_k 来评价界面处的温度跳跃:

$$\Delta T_i = l_k \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{\text{liquid}}, \quad (16)$$

基于上述理论, 学者对界面处的温度跳跃开展了大量研究, 本文仅对最新进展和一些重要结论进行阐述. Alexeev等人^[89]发现接触角接近130°时, 水分子排列较松散, Kapitza热阻较高(图7(e)), 通过施加受限方向压力, 水在界面附近的密度增大, 可以降低界面热阻; 反之, 非受限方向压力增大会导致水分子密度减少, 从而增加界面热阻(图7(f)). Xue等人^[90]确定了热阻和固-液相互作用强度之间的两种关系: (1) 弱固-液相互作用下成反比关系; (2) 强固-液相互作用下呈指数关系. Sun等人^[91]发现弱固-液相互作用下Kapitza长度随固-液相互作用强度和流体剪切速率呈单调变化, 当液体在近壁处形成稳定的多层有序结构时, 热阻因作用强度接近极限而恒定.

早期关于流-固界面温度跳跃的实验工作集中于超低温下的无黏、无摩擦的超流氦, 后续类比气体滑移中的反射系数 f , Knudsen提出了热适应系数来描述气-固界面的温度跳跃. 学者针对常温下气体热适应系数的测量开展了一系列实验^[92], 但上述实验均受制于测量技术, 并未在纳米尺度下开展. 相较于传统的稳态传感器测量方式, 当下通常采用先进时域热反射技术(time-domain thermoreflectance, TDTR)对常规流体的界面热阻进行测试. Ge等人^[93]采用了化学功能化的自组装单分子层来改性铝和金表面, 使其分别具有亲水性和疏水性, 通过实验发现, 疏水性界面的Kapitza长度(10~12 nm)是亲水性界面(3~6 nm)的2~3倍, 推断界面处可能存在一个较薄的蒸汽层, 这层蒸汽层的热导率接近水蒸气的热导率. 随后, Shenogina等人^[94]实验研究了具有不同化学官能团的自组装单分子层(如-CH₃、-OH、-CF₃等)界面对接触角、润湿性以及热导率的影响, 发现界面热阻与润湿性直接相关, 存在下述的线

性关系:

$$G_K = B(1 + \cos\theta), \quad (17)$$

其中, θ 是界面接触角, G_K 是界面处的热导率, B 为比例系数.

综上, 纳米尺度下界面温度跳跃的研究在基础热物理和应用技术上都具有重要意义, 尽管面临一些关键难点, 如多物理效应耦合的影响以及实验测量的问题, 但随着理论的完善以及更高时空分辨率测量技术的进步, 未来有望获得更多的突破和应用.

2.1.4 轴向导热的增强机制

对流换热过程的轴向导热效应一般通过佩克莱数 Pe 来衡量, 定义为对流传热速率和热传导速率之比:

$$Pe = \frac{uD}{\alpha} = RePr, \quad (18)$$

式中, u 为流体速度, D 为水力直径, α 为热扩散系数.

一般认为当 $Pe < 1$ 时, 必须考虑轴向导热; 当 $Pe > 10$ 时, 充分发展情况下轴向导热可忽略; 当 $Pe > 100$ 时, 可完全忽略轴向导热. 以水为例, 当尺度达到纳米级别, 由于雷诺数(Re)很小, Pe 值会接近1, 理论上轴向导热的影响难以忽略. 因此, 受尺度效应引起的小 Pe 传热、界面热阻阻碍了径向流-固传热、界面效应强化了流体的非受限方向热导率这三个原因的影响, NCF对流换热的轴向导热效应会增强且不可忽略.

当换热尺度低至纳米, 在尺度、界面等效效应耦合作用下, 沿通道的 Nu 不为常数, 经典模型失效. Cowley等人^[95]发现在超疏水通道中, 轴向导热对热传递具有显著影响, 尤其在低 Pe 下, 轴向导热不能忽略, 同时发现温度跳跃长度与滑移长度的比值越大, 超疏水表面对热传递的抑制作用越强. Satapathy等人^[96]通过引入滑移边界条件对热流体和冷壁面之间的对流换热情况进行了分析, 发现轴向导热效应对局部温度和 Nu 有显著影响, 热入口区的 Nu 随着 Pe 的增大而增加, 但随着 Kn 的增大则下降. Sun等人^[97]对具有一阶速度滑移模型和温度跳跃模型的二维能量方程进行了解析研究, 探究了黏性耗散、轴向传导和稀薄效应对流体对流换热的影响, 发现轴向热传导对渐近 Nu 数的影响在 Pe 数大于10时可以忽略, 而轴向热传导对流体平均温度和局部 Nu 数的影响只有在 $Pe > 100$ 时才能忽略. Barsik等人^[98]发现在忽略黏性耗散的情况下, 当 Pe 数小于100时, 需要考虑轴向热传导效应; 当考虑黏性耗散时, 轴向导热的作用依然不可忽视, 黏性耗散对热传递的影响逐渐增强, 尤其是在较小的 Pe 数下.

由于尺度的减小, 轴向热扩散逐渐主导对流换热, 特别在热发展阶段尤为显著. 当结合了滑移边界后, 温度跳跃进一步加强了轴向的热流扩散, 最终导致传热 Nu 低于宏观理论值. Sun 等人^[99]模拟了氩气的对流换热过程, 通过和能量方程的数值解进行对比, 进一步佐证了上述结论, 并指出界面的温度跳跃依赖于液体密度的分层, 特别是近壁面液体的密度峰值. Gavasane 等人^[100]通过蒙特卡罗模拟分析了稀薄气体流动中的局部 Nu , 由于轴向导热的影响, Nu 在微通道内沿轴向的变化呈现了明显的非线性行为.

总的来说, 纳米尺度对流换热中, 轴向导热的增强一方面可以抑制局部过热、增强均温性和热稳定性, 另一方面又会降低对流换热效率, 因此权衡其影响是未来纳米尺度高效换热器件开发的关键之一. 由于 Pe 不再能精准评估非线性发展的 Nu , 因此需要对传热控制方程的边界条件进行修正, 需要考虑滑移长度、Kapitza 长度、各向异性的热物性等纳米尺度效应的影响.

2.1.5 黏性耗散不可忽略

黏性耗散效应一般通过布林克曼数(Br)来衡量, 定义为黏滞扩散产生的热和分子传导传递的热之间的比例, 也就是黏滞热和外部加热之比. 其值越高, 表示外部加热相对于黏滞热的比例越低, 表达式为

$$Br = \frac{\mu u^2}{\lambda_f(T_w - T_0)}, \quad (19)$$

从定义上分析: (1) 由于纳米通道中易实现超快流速且 Br 正比于 u^2 , 因此黏滞热的占比往往比宏观情况下更为明显; (2) NCF 的黏度和热导率的空间分布不一致, 会引起流场中局部黏性耗散增强或削弱, 显著影响内部温度分布和传热过程; (3) 当液体受限程度增加, 界面黏性力会显著增大^[101], 因此纳米尺度下的对流换热过程中黏性耗散不可忽略.

学者围绕 NCF 剪切运动的黏性耗散做了相关研究. Ortiz-Young 等人^[101]通过原子力显微镜对纳米受限水在不同润湿性表面的黏性耗散效应进行了研究, 发现疏水表面的滑移效应有助于减少由于流体黏性引起的能量损失, 能够通过滑移长度来解释不同表面上的黏性耗散现象. Feng 等人^[102]探讨了纳米孔中水的能量耗散, 受限水的摩擦效应在孔径较小(<12 nm)时显著, 而在较大孔径(>200 nm)时, 接触线的摩擦总是大于受限水的摩擦, 主要是因为液-气界面的摩擦会导致更大的能量耗散. Wang 等人^[103]发现当流体流入纳米孔时, 入口处的流线弯曲造成局部负的黏性耗散率, 影响孔道

内整体流动阻力.

NCF 流动引起的黏性耗散不仅会影响流动特性, 其引起的热效应更受关注. Grosu 等人^[104]通过向纳米多孔介质中注入/排出液体实验, 发现液体的黏性对过程中的热效应有显著影响, 随着液体黏性的增加, 热流的方向会发生变化: 在低黏性液体中, 注入过程是吸热的(内能吸收); 而在高黏性液体中, 注入过程则变为放热(机械能转化为热能), 这种黏性耗散和热效应的相互作用在能量存储和释放方面具有很大的应用潜力. Sun 等人^[91]模拟发现在较高的剪切率和较强的固-液相互作用下, 黏性耗散效应对 NCF 的流速、温度和密度分布有显著影响; 随着润湿性的增强, 黏性加热效应增强而界面热阻减小, 使流-固温差出现局部最小值. 由于纳米尺度实验的困难, Tiselj 等人^[105]在微米尺度对流换热实验中发现, 由于黏性耗散的影响, 沿壁面的局部 Nu 在流动方向有一个奇点, 在这个奇点之后, 液体总体温度超过壁面的温度.

纳米尺度下的流动与黏性耗散之间存在着复杂的相互耦合关系, 传统流体力学模型在处理黏性耗散效应时存在局限性, 尤其当界面存在温度跳跃时. 进一步优化并修正理论模型, 将推动 NCF 对流换热理论发展.

2.2 NCF 的强化传热方法

高效强化传热是提高能源利用率的关键. 宏观尺度下, 强化传热通常通过破坏边界层或增强混合等方式实现. 有别于宏观尺度的调控方法, 由于纳米尺度下流-固界面相互作用对传热特性起主导作用, 同时存在界面温度跳跃、热物性各向异性, 以及不可忽略的轴向导热和黏性耗散等特殊机制, 据此学者围绕调控界面属性、壁面形貌、引入氢键、添加外场等方法展开了一系列强化传热研究.

调控界面是降低流-固界面热阻的高效方法, Wang 等人^[106]采用分形康托结构构建了具有自相似的纳米粗糙表面, 与光滑表面相比, 分形结构可以加速流体的温度发展, 随着分形数的增加, 近壁面液体密度增大, 起到“声子桥”的作用, 强化了对流换热(图8(a)). Yao 等人^[107]通过在壁面施加亲水涂层, 改善了固壁和流体之间的热耦合, 削弱了界面温度跳跃, 从而显著提高热传递效率. Kim 等人^[108]对壁面的刚度进行分析, 发现高频振动的壁面能够更有效地与流体进行热交换, 从而减小界面温度跳跃, 界面热阻与热振荡频率之比的4次方成正比. Peng 等人^[109]通过 NEMD 模拟表明引入界面超

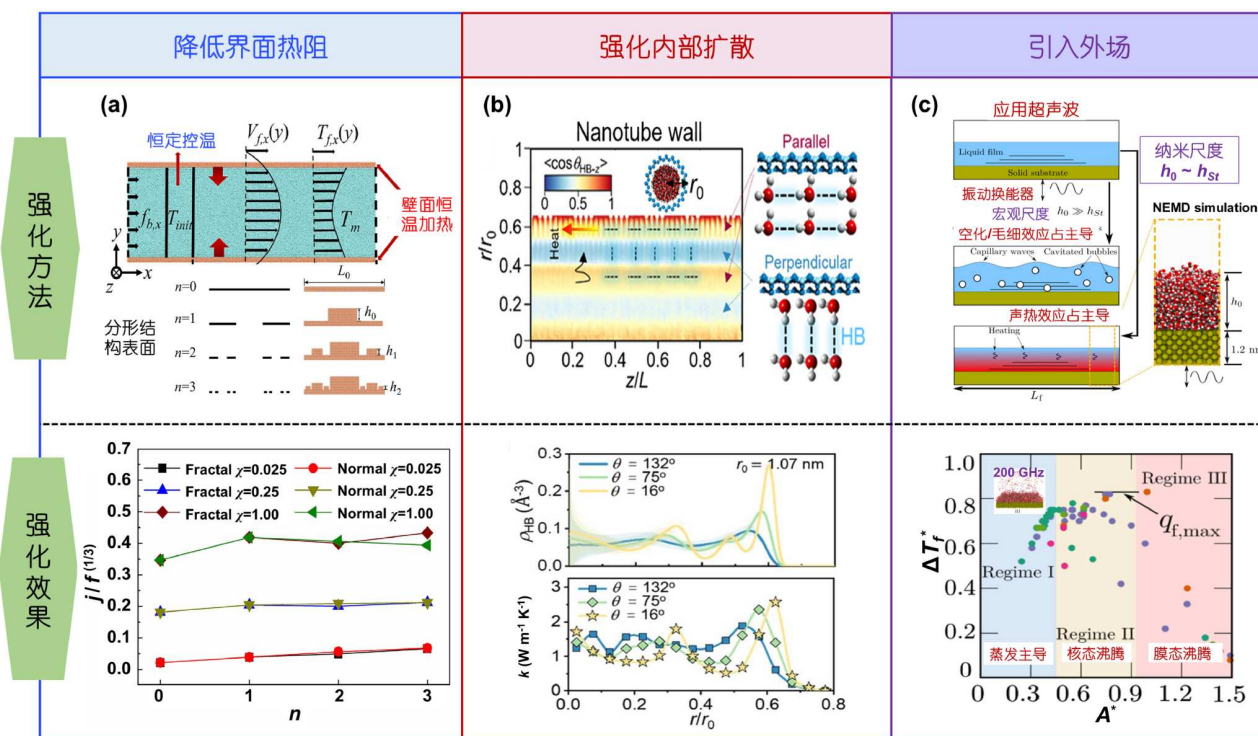


图8 (网络版彩色)纳米尺度强化传热方法。(a) 构建康托分形表面降低铂/氩界面热阻和对综合流动传热性能的调控^[106]；(b) 改变氢键网络结构强化流体内部热扩散示意图和不同接触角下氢键密度及热导率的径向分布^[111]；(c) 引入高频振动诱发声热效应强化传热示意图和相对振动强度对液膜温度的影响^[112]

Figure 8 (Color online) The enhanced heat transfer method in nanoscale. (a) Construct Cantor fractal surfaces to reduce interfacial thermal resistance and to regulate the overall flow and heat transfer performance^[106]; (b) schematic diagram of strengthening fluid internal thermal diffusion by altering hydrogen bond network structure and the radial distribution of hydrogen bond density and thermal conductivity at different contact angles^[111]; (c) schematic diagram of introducing high-frequency vibration to enhance acoustothermal effect and the influence of relative vibration intensity on the temperature of the liquid film^[112]

晶格结构可以显著降低石墨烯-水界面中的热阻。

增强NCF内部的热扩散是另一种强化对流传热的思路,对具有氢键结构的水尤为重要。Sun等人^[110]研究了五种硅石表面与两种有机液体之间的界面传热,发现在较高温度下氢键的数量和寿命都减少;三康醇吸附在界面上通过氢键和烷基骨架带来了有效的热路,提高了界面法向方向的热导率;适量的氢氧基有助于提高界面热传递,但过多的氢氧基可能因氢键竞争减少了有效的热传递路径。Gao等人^[111]通过氢键的密集化和重排,激活了更多的声子模式,从而进一步增强了水的热导率,发现施加在NCF的压缩应力可以提高热导率,而拉伸应力则会降低热导率。靠近纳米管壁的区域因氢键的致密化而具有更高的热导率,且这种效应随着纳米管表面亲水性的增强(接触角减小)而更加显著,揭示了氢键密度对热传导的关键影响(图8(b))。

通过结合不同类型的外场力,也可以精确地调控

纳米尺度的热传递效率。Pillai等人^[112]研究了水纳米膜在声热效应下的雾化过程。通过超声振动引起的加热,导致纳米水膜的温度升高,并产生高强度的热通量(可达GW/m²);特别是在纳米空间受限的情况下,能够通过声波振动显著增强热传递效果,当无量纲声热雾化参数在0.45~0.9时出现核态沸腾区,热通量接近理论极限(图8(c)),相关理论在未来的高频电子器件热管理领域具有重要的应用前景。Yenigun等人^[113]通过施加非均匀电场控制了GE/水界面的局部热传递,液体分子受到电场梯度的作用,产生一个净力推动分子移向电场强度较高的区域,使界面处密度增大,提高了传热效率。而当电荷密度较低时,电场主要通过极化作用使水分子定向排列,降低界面热阻,均匀与非均匀电场的调控效果差异不显著。这种调控方法可以消除局部热点,或从高温区域收集热量,实现高效的局部热调节,特别适用于热点冷却或热流定向传递等应用。

目前已研究的NCF对流换热强化传热方法还存在多方面限制与未解决问题,如表面改性方法面临均匀性不足、耐久性差的问题,外场调控方法普适性欠佳。当面临工程放大时,能耗与效益问题仍有待考量,且不同强化方法的协同效应未明晰,这些都制约着其从基础研究走向工程应用。

2.3 适用于纳米尺度传热特性的理论模型缺失

由于尺度效应和界面效应的加剧,纳米尺度下的传热特性大大偏离了现有的经典传热学理论。虽然人们对纳米尺度传热特性的理论预测模型进行了一定研究,但以下几个方面的理论模型仍有缺失。

2.3.1 跨界面的非傅里叶热传导模型

能量方程是求解对流换热问题的基础,因此在纳米尺度下对考虑非傅里叶传热过程的能量方程进行建模是十分重要的。非傅里叶热传导主要来源于两个方面,一是由于超短的时间尺度造成的热惯性、非局部效应、亚稳态热传导效应等;二是由空间尺度造成的尺寸效应、界面效应、非线性热输运效应、声子散射效应等。对于时间尺度的影响,学者考虑了弛豫时间开发出许多模型,例如:Maxwell Cattaneo-Vernotte (MCV)模型、双相滞后模型(dual-phase lag model)、弹道-扩散模型、扩展不可逆热力学理论和热质模型等^[114]。

对于空间尺度的非傅里叶行为描述,通常依靠求解声子玻尔兹曼输运方程,考虑声子分布函数随时间的演化,进而描述非线性的热传输行为。基于同种物质、单一热载子(声子、电子等)等基础理论已开展了多载能子的耦合热输运研究,仍存在包括界面多尺度的电子-声子耦合建模困境、离子/分子热耦合过程的相关理论模型缺失等问题^[115]。对于跨界面热传输时产生的界面温度跳跃与界面热阻以及多热载子耦合作用下的非傅里叶效应的描述,仍有待详细研究。

2.3.2 温度跳跃模型

关于气体的温度跳跃模型最早由Knudsen根据Maxwell气体滑移模型推导而来^[116]。

$$T_{\text{gas}} - T_{\text{wall}} = \frac{2 - \sigma_T}{\sigma_T} \left(\frac{2\gamma}{\gamma + 1} \right) \frac{L}{Pr} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_w, \quad (20)$$

式中, γ 为绝热指数, σ_T 为热适应系数,由下式计算而来:

$$\sigma_T = \frac{dE_i - dE_r}{dE_i - dE_w}, \quad (21)$$

式中, E_i 、 E_r 、 E_w 分别代表入射能量、反射能量、壁面

能量。

Shu等人^[117]根据吸附理论,提出了描述液体温度跳跃的模型:

$$T_{\text{liquid}} - T_{\text{wall}} = C_1 \frac{dT}{dn} \Big|_s - C_2 T_w, \quad (22)$$

$$C_1 = L_k - \frac{2kA\tau}{\alpha k_B P_s (2 - P_p \varepsilon^2)}, \quad (23)$$

$$C_2 = \frac{P_p (2 - \varepsilon^2)}{2 - P_p \varepsilon^2},$$

式中, k 为流体导热系数, ε 为碰撞壁面前后的热速度之比, P_p 为前驱态概率, P_s 为黏附在壁面的概率。

也有研究将液体视为“流动的固体”,采用声子理论去描述界面温度跳跃^[118]:

$$\Delta T = R_k \frac{Q_{1 \rightarrow 2}(T_2) - Q_{1 \rightarrow 2}(T_1)}{A}, \quad (24)$$

$$\frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{A} = \frac{1}{2} \sum_j \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\omega_j^{\max}} N_{1,j} \hbar \omega c_{1,j} \alpha_{1 \rightarrow 2} \cos \theta \sin \theta d\theta d\omega, \quad (25)$$

式中, $N_{1,j}$ 为声子态密度, $\hbar \omega$ 为声子能量, $c_{1,j}$ 为声子速度, θ 为入射角。

虽然稀薄气体的温度跳跃模型已经十分成熟,但模型对热适应系数十分敏感,缺乏相应的实验数据^[92]。同时,针对液体和受限流体界面温度跳跃的理论进展仍十分缓慢。此外,如何建立适用于不同流体的统一界面温度跳跃模型仍是一个难题。

2.3.3 NCF对流换热模型

当对流换热尺度发展到纳米尺度时,边界层理论失效,据此发展的 $Nu = CRe^m Pr^n$ 形式的经验关联式也不再适用。同时随着特征尺度的减小及惯性力的减弱, Re 数通常在个位数量级,物性的各向异性及层状分布等特征使恒物性计算方法误差增大。在界面处速度滑移及温度跳跃的共同作用下,经典的等温/等热流条件下对流传热问题的解析解(如忽略黏性耗散下恒温半无限大平板充分发展的层流, $Nu=7.54$)已不再适用。已有模拟结果表明^[119],纳米尺度下的 Nu 数低于经典理论预测值,且与流-固相互作用、速度滑移及温度跳跃等因素相关。学者通过在能量方程中引入滑移边界条件求解 Nu ,但受引入的速度滑移和温度跳跃模型限制,目前更适用于稀薄气体^[97]。由于滑移流动和界面热阻的耦合建模仍是挑战,尤其是在流动和传热状态较复杂或非充分发展时,使得NCF对流换热模型缺失。此外,实验验证缺乏标准化的测量技术,导致对流换热模型的验证存在困难。

除了上述主要理论模型的欠缺,目前NCF对流换热的研究仍存在以下的困难: (1) NCF对流换热过程中,固-液界面区域的精确定义、相态转变的判别方法以及极小时空尺度下非平衡换热的温度定义^[120]均未有有效解决,使得相关模型构建更加复杂; (2) 连续性介质假设在纳米尺度下不再完全成立, NCF在界面区域表现出剧烈且快速的能量交换及输运特性的非连续性,极大地增加了建立精确对流换热模型的难度; (3) 综合考虑流场与温度场进行有效对流换热调控的理论与技术措施尚不完善,对于调控流体结构、引入外场强耦合作用等方法仍停留在理论阶段。

3 总结与展望

本文回顾了近年来纳米尺度流体流动及传热特性研究的最新进展,特别关注了亚纳米尺度单层水流动、多相流动、相变驱动流动、复杂表面通道的流体流动等流动特性,从非傅里叶传热、反常热导率、温度跳跃等微观传热机理及其特殊的强化传热方法等方面总结了NCF传热特性研究的最新进展。

(1) 对于NCF的流动特性而言,由于不可忽略的纳米尺度和界面效应,衍生出如流体结构变化、壁面滑移引起的流动增强效应等很多有趣现象。对于单层水流动,因分子排列有序性和界面摩擦特性呈现超快速输运,流动过程由水-固界面摩擦主导,并且建立了脱离黏度而引入摩擦系数的流量与驱动压力之间的理论模型。纳米尺度多相流动中,混相与非混相流的差异显著,流型及流动特性受壁面润湿性、滑移效应等的影响,虽建立了考虑界面滑移的两相流动模型,但仍缺少对流型的系统性总结。相变驱动的流动方面,毛细凝结与蒸发的自发特性展现出低能耗优势,但其相界面压力规律偏离经典方程预测, Kelvin方程在亚纳米尺度偏差显著,而Young-Laplace方程虽适用于纳米尺度气液界面,却难以涵盖受限通道的流动过程对于相界面特性的影响。具有复杂结构的表面(粗糙、带电、含官能团)通过改变流体输运性质和界面特性调控流动;其中,粗糙表面通过凸起间距影响分子排布与流体黏度,带电壁面通过库仑力改变分子排列与滑移长度,官能团则可通过氢键网络影响流体输运性质,相关修正的H-P方程及多尺度毛细流动模型已初步解决了传统理论预测偏差问题。

(2) 传热特性研究揭示了纳米尺度流体的独特规律:因热载子的平均自由程与受限尺度相当非傅里叶

热传导现象显著,表现为热弛豫时间与空间非局部性,需结合声子玻尔兹曼方程等模型描述;反常热导率呈现尺度依赖、层状分布及各向异性的特征;温度跳跃由界面热阻主导, Kapitza长度与固-液相互作用强度高度相关,且受压力调控;由于受限方向的温度跳跃和热导率降低, NCF轴向导热增强且不可忽略,使 Nu 数降低,传统经验关联式失效;黏性耗散效应因高剪切速率和 Br 数放大而显著,可导致流体温度超过壁面,需纳入界面滑移与温度跳跃效应进而修正传热控制方程的边界条件,得到适用于纳米尺度的对流换热特性解析解;针对上述的特殊传热机制,可采取调控润湿性削弱界面热阻、形成氢键网络以强化流体内部扩散、引入外场调控热输运等方式强化NCF传热。

目前在NCF的流动与传热特性研究方面,仍有以下几个挑战需要攻克。

(1) NCF流动与传热特性的理论预测模型还很不完善,目前基本上都是通过修正个别经典理论的核心参数或边界条件进而拓展到纳米尺度。但是,在目前的纳米尺度流动与传热特性的理论模型构建思路下,很多流动传热特性很难被精准预测,且拓展的理论模型缺乏物理意义。因此,亟需从流体力学的最基本方程(如Stokes方程、N-S方程等)出发,充分考虑纳米尺度流动与传热特性的特殊效应,建立一套适用于纳米尺度流体的完整方程,以广泛充分地描述NCF的流动与传热特性。

(2) 当前对NCF流动与传热特性复杂机制的认识仍停留在现象归纳层面,对于纳米尺度效应的揭示还很不完善。目前研究主要集中在界面效应和限域效应等,但纳米尺度下的量子效应等新颖的物理机制尚未明晰。需采用先进的多尺度模拟技术(如第一性原理MD模拟、机器学习等)和实验探测手段,充分揭示纳米尺度流动与传热特性的尺度效应,尤其是极小通道如亚纳米级通道中的尺度效应。

(3) 现有研究中,纳米尺度流动与传热特性大多是通过MD方法等数值模拟手段获得的,缺乏直接充分的实验验证。针对亚纳米通道中单层水流量的高精度测量、界面热阻的直接测定以及纳米通道内蒸发通量的定量表征等关键实验,尚存在明显不足。未来可借助时域热反射技术测量纳米尺度热学性质,包括热导率、热扩散系数等;利用纳流控荧光成像追踪纳米尺度下分子相互作用、扩散运动等;采用纳流控-质谱耦合技术得到纳米尺度纳升/皮升量级样品的化学组成等。同

时, 应推动纳米尺度高精度实验器件平台的建设与创新表征技术的发展, 从而实现纳米尺度流动与传热

特性的精确测量, 形成“模拟-实验-理论”相互验证的研究闭环.

参考文献

- 1 Sun C, Zhou R, Zhao Z, et al. Nanoconfined fluids: what can we expect from them? *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 4678–4692
- 2 Wang L, Boutilier M S H, Kidambi P R, et al. Fundamental transport mechanisms, fabrication and potential applications of nanoporous atomically thin membranes. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 509–522
- 3 Salahshoor S, Fahes M, Teodoriu C. A review on the effect of confinement on phase behavior in tight formations. *J Nat Gas Sci Eng*, 2018, 51: 89–103
- 4 Lynch C I, Rao S, Sansom M S P. Water in nanopores and biological channels: a molecular simulation perspective. *Chem Rev*, 2020, 120: 10298–10335
- 5 Bhaiyya M, Pattnaik P K, Goel S. A brief review on miniaturized electrochemiluminescence devices: from fabrication to applications. *Curr Opin Electrochem*, 2021, 30: 100800
- 6 Duan C, Wang W, Xie Q. Review article: fabrication of nanofluidic devices. *Biomicrofluidics*, 2013, 7: 026501
- 7 Giri A, Walton S G, Tomko J, et al. Ultrafast and nanoscale energy transduction mechanisms and coupled thermal transport across interfaces. *ACS Nano*, 2023, 17: 14253–14282
- 8 Leoni F, Calero C, Franzese G. Nanoconfined fluids: uniqueness of water compared to other liquids. *ACS Nano*, 2021, 15: 19864–19876
- 9 Liu P, Kong X Y, Jiang L, et al. Ion transport in nanofluidics under external fields. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 2972–3001
- 10 Kavokine N, Netz R R, Bocquet L. Fluids at the nanoscale: from continuum to subcontinuum transport. *Annu Rev Fluid Mech*, 2021, 53: 377–410
- 11 Zuo G, Shen R, Ma S, et al. Transport properties of single-file water molecules inside a carbon nanotube biomimicking water channel. *ACS Nano*, 2010, 4: 205–210
- 12 Berezhkovskii A, Hummer G. Single-file transport of water molecules through a carbon nanotube. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 064503
- 13 Holt J K, Park H G, Wang Y, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 2006, 312: 1034–1037
- 14 Joseph S, Aluru N R. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? *Nano Lett*, 2008, 8: 452–458
- 15 Chen Z, Yang J, Ma C, et al. Continuous water filling in a graphene nanochannel: a molecular dynamics study. *J Phys Chem B*, 2021, 125: 9824–9833
- 16 Schlaich A, Kappler J, Netz R R. Hydration friction in nanoconfinement: from bulk via interfacial to dry friction. *Nano Lett*, 2017, 17: 5969–5976
- 17 Kavokine N, Bocquet M L, Bocquet L. Fluctuation-induced quantum friction in nanoscale water flows. *Nature*, 2022, 602: 84–90
- 18 Coquiot B, Bui A T, Toquer D, et al. Momentum tunnelling between nanoscale liquid flows. *Nat Nanotechnol*, 2025, 20: 397–403
- 19 Yang L, Guo Y. Dynamics of water confined in a graphene nanochannel: dependence of friction on graphene chirality. *Nanotechnology*, 2020, 31: 235702
- 20 Tocci G, Joly L, Michaelides A. Friction of water on graphene and hexagonal boron nitride from *ab initio* methods: very different slippage despite very similar interface structures. *Nano Lett*, 2014, 14: 6872–6877
- 21 Yang L, Guo Y, Diao D. Structure and dynamics of water confined in a graphene nanochannel under gigapascal high pressure: dependence of friction on pressure and confinement. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 14048–14054
- 22 Li J C, Zhu Y B, Xia J, et al. Anomalously low friction of confined monolayer water with a quadrilateral structure. *J Chem Phys*, 2021, 154: 224508
- 23 Liu B, Wu R, Baimova J A, et al. Molecular dynamics study of pressure-driven water transport through graphene bilayers. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 1886–1896
- 24 Sun C, Wang Q, Neek-Amal M, et al. Dynamics of two-dimensional water flow in angstrom-scale mono and hybrid channels. *Phys Rev Fluids*, 2024, 9: 124201
- 25 Keerthi A, Goutham S, You Y, et al. Water friction in nanofluidic channels made from two-dimensional crystals. *Nat Commun*, 2021, 12: 3092
- 26 Wang Y, Tang F, Yu X, et al. Interfaces govern the structure of angstrom-scale confined water solutions. *Nat Commun*, 2025, 16: 7288
- 27 Shen J, Liu G, Huang K, et al. Subnanometer two-dimensional graphene oxide channels for ultrafast gas sieving. *ACS Nano*, 2016, 10: 3398–3409
- 28 Ujjain S K, Bagusetty A, Matsuda Y, et al. Adsorption separation of heavier isotope gases in subnanometer carbon pores. *Nat Commun*, 2021, 12: 546
- 29 Zwolak M, Lagerqvist J, Di Ventra M. Quantized ionic conductance in nanopores. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 128102
- 30 Xue M, Qiu H, Shen C, et al. Ion hydration under nanoscale confinement: dimensionality and scale effects. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 4815–4822

- 31 Sun C, Tang K, Bai B, et al. Nanofluidic dynamics of miscible two-phase flow in planar nanochannels. *Phys Rev Fluids*, 2025, 10: 064201
- 32 Wang R, Bi S, Guo Z, et al. Molecular insight into replacement dynamics of CO₂ enhanced oil recovery in nanopores. *Chem Eng J*, 2022, 440: 135796
- 33 Xiong C, Li S, Ding B, et al. Molecular insight into the oil displacement mechanism of gas flooding in deep oil reservoir. *Chem Phys Lett*, 2021, 783: 139044
- 34 Zhou Y, Ai L, Chen M. Taylor dispersion in nanopores during miscible CO₂ flooding: molecular dynamics study. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 18203–18210
- 35 Bao B, Feng J, Qiu J, et al. Direct measurement of minimum miscibility pressure of decane and CO₂ in nanoconfined channels. *ACS Omega*, 2021, 6: 943–953
- 36 Liu B, Qi C, Zhao X, et al. Nanoscale two-phase flow of methane and water in shale inorganic matrix. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 26671–26679
- 37 Zhang W, Feng Q, Jin Z, et al. Molecular simulation study of oil-water two-phase fluid transport in shale inorganic nanopores. *Chem Eng Sci*, 2021, 245: 116948
- 38 Wang G J, Damone A, Benfenati F, et al. Physics of nanoscale immiscible fluid displacement. *Phys Rev Fluids*, 2019, 4: 124203
- 39 Xu H Y, Yu H, Fan J C, et al. Two-phase transport characteristic of shale gas and water through hydrophilic and hydrophobic nanopores. *Energy Fuels*, 2020, 34: 4407–4420
- 40 Su Y, Wang R, Bai B, et al. Surface-wettability dependent water-driving-oil two-phase flow in heterogeneous nanochannels. *Int J Multiphase Flow*, 2026, 194: 105441
- 41 Zhang L, Li Q, Liu C, et al. Molecular insight of flow property for gas-water mixture (CO₂/CH₄-H₂O) in shale organic matrix. *Fuel*, 2021, 288: 119720
- 42 Sun C, Tang K, Zhou R, et al. Two-phase imbibition of water-oil displacement in silica nanochannels. *Int J Multiphase Flow*, 2024, 172: 104710
- 43 Kazoe Y, Ugajin T, Ohta R, et al. Parallel multiphase nanofluidics utilizing nanochannels with partial hydrophobic surface modification and application to femtoliter solvent extraction. *Lab Chip*, 2019, 19: 3844–3852
- 44 Zhong J, Riordon J, Zandavi S H, et al. Capillary condensation in 8 nm deep channels. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 497–503
- 45 Faraji F, Neyts E C, Milošević M V, et al. Capillary condensation of water in graphene nanocapillaries. *Nano Lett*, 2024, 24: 5625–5630
- 46 Liu H, Cao G. Effectiveness of the Young-Laplace equation at nanoscale. *Sci Rep*, 2016, 6: 23936
- 47 Yang Q, Sun P Z, Fumagalli L, et al. Capillary condensation under atomic-scale confinement. *Nature*, 2020, 588: 250–253
- 48 Chu K C, Tsao H K, Sheng Y J. Pressure-gated capillary nanovalves based on liquid nanofilms. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 560: 485–491
- 49 Hu H, Li Q, Liu S, et al. Molecular dynamics study on water vapor condensation and infiltration characteristics in nanopores with tunable wettability. *Appl Surf Sci*, 2019, 494: 249–258
- 50 Shen J F, Wu C M, Yu J J, et al. Investigation on molecular cluster behavior and initiation of capillary condensation within nanoarrays. *Int J Heat Mass Transfer*, 2023, 210: 124173
- 51 Petukhov D I, Berekchiian M V, Pyatkov E S, et al. Experimental and theoretical study of enhanced vapor transport through nanochannels of anodic alumina membranes in a capillary condensation regime. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 10982–10990
- 52 Vincent O, Marguet B, Stroock A D. Imbibition triggered by capillary condensation in nanopores. *Langmuir*, 2017, 33: 1655–1661
- 53 Zou A, Gupta M, Maroo S C. Transpiration mechanism in confined nanopores. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 3637–3641
- 54 Li Y, Chen H, Xiao S, et al. Ultrafast diameter-dependent water evaporation from nanopores. *ACS Nano*, 2019, 13: 3363–3372
- 55 Persad A H, Ward C A. Expressions for the evaporation and condensation coefficients in the Hertz-Knudsen relation. *Chem Rev*, 2016, 116: 7727–7767
- 56 Ozsipahi M, Akkus Y, Beskok A. Surface wettability effects on evaporating meniscus in nanochannels. *Int Commun Heat Mass Transfer*, 2022, 136: 106166
- 57 Fan J C, Wu H A, Wang F C. Evaporation-driven liquid flow through nanochannels. *Phys Fluids*, 2020, 32: 012001
- 58 Sbragaglia M, Benzi R, Biferale L, et al. Surface roughness-hydrophobicity coupling in microchannel and nanochannel flows. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 204503
- 59 Sofos F, Karakasidis T E, Giannakopoulos A E, et al. Molecular dynamics simulation on flows in nano-ribbed and nano-grooved channels. *Heat Mass Transfer*, 2016, 52: 153–162
- 60 Liakopoulos A, Sofos F, Karakasidis T E. Friction factor in nanochannel flows. *Microfluid Nanofluid*, 2016, 20: 24
- 61 Gruener S, Huber P. Knudsen diffusion in silicon nanochannels. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 064502
- 62 Qian J H, Li Y H, Wu H A, et al. Surface morphological effects on gas transport through nanochannels with atomically smooth walls. *Carbon*, 2021, 180: 85–91
- 63 Qian J H, Wu H A, Wang F C. A generalized Knudsen theory for gas transport with specular and diffuse reflections. *Nat Commun*, 2023, 14: 7386
- 64 Celebi A T, Barisik M, Beskok A. Electric field controlled transport of water in graphene nano-channels. *J Chem Phys*, 2017, 147: 164311

- 65 Kalashami H G, Neek-Amal M, Peeters F M. Slippage dynamics of confined water in graphene oxide capillaries. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 074004
- 66 Xie Y, Fu L, Niehaus T, et al. Liquid-solid slip on charged walls: the dramatic impact of charge distribution. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 014501
- 67 Sun C, Zhou R, Zhao Z, et al. Unveiling the hydroxyl-dependent viscosity of water in graphene oxide nanochannels via molecular dynamics simulations. *Chem Phys Lett*, 2021, 778: 138808
- 68 Li H, Ma X, Zhou R, et al. Deciphering the liquid continuum: thermophysical and slippage dynamical behavior of water in graphene oxide nanochannels. *J Phys Chem C*, 2024, 128: 4362–4371
- 69 Neek-Amal M, Peeters F M, Grigorieva I V, et al. Commensurability effects in viscosity of nanoconfined water. *ACS Nano*, 2016, 10: 3685–3692
- 70 Haneveld J, Tas N R, Brunets N, et al. Capillary filling of sub-10 nm nanochannels. *J Appl Phys*, 2008, 104: 014309
- 71 Zhou R, Neek-Amal M, Peeters F M, et al. Interlink between abnormal water imbibition in hydrophilic and rapid flow in hydrophobic nanochannels. *Phys Rev Lett*, 2024, 132: 184001
- 72 Wei N, Peng X, Xu Z. Understanding water permeation in graphene oxide membranes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 5877–5883
- 73 Guo Z Y, Li Z X. Size effect on microscale single-phase flow and heat transfer. *Int J Heat Mass Transfer*, 2003, 46: 149–159
- 74 Giri A, Hopkins P E. A review of experimental and computational advances in thermal boundary conductance and nanoscale thermal transport across solid interfaces. *Adv Funct Mater*, 2019, 30: 1903857
- 75 Chen J, Xu X, Zhou J, et al. Interfacial thermal resistance: past, present, and future. *Rev Mod Phys*, 2022, 94: 025002
- 76 Hua Y C, Shen Y, Tang Z L, et al. Chapter eight-near-junction thermal managements of electronics. In: Abraham J P, Gorman J M, Minkowycz W J, eds. *Advances in Heat Transfer*. Amsterdam: Elsevier, 2023, 56: 355–434
- 77 Bolmatov D, Brazhkin V V, Trachenko K. The phonon theory of liquid thermodynamics. *Sci Rep*, 2012, 2: 421
- 78 Shin S, Kaviani M, Desai T, et al. Roles of atomic restructuring in interfacial phonon transport. *Phys Rev B*, 2010, 82: 081302
- 79 De S, Aluru N R. Energy dissipation in fluid coupled nanoresonators: the effect of phonon-fluid coupling. *ACS Nano*, 2018, 12: 368–377
- 80 Giri A, Braun J L, Hopkins P E. Implications of interfacial bond strength on the spectral contributions to thermal boundary conductance across solid, liquid, and gas interfaces: a molecular dynamics study. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 24847–24856
- 81 Guo Y, Wang M. Phonon hydrodynamics for nanoscale heat transport at ordinary temperatures. *Phys Rev B*, 2018, 97: 035421
- 82 Giannakopoulos A E, Sofos F, Karakasidis T E, et al. Unified description of size effects of transport properties of liquids flowing in nanochannels. *Int J Heat Mass Transfer*, 2012, 55: 5087–5092
- 83 Lautenschlaeger M P, Hasse H. Thermal, caloric and transport properties of the Lennard–Jones truncated and shifted fluid in the adsorbed layers at dispersive solid walls. *Mol Phys*, 2019, 118: e1669838
- 84 Rabani R, Heidarinejad G, Harting J, et al. Effect of temperature difference between channel walls on the heat transfer characteristics of nanoscale-confined gas. *Int J Therm Sci*, 2019, 137: 13–25
- 85 Yousefi F, Farzadian O, Shafiee M. Thermal conductivity and structural behavior of confined H₂ from molecular dynamics simulation. *Nanotechnology*, 2024, 35: 215403
- 86 Imamura S, Kobayashi Y, Yamamoto E. Thermal transport of confined water molecules in quasi-one-dimensional nanotubes. *J Chem Phys*, 2024, 160: 184503
- 87 Zhao Z, Sun C, Zhou R. Thermal conductivity of confined-water in graphene nanochannels. *Int J Heat Mass Transfer*, 2020, 152: 119502
- 88 Zhao Z, Zhou R, Sun C. Hierarchical thermal transport in nanoconfined water. *J Chem Phys*, 2020, 153: 234701
- 89 Alexeev D, Chen J, Walther J H, et al. Kapitza resistance between few-layer graphene and water: liquid layering effects. *Nano Lett*, 2015, 15: 5744–5749
- 90 Xue L, Keblinski P, Phillpot S R, et al. Two regimes of thermal resistance at a liquid–solid interface. *J Chem Phys*, 2003, 118: 337–339
- 91 Sun J, Wang W, Wang H S. Dependence between velocity slip and temperature jump in shear flows. *J Chem Phys*, 2013, 138: 234703
- 92 Sharipov F. Data on the velocity slip and temperature jump on a gas-solid interface. *J Phys Chem Reference Data*, 2011, 40: 023101
- 93 Ge Z, Cahill D G, Braun P V. Thermal conductance of hydrophilic and hydrophobic interfaces. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 186101
- 94 Shenogina N, Godawat R, Keblinski P, et al. How wetting and adhesion affect thermal conductance of a range of hydrophobic to hydrophilic aqueous interfaces. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 156101
- 95 Cowley A, Maynes D, Crockett J. Effective temperature jump length and influence of axial conduction for thermal transport in superhydrophobic channels. *Int J Heat Mass Transfer*, 2014, 79: 573–583
- 96 Satapathy A K. Slip flow heat transfer in an infinite microtube with axial conduction. *Int J Therm Sci*, 2010, 49: 153–160
- 97 Sun Q, Choi K S, Mao X. An analytical solution of convective heat transfer in microchannel or nanochannel. *Int Commun Heat Mass Transfer*, 2020, 117: 104766
- 98 Barışık M, Yazıcıoğlu A ı G, Çetin B, et al. Analytical solution of thermally developing microtube heat transfer including axial conduction, viscous dissipation, and rarefaction effects. *Int Commun Heat Mass Transfer*, 2015, 67: 81–88

- 99 Sun Q, Zhao Y, Choi K S, et al. Molecular dynamics simulation of liquid argon flow in a nanoscale channel. [Int J Therm Sci](#), 2021, 170: 107166
- 100 Gavasane A, Jha A A, Pant C S, et al. Investigation of local Nusselt number in a rarefied microchannel gas flow using Direct Simulation Monte Carlo method. [Numer Heat Transfer Part A-Appl](#), 2025, 86: 7410–7428
- 101 Ortiz-Young D, Chiu H C, Kim S, et al. The interplay between apparent viscosity and wettability in nanoconfined water. [Nat Commun](#), 2013, 4: 2482
- 102 Feng D, Li X, Wu K, et al. Capillary dynamic under nanoconfinement: coupling the energy dissipation of contact line and confined water. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2018, 127: 329–338
- 103 Wang H, Su Y, Qiao R, et al. Investigate effects of microstructures on nanoconfined water flow behaviors from viscous dissipation perspectives. [Transp Porous Media](#), 2021, 140: 815–836
- 104 Grosu Y, Giacomello A, Meloni S, et al. Viscosity at the nanoscale: confined liquid dynamics and thermal effects in self-recovering nanobumpers. [J Phys Chem C](#), 2018, 122: 14248–14256
- 105 Tiselj I, Hetsroni G, Mavko B, et al. Effect of axial conduction on the heat transfer in micro-channels. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2004, 47: 2551–2565
- 106 Wang M, Sun H, Cheng L. Investigation of convective heat transfer performance in nanochannels with fractal Cantor structures. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2021, 171: 121086
- 107 Yao S, Wang J, Liu X. The influence of wall properties on convective heat transfer in isothermal nanochannel. [J Mol Liquids](#), 2021, 324: 115100
- 108 Kim B H. Thermal resistance at a liquid–solid interface dependent on the ratio of thermal oscillation frequencies. [Chem Phys Lett](#), 2012, 554: 77–81
- 109 Peng X, Jiang P, Ouyang Y, et al. Reducing Kapitza resistance between graphene/water interface via interfacial superlattice structure. [Nanotechnology](#), 2021, 33: 035707
- 110 Sun H, Surblys D, Matsubara H, et al. Molecular dynamics study on the role of hydrogen bonds and interfacial heat transfer between diverse silica surfaces and organic liquids. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2023, 208: 124091
- 111 Gao Y, Chen Z, Zhang Y, et al. Reorientation of hydrogen bonds renders unusual enhancement in thermal transport of water in nanoconfined environments. [Nano Lett](#), 2024, 24: 5379–5386
- 112 Pillai R, Borg M K, Reese J M. Acoustothermal atomization of water nanofilms. [Phys Rev Lett](#), 2018, 121: 104502
- 113 Yenigun O, Barisik M. Local heat transfer control using liquid dielectrophoresis at graphene/water interfaces. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2021, 166: 120801
- 114 Dong R Y, Dong Y, Sellitto A. An analogy analysis between one-dimensional non-Fourier heat conduction and non-Newtonian flow in nanosystems. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2021, 164: 120519
- 115 Liu T H, Wang T, Zhou J, et al. Thermal-driven multi-carrier transport in electronic and energy materials. [Appl Phys Rev](#), 2025, 12: 031308
- 116 Kennard E H. Kinetic Theory of Gases. New York: McGraw-Hill, 1938
- 117 Shu J J, Teo J B M, Chan W K, et al. A new model for temperature jump at a fluid-solid interface. [PLoS ONE](#), 2016, 11: e0165175
- 118 Shu J J, Bin Melvin Teo J, Kong Chan W. Fluid velocity slip and temperature jump at a solid surface. [Appl Mech Rev](#), 2017, 69: 020801
- 119 Marable D C, Shin S, Yousefzadi Nobakht A. Investigation into the microscopic mechanisms influencing convective heat transfer of water flow in graphene nanochannels. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2017, 109: 28–39
- 120 Casas-Vázquez J, Jou D. Temperature in non-equilibrium states: a review of open problems and current proposals. [Rep Prog Phys](#), 2003, 66: 1937–2023

Summary for “纳米空间受限流体的流动与传热特性”

Flow and heat transfer characteristics of nanoconfined fluids

Chengzhen Sun^{*}, Zhiling Qiu, Yuntao Du, Qiyuan Wang, Tianyu Wu, Rui Wang & Bofeng Bai

State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

^{*} Corresponding author, E-mail: sun-cz@xjtu.edu.cn

Nanoconfined fluids (NCF) are fluids confined within nanoscale spaces—such as nanochannels, nanotubes, nanopores, or other complex nanostructures—with typical characteristic sizes below 100 nm. At these scales, the large surface-to-volume ratio suppresses body forces and amplifies surface forces, thus surface forces largely govern transport phenomena; meanwhile, van der Waals and electrostatic interactions are also playing a dominating role. As a result, the transport process in NCF is strongly dependent on solid-fluid interfacial properties. Additionally, because the spatial characteristic size of NCF is comparable to the mean free path of fluid molecules, classical fluid mechanics theories rooted in the continuum hypothesis are no longer applicable, creating an urgent need for novel theoretical descriptions that account for nanoscale effects.

The flow and heat transfer characteristics of NCF hold significant guiding value for technologies such as membrane separation, oil and gas extraction, energy conversion, and chip cooling. To date, research on NCF flow and heat transfer characteristics has remained limited, and both their theoretical models and microscopic mechanisms are still incomplete. Building on the unique properties of NCF, this paper reviews the latest research progress in basic theories, simulations, and experiments of the flow and heat transfer characteristics of NCF. For flow characteristics, this review only elaborates on key advancements recently occurred. Single-layer water transport is ultra-fast, dominated by fluid-solid interfacial friction, with theoretical models linking flow rate and driving pressure through friction coefficients rather than bulk viscosity. Miscible and immiscible multiphase flows differ sharply, shaped by wall wettability and slip effects, yet systematic flow pattern summaries are lacking. Phase-transition-driven flow—arising from capillary condensation and evaporation—offers low-energy benefits, but interfacial pressure departs from classical predictions: the Kelvin equation deviates at sub-nanoscales, and the Young-Laplace equation misses confined flow's impact on interfacial dynamics. Complex surfaces can significantly regulate nanoscale flow, for example, rough surfaces alter molecular arrangement and viscosity, charged walls adjust alignment and slip length, and functional groups modulate transport via hydrogen bond networks.

Heat transfer in nanospaces follows unique rules: non-Fourier conduction dominates when heat carrier mean free paths match confined dimensions, demanding models like the phonon Boltzmann equation for precise characterization. Anomalous thermal conductivity exhibits size dependence, layered distribution, and anisotropy. The temperature jump is related to the interfacial thermal resistance, as well as the strength of the solid-liquid interaction and the pressure. Axial heat conduction becomes non-negligible, reducing the Nusselt number and invalidating classical correlations. Viscous dissipation, amplified by high shear rates and Brinkman number, can elevate fluid temperature above walls, requiring modified equations integrating slip and temperature jump effects. By leveraging these distinct nanoscale heat transfer mechanisms, effective heat transfer enhancement strategies for NCF include wettability regulation to reduce interfacial thermal resistance, hydrogen bond network formation to strengthen fluid internal thermal diffusion, and external field application to modulate thermal transport.

Finally, this paper summarizes the current challenges. Existing theoretical models for nanoscale flow and heat transfer characteristics, developed by adjusting classical parameters, lack sufficient physical rigor, thus requiring the establishment of a unified framework based on fundamental equations that incorporate nanoscale effects. The understanding of underlying mechanisms remains at the phenomenological level, and quantum effects, as well as other emergent phenomena, have not been fully explored, which calls for advanced multiscale simulation techniques and experimental tools. Most of the existing findings are based on molecular dynamics simulations, lacking adequate experimental validation. Specifically, high-precision measurements of single-layer water flow in sub-nanoscale channels, interfacial thermal resistance, and evaporation flux in nanochannels are still insufficient. Future research should adopt innovative characterization techniques and advanced experimental platforms to accurately quantify nanoscale flow and heat transfer behaviors, thereby establishing a closed-loop research cycle integrating simulation, experiment, and theory.

nanoconfined fluids, flow and heat transfer characteristics, interfacial effects, scale effects

doi: [10.1360/CSB-2025-5451](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5451)