

Streszczenie pracy doktorskiej

Otrzymywanie, właściwości i zastosowania nanofluidów z wielościennymi nanorurkami węglowymi i biopoliolami

mgr inż. Karolina Brzóska

Rozwój elektroniki, miniaturyzacja urządzeń, gwałtowne zmiany w sektorze transportowym czy odejście od paliw kopalnych skłaniają do poszukiwania nowych rozwiązań, związanych z optymalnym zarządzaniem ciepłem. Naprzeciw wysokim wymaganiom stawianym cieczom przenoszącym ciepło stają nanofluidy. Nanofluidy pozwalają na zwiększenie sprawności urządzeń elektronicznych, wydłużenie czasu pracy ogniw w samochodach elektrycznych, efektywne odbieranie ciepła w instalacjach przemysłowych, solarnych czy geotermalnych pompach ciepła. Cechą charakterystyczną nanofluidów jest wysokie przewodnictwo cieplne, w porównaniu do konwencjonalnych cieczy przenoszących ciepło, za które odpowiedzialne są nanocząstki zdyspergowane w cieczy bazowej. Pomimo lepszych właściwości termicznych, nanofluidy nadal nie znalazły realnego zastosowania w przemyśle. Jednymi z głównych powodów są brak stabilności sedymentacyjnej i zmiany wartości parametrów fizykochemicznych w czasie, a dodatkowe wyzwanie stanowi wielkoskalowy proces produkcji oraz bezpieczeństwo ich stosowania.

Przedmiotem badań niniejszej rozprawy doktorskiej jest 56 nanofluidów, skomponowanych z 7 cieczy bazowych (1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2,3-propanotriol oraz mieszaniny równomolowe 1,2-etanodiolu z 1,2,3-propanotriolem, 1,2-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem i 1,3-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem) oraz 2 typów wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs ang. *Multiwalled Carbon Nano Tubes*) k-MWCNTs (średnica zewnętrzna 50–80 nm, długość 0,5–2,0 μm) i d-MWCNTs (średnica 60–80 nm, długość nominalna 770 μm), oraz stabilizatora poli(*N*-winylopirolidonu) o średniej masie cząsteczkowej 40 kDa (PVP40). Wszystkie opracowane nanofluidy cechują się długoterminową stabilnością sedymentacyjną, która dla wybranych układów wynosi nawet 4 lata oraz wyższym przewodnictwem cieplnym w stosunku do cieczy bazowych. Największy wzrost przewodnictwa cieplnego, wynoszący 38% i 37% w temperaturze 298,15 K, otrzymano dla nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs, w których ciecz bazową stanowił 1,2-propanodiol i równomolowa mieszanina 1,3-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem. Otrzymane wzrosty przewodnictwa cieplnego w stosunku do cieczy bazowej są zdecydowanie wyższe niż przedstawione w literaturze przedmiotu dla tej samej temperatury, cieczy bazowej i tej samej lub zbliżonej zawartości MWCNTs.

W badaniu stabilności, oprócz obserwacji wizualnej, wykonano również badania metodą wirowania oraz pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego w odstępach czasu. Gęstość i przewodnictwo cieplne nanofluidów mierzono po czasie od 7 do 37 miesięcy i wykazano, że zmiany wartości wynosiły nie więcej niż odpowiednio 0,06% i 3,0%.

W ramach niniejszej pracy opracowano składy oraz metodę otrzymywania stabilnych długoterminowo nanofluidów, przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych nanofluidów takich jak gęstość, przewodnictwo cieplne, lepkość dynamiczna, izobaryczna pojemność cieplna. Wykorzystując zmierzone wielkości dla nanofluidów charakteryzujących się największym wzrostem przewodnictwa cieplnego obliczono liczbę Prandtla, dyfuzyjność cieplną i objętościową izobaryczną pojemność cieplną, które porównano z właściwościami komercyjnie dostępnych cieczy przenoszących ciepło DOWCAL™100 na bazie 1,2-etanodiolu oraz DOWCAL™200 i DOWCAL™N, na bazie 1,2-propanodiolu. W oparciu o przeprowadzoną analizę porównawczą stwierdzono, że badane nanofluidy charakteryzują się większą zdolnością do magazynowania energii cieplnej niż komercyjnie dostępne płyny robocze, pozwalają na bardziej efektywny transport ciepła oraz umożliwiają zmniejszenie objętości cieczy przenoszącej ciepło w układzie bez obniżenia sprawności procesu grzania lub chłodzenia. Powyższe cechy stanowią znaczącą przewagę nanofluidów nad konwencjonalnymi płynami do wymiany ciepła.

Wykorzystując techniki mikroobrazowania z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i jej odmiany kriogenicznej (cryo-TEM) oraz mikroskopii optycznej dokonano szczegółowej analizy struktury badanych nanofluidów. W oparciu o techniki mikroskopowe wyjaśniono mechanizm stabilizacji sterycznej MWCNTs przez PVP40. Wykazano, że PVP40 owija się wokół MWCNTs uniemożliwiając ich zbliżanie się do siebie i agregowanie. W wyniku analizy porównawczej, z dostępnymi w literaturze mikrografiami układów na bazie cieczy jonowych zawierającymi d-MWCNTs, wyjaśniono mechanizm przenoszenia ciepła poprzez mostki termiczne utworzone przez d-MWCNTs. W połączeniu ze spektroskopią Ramana dokonano analizy występujących w nanofluidach oddziaływań, w tym pomiędzy cieczą bazową, PVP40 a MWCNTs oraz układem bazowym a PVP40.

Dla wybranych nanofluidów przeprowadzono badania cytotoxyczności dowodząc, że zdyspergowanie k-MWCNTs w 1,2-propanodiolu z PVP40 lub w 1,3-propanodiolu z PVP40 zmniejszyło toksyczność k-MWCNT dla normalnych ludzkich fibroblastów skóry. Stanowi to ważny wynik w aspekcie bezpieczeństwa stosowania nanofluidów na szeroką skalę.

W ostatnim etapie dokonano przeniesienia skali otrzymywania nanofluidów do ułamkowo-technicznej z możliwością skalowania do skali produkcyjnej i wykazano, że zmiany gęstości, lepkości dynamicznej i przewodnictwa cieplnego w porównaniu do nanofluidów otrzymanych w skali laboratoryjnej mieszczą się w niepewności pomiarowej dla tych wielkości. Opracowana i zweryfikowana metoda otrzymywania stanowi ważny krok w zakresie aplikacyjności nanofluidów i umożliwia zastosowanie ich jako cieczy przenoszących ciepło w przemyśle.

Na każdym etapie badań dokonywano oceny i porównania otrzymanych wyników z dostępną literaturą naukową dotyczącą nanofluidów z MWCNTs i biopoliami.

Wyjaśnienie mechanizmu przewodzenia ciepła oraz stabilności nanofluidów, w oparciu o kompleksowe badania ich struktury, stabilności i właściwości fizykochemicznych, stanowią istotny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne.