



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii

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

mgr inż. Karolina Brzóska

Nr albumu 8731

Rozprawa doktorska

Promotor: prof. dr hab. Marzena Dzida

Katowice 2024

*Serdeczne podziękowania kieruję do
prof. dr hab. Marzeny Dzidy,
za życzliwość i poświęcony czas, wiele pouczających uwag merytorycznych w całym
okresie trwania studiów doktoranckich i na etapie powstawania niniejszej dysertacji.
Dziękuję za możliwość dojrzewania jako młody naukowiec u boku tak wybitnego człowieka nauki.*

*Pracę dedykuję Szymonowi, mojemu mężowi,
za wiarę i nieustanne wsparcie na każdym etapie mojej pracy naukowej.
Mam nadzieję, że kiedyś uda mi się spłacić ten dług.*

SPIS TREŚCI

Streszczenie rozprawy doktorskiej.....	5
Summary of doctoral thesis.....	7
Wykaz skrótów.....	9
Wprowadzenie	10
Cel i przedmiot badań	13
CZEŚĆ TEORETYCZNA	17
1. Charakterystyka nanofluidów	17
1.1. Właściwości fizykochemiczne nanofluidów	17
1.1.1. Rodzaj cieczy bazowej	18
1.1.2. Rodzaj nanocząstek	20
1.1.3. Rozmiar nanocząstek	24
1.1.4. Zawartość nanocząstek	25
1.1.5. Rodzaj stabilizacji	25
1.1.6. Przygotowanie nanofluidów	28
1.1.7. Stabilność i metody badania stabilności	32
2. Nanofluidy z wielościennymi nanorurkami węglowymi i poliolami, badania właściwości fizykochemicznych, stabilności i struktury – stan wiedzy	36
2.1. Badania właściwości fizykochemicznych nanofluidów	37
2.1.1. Badania gęstości	37
2.1.2. Badania przewodnictwa cieplnego	40
2.1.3. Badania izobarycznej pojemności cieplnej	54
2.1.4. Badania lepkości dynamicznej	57
2.2. Badania stabilności nanofluidów	62
2.3. Mikroobrazowanie optyczne	70
2.4. Mikroobrazowanie TEM i cryo-TEM	71
2.5. Badania cytotoksyczności	75
3. Zastosowania nanofluidów	79
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	82
4. Metody badawcze	82
4.1. Pomiary gęstości	82
4.2. Pomiary przewodnictwa cieplnego	82
4.3. Pomiary izobarycznej pojemności cieplnej	83
4.4. Pomiary lepkości dynamicznej	84
4.5. Pomiary w mikroskopii optycznej	84
4.6. Badania technikami TEM i cryo-TEM	85
4.7. Pomiary widm Ramana	85
4.8. Badania cytotoksyczności	86
4.9. Badania stabilności	86

5. Charakterystyka odczynników	87
5.1. Ciecze bazowe	87
5.2. Wielościenne nanorurki węglowe	92
5.3. Stabilizator	102
6. Przygotowanie próbek	105
6.1. Przygotowanie nanofluidów	105
7. Prezentacja i omówienie wyników	109
7.1. Gęstość	109
7.2. Przewodnictwo cieplne	117
7.3. Izobaryczna pojemność cieplna	123
7.4. Lepkość dynamiczna	126
7.5. Stabilność	136
7.5.1. Stabilność sedymentacyjna	136
7.5.2. Badanie stabilności metodą wirowania	140
7.5.3. Zmiana gęstości i przewodnictwa cieplnego po czasie	142
7.6. Mikroskopia optyczna	149
7.7. TEM i cryo-TEM	152
7.7.1. Mikrografie TEM nanorurek węglowych odmytych z nanofluidów	152
7.7.2. Mikrografie cryo-TEM nanofluidów	155
7.8. Widma Ramana	158
7.8.1. Oddziaływania pomiędzy cieczą bazową, stabilizatorem a MWCNTs ..	159
7.8.2. Oddziaływania układu bazowego z PVP40	162
7.9. Cytotoksyczność	164
7.10. Przeniesienie skali	165
8. Dyskusja wyników	168
8.1. Opracowanie składów i metody otrzymywania nanofluidów charakteryzujących się długoterminową stabilnością sedymentacyjną oraz wyższym przewodnictwem cieplnym w stosunku do cieczy bazowych	169
8.2. Ocena wpływu składu wybranych nanofluidów na gęstość, przewodnictwo cieplne, lepkość i izobaryczną pojemność cieplną, w porównaniu do konwencjonalnych płynów do wymiany ciepła	175
8.3. Wyjaśnienie mechanizmu stabilizacji nanododatków w analizowanych nanofluidach oraz mechanizmu przenoszenia ciepła	186
9. Podsumowanie	190
10. Literatura	193
11. CV i Dorobek naukowy	218
12. Podziękowania	223
Dodatek A	A1
Dodatek B	B1

Streszczenie rozprawy 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 Nanotubes*) 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 biopoliolami.

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.

Summary of doctoral thesis

Preparation, properties and applications of nanofluids with multi-walled carbon nanotubes and biopolyols

Karolina Brzóska, M.Sc.

The development of electronics, the miniaturization of devices, rapid changes in the transportation sector or the shift away from fossil fuels are prompting the search for new solutions related to optimal heat management. Nanofluids are meeting the high demands placed on heat transfer fluids. Nanofluids make it possible to increase the efficiency of electronic devices, extend the operating time of cells in electric cars, efficiently receive heat in industrial, solar or geothermal heat pumps. A characteristic feature of nanofluids is their high thermal conductivity, compared to conventional heat transfer fluids, for which nanoparticles dispersed in the base fluid are responsible. Despite their better thermal properties, nanofluids still have not found a viable application in industry. One of the main reasons for this is the lack of sedimentation stability and changes in the values of physicochemical parameters over time. Moreover, the large-scale production process design and the safety of their use are also challenges.

The subject of this doctoral dissertation is the 56 nanofluids, composed of 7 base liquids (1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,2,3-propanetriol and equimolar mixtures of 1,2-ethanediol with 1,2,3-propanetriol, 1,2-propanediol with 1,2,3-propanetriol and 1,3-propanediol with 1,2,3-propanetriol), 2 types of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) k-MWCNTs (outer diameter 50-80 nm, length 0.5-2.0 μm) and d-MWCNTs (diameter 60-80 nm, nominal length 770 μm), and a poly(*N*-vinylpyrrolidone) stabilizer with an average molecular weight of 40 kDa (PVP40). All of the developed nanofluids are characterized by long-term sedimentation stability, which is up to 4 years for selected samples, and higher thermal conductivity compared to the base fluids. The highest increases in thermal conductivity of 38% and 37% at 298.15 K were obtained for nanofluids containing

1.00 wt.% d-MWCNTs, in which the base liquid was 1,2-propanediol and an equimolar mixture of 1,3-propanediol with 1,2,3-propanetriol, respectively. The obtained enhancement in thermal conductivity is significantly higher than those reported in the literature for the same temperature, base liquid and the same or similar MWCNTs content.

The stability examination included the visual observation, centrifugation tests, as well as measurements of density and thermal conductivity at time intervals. The density and thermal conductivity of the nanofluids were measured after time intervals ranging from 7 to 37 months, and it was shown that the changes in values were no more than 0.06% and 3.0%, respectively.

Within the framework of the present work, compositions and a method for obtaining long-term stable nanofluids were developed, and physicochemical properties of the obtained nanofluids such as density, thermal conductivity, dynamic viscosity, and isobaric heat capacity were

studied. Using the measured quantities for nanofluids characterized by the greatest increase in thermal conductivity, Prandtl number, thermal diffusivity and volumetric isobaric heat capacity were calculated and compared with the properties of commercially available heat transfer fluids DOWCAL™100, based on 1,2-ethanediol, and DOWCAL™200 and DOWCAL™N, based on 1,2-propanediol. It was concluded, based on a comparative analysis, that the studied nanofluids have a higher thermal energy storage capacity than commercially available working fluids, allow for more efficient heat transport, and enable a reduction in the volume of heat transfer fluid in the system without reducing the efficiency of the heating or cooling process. The above features represent a significant advantage of nanofluids over conventional heat transfer fluids.

Using microimaging techniques using transmission electron microscopy (TEM) and its cryogenic version (cryo-TEM) and optical microscopy, a detailed analysis of the structure of the studied nanofluids was carried out. Based on microscopic techniques, the mechanism of steric stabilization of MWCNTs by PVP40 was elucidated. It was shown that PVP40 wraps around MWCNTs preventing them from approaching each other and aggregating. By comparative analysis, with micrographs of ionic liquid-based systems containing d-MWCNTs available in the literature, the mechanism of heat transfer through thermal bridges formed by d-MWCNTs was elucidated. In conjunction with Raman spectroscopy, the interactions occurring in the nanofluids were analyzed, including those between the base liquid, PVP40 and MWCNTs, and the base system and PVP40.

Cytotoxicity studies were performed for selected nanofluids, proving that dispersion of k-MWCNTs in 1,2-propanediol with PVP40 or in 1,3-propanediol with PVP40 reduced the toxicity of k-MWCNTs to normal human skin fibroblasts. This represents an important result in terms of the safety of large-scale use of nanofluids.

In the last step, the scale of preparation of nanofluids was transferred to a fractional-technical scale with the possibility of scaling up to the production scale, and it was shown that the changes in density, dynamic viscosity and thermal conductivity compared to nanofluids obtained at the laboratory scale are within the measurement uncertainty for these quantities. The developed and verified method of preparation represents an important step in the applicability of nanofluids and enables their use as heat transfer fluids in industry.

At each stage of the research, the results obtained were evaluated and compared with the available scientific literature on nanofluids with MWCNTs and biopolyols.

The explanation of the mechanism of heat transfer and stability of nanofluids, based on a comprehensive study of their structure, stability and physicochemical properties, are important contributions to the discipline of chemical sciences.

Wykaz skrótów

MEG – 1,2-etanodiol,
MPG – 1,2-propanodiol,
PDO – 1,3-propanodiol,
G – 1,2,3-propanotriol,
MEG-G – równomolowa mieszanina 1,2-etanodiolu z 1,2,3- propanotriolem,
MPG-G – równomolowa mieszanina 1,2-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem,
PDO-G – równomolowa mieszanina 1,3-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem,
MWCNTs – wielościennie nanorurki węglowe,
CNT – nanorurki węglowe,
NF – nanofluid,
B – ciecz bazowa,
p – nanocząstki,
PVP40 – poli(*N*-winylopirolidon) o średniej masie cząsteczkowej 40 kDa,
SDS – dodecylosiarczan sodu,
SBDS – dodecylobenzenosulfonian sodu,
CTAB – bromek cetylotrimetyloamoniowy,
Tween 80 – monooleinian polioksyetyleno sorbitanu,
GA – guma arabska,
TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa,
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa,
cryo-TEM - transmisyjna mikroskopia elektronowa w warunkach kriogenicznych,
 T – temperatura, K,
 ρ – gęstość, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
 η – lepkość dynamiczna, $\text{mPa} \cdot \text{s}$,
 λ – przewodnictwo cieplne, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 α – dyfuzyjność cieplna, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
 r – promień cząstki, nm,
 ζ – potencjał zeta, mV,
 δ – odchylenie od linii regresji,
 C_p – właściwa izobaryczna pojemność cieplna, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 $\frac{C_p \text{ mol}}{V_{\text{mol}}}$ lub $C_p \cdot \rho$ – objętościowa izobaryczna pojemność cieplna, $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$,
 t_0 – czas bezpośrednio po przygotowaniu nanofluidu,
 t_x – x czasu po przygotowaniu nanofluidu,
 v_D – przesunięcie pasma D,
 v_G – przesunięcie pasma G,
 v_{2D} – przesunięcie pasma 2D,
 I_D/I_G – stosunek intensywności pasm D do G,
 I_D/I_{2D} – stosunek intensywności pasm D do 2D,
 φ_v – ułamek objętościowy nanorurek węglowych,
 φ_m – ułamek masowy nanorurek węglowych,
 τ – naprężenia ścinające,
 k – stała, indeks spójności przepływu,
 $\dot{\gamma}$ – siły ścinające,
 n – wskaźnik przepływu,
NHDF – normalne ludzkie fibroblasty skóry,
RD – odchylenie względne.

Wprowadzenie

Procesy związane z wymianą ciepła odgrywają znaczącą rolę w różnych obszarach inżynierii przemysłowej, przemyśle chemicznym, wytwarzaniu energii, motoryzacji, produkcji żywności czy branży HVAC (ang. *Heating, Ventilation, Air Conditioning*) (Palabiyik i in., 2011). Rozwój elektroniki, miniaturyzacja urządzeń, gwałtowne zmiany w sektorze transportowym, czy odejście od paliw kopalnych skłaniają do poszukiwania nowych rozwiązań, związanych z optymalnym zarządzaniem ciepłem. Aby sprostać zapotrzebowaniu na energię szybko rozwijającej się gospodarki światowej, istnieje intensywna potrzeba zwiększenia skali produkcji energii odnawialnej, w tym energii solarnej. Powszechną strategią poprawy wymiany ciepła jest maksymalizacja powierzchni wymiennika. Wiele wymienników ciepła, takich jak grzejniki i wymienniki płytowo-ramowe, zaprojektowano w sposób umożliwiający maksymalizację powierzchni wymiany ciepła. Jednak powyższa strategia nie znajduje zastosowania w mikroprocesorach i układach mikroelektromechanicznych, ponieważ dąży się do ich miniaturyzacji. Również w systemach chłodniczych sektora lotniczego i motoryzacyjnego zwiększenie rozmiaru wymiennika, może prowadzić do niepożądanego przyrostu masy samolotu czy samochodu. Innym uniwersalnym podejściem na poprawę wymiany ciepła jest poprawa właściwości termicznych cieczy przenoszących ciepło.

Naprzeciw wysokim wymaganiom stawianym cieczeniom przenoszącym ciepło stają nanofluidy. Nanofluidy jako nowoczesne układy przenoszące ciepło pozwalają na zwiększenie sprawności urządzeń elektronicznych, wydłużenie czasu pracy ogniw w samochodach elektrycznych, efektywne odbieranie ciepła w instalacjach solarnych czy geotermalnych pompach ciepła. Nanofluidy to układy koloidalne, w których fazę rozproszoną stanowią nanometryczne cząstki materii zdyspergowane w cieczy bazowej (Choi, 1995). Obecność nanocząstek w nanofluidach poprawia ich właściwości termiczne, w szczególności zwiększa przewodnictwo cieplne (Choi, 2009). Nanofluidy, dzięki dynamicznym ruchom Browna nanocząstek, umożliwiają zwiększenie efektywności konwersji energii słonecznej na termiczną, co może przyczynić się do rozwoju wydajnych systemów skoncentrowanej energii słonecznej (CSP – ang. *Concentrated Solar Power*) (Lenert i Wang, 2012).

Dla uzyskania pożądaných właściwości nanofluidów, konieczny jest wysoki stopień zdyspergowania nanocząstek i długoterminowa stabilność dyspersji. Pozwoli to również zapobiec problemom z zatykaniem się i ścieraniem kanałów wymiany ciepła, szczególnie

w urządzeniach mikroelektronicznych (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Długoterminowa stabilność sedymentacyjna nanocząstek w cieczach bazowych, jest pierwszym krokiem w kierunku realnego zastosowania nanofluidów w przemyśle (Babita i in., 2016).

Ciecze bazowe w nanofluidach najczęściej stanowią: woda, 1,2-etanodiol lub oleje, w tym oleje syntetyczne i mineralne (Krishna i in., 2020). Możliwości zastosowania wody w roli medium bazowego ograniczają jej właściwości fizykochemiczne, takie jak wysoka temperatura krystalizacji i niska temperatura wrzenia. Niskie przewodnictwo cieplne olejów mineralnych, rzędu $0,145 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Eastman i in., 1996) powoduje, że nie stanowią one odpowiedniego medium bazowego dla nanofluidów. Z kolei proces otrzymywania 1,2-etanodiolu ze źródeł kopalnych jest wysoce energochłonny i globalnie odpowiada za emisję ponad 46 milionów ton CO_2 rocznie (Xia i in., 2023). Z powodu degradacji środowiska naturalnego i silnej zależności przemysłu od paliw kopalnych, zarówno w nauce jak i w przemyśle, silny nacisk kładziony jest na zmniejszanie śladu węglowego surowców chemicznych i procesów produkcyjnych, wykorzystywanie surowców ze źródeł odnawialnych oraz wykorzystywanie surowców nadających się do recyklingu. Poszukuje się bardziej ekologicznych źródeł surowców, których proces otrzymywania ogranicza emisję CO_2 . Alternatywę dla polioli pochodzenia kopalnego stanowią poliole ze źródeł odnawialnych. 1,2-propanodiol otrzymywany jest w procesie katalitycznego uwodornienia gliceryny (Wang i in., 2015), a 1,3-propanodiol może być otrzymywany w procesie biotechnologicznym z D-glukozy z wykorzystaniem genetycznie modyfikowanych bakterii *Escherichia coli* lub w procesie fermentacji z wykorzystaniem bakterii z rodzaju *Clostridium* (Gómez-Jiménez-Aberasturi i Ochoa-Gómez, 2017) lub *Klebsiella* (Yang i in., 2017). Otrzymywanie 1,2-propanodiolu i 1,3-propanodiolu ze źródeł odnawialnych charakteryzuje mniejszy ślad węglowy, niższa emisja gazów cieplarnianych oraz niższe zapotrzebowanie na energię (Desalvo i in., 2009; Gómez-Jiménez-Aberasturi i Ochoa-Gómez, 2017). Ponadto 1,2-propanodiol i 1,3-propanodiol są mniej toksyczne w porównaniu z powszechnie stosowanym 1,2-etanodiolem (Kulkarni i in., 2007; Palabiyik i in., 2011; Sekrani i Poncet, 2018). 1,3-propanodiol ma wyższą stabilność termiczną niż 1,2-etanodiol i 1,2-propanodiol oraz niższą lepkość niż 1,2-propanodiol w temperaturach poniżej 273,15 K, co czyni go alternatywnym medium grzewczo-chłodzącym (Susterra®Propanediol HTF, 2016).

Nanomateriałem nazywamy naturalne, powstałe przypadkowo lub wytworzone cząstki materii w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co

najmniej 50% cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1–100 nm ([Zalecenie Komisji UE 2011/696/UE, 2011](#)). Wymiar 100 nm stanowi granicę, ponieważ poniżej tej wartości cząstki materii przejawiają właściwości odróżniające je od tych samych materiałów w większej skali ([Vert i in., 2012](#)). Z uwagi na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne, nanocząstki są szeroko analizowane jako dodatek do cieczy przenoszących ciepło, tworząc nanofluidy. Pośród stosowanych nanocząstek znajdujących zastosowanie w nanofluidach wyróżnić można trzy główne grupy: nanocząstki ceramiczne, metaliczne i nanomateriały węglowe ([Das i in., 2006](#)). Najbardziej pożądaną cechą nanofluidów, za którą odpowiada obecność nanocząstek, jest wzrost przewodnictwa cieplnego. Nanorurki węglowe charakteryzują się najwyższym przewodnictwem cieplnym wśród nanocząstek. Dla jednościennej nanorurki węglowej (SWCNTs – ang. *Single Walled Carbon Nanotubes*) wartość przewodnictwa cieplnego może wynosić nawet $2400\text{--}3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([Pop i in., 2006](#); [Li i in., 2009](#)), a dla wielościennej nanorurki węglowej (MWCNTs – ang. *Multi Walled Carbon Nanotubes*) wartość przewodnictwa cieplnego może wynosić $1400\text{--}3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([Kim i in., 2001](#); [Fujii i in., 2005](#); [Li i in., 2009](#)), dlatego nanofluidy zawierające nanorurki węglowe mają znacznie wyższe przewodnictwo cieplne od konwencjonalnych płynów przenoszących ciepło. Prace nad tymi układami, w tym wyjaśnienie mechanizmu stabilizacji oraz mechanizmu przewodzenia ciepła, mogą przyczynić się do realnego wykorzystania nanofluidów jako specjalistycznych cieczy przenoszących ciepło.

Jako przedmiot badań wybrano układy zawierające od 0,50 do 2,00% mas. komercyjnie dostępnych krótkich wielościennej nanorurek węglowych (k-MWCNTs) o średnicy 5–15 nm i długości 0,5–2,0 μm oraz układy zawierające od 0,25 do 1,00% mas. długich wielościennej nanorurek węglowych (d-MWCNTs) o średnicy 60–80 nm i długości nominalnej 770 μm zsyntezowanych przez grupę prof. dr. hab. Sławomira Boncla z Politechniki Śląskiej. Jako ciecze bazowe wybrano 1,2-etanodiol oraz pochodzące ze źródeł odnawialnych, takie jak: 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2,3-propanotriol oraz równolomowe mieszaniny 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.

Skuteczność nanofluidów jako płynów przenoszących ciepło jest uwarunkowana powtarzalnością właściwości fizykochemicznych oraz długoterminową stabilnością dyspersji nanocząstek w cieczach bazowych. Założono, że w ramach pracy doktorskiej zostaną opracowane stabilne długoterminowo (min. 20 miesięcy) nanofluidy o charakterystycznie

wysokim przewodnictwie cieplnym (o wartości min. $0,285 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze 298,15 K), którego zmiany w ciągu dwóch lat będą mniejsze niż niepewność pomiaru przewodnictwa cieplnego wynosząca $\pm 5\%$. Oczekiwana wartość przewodnictwa cieplnego nanofluidów, wyższa o ponad 15% od przewodnictwa cieplnego 1,2-etanodiolu, zakłada wzrost skuteczności wymiany ciepła przez nanofluid oraz kompensację wydatku energetycznego związanego z tłoczeniem medium o wyższej lepkości niż konwencjonalne ciecze przenoszące ciepło oparte na 1,2-etanodiolu. Zostanie przeanalizowany wpływ dodatku nanorurek węglowych na gęstość nanofluidów w zakresie temperatury od 278,15 K do 348,15 K, przewodnictwo cieplne w temperaturze 298,15 K, lepkość dynamiczną w zakresie temperatury od 283,15 K do 333,15 K, izobaryczną pojemność cieplną w zakresie temperatury od 283,15 K do 333,15 K oraz cytotoksyczność. Długoterminowa stabilność sedymentacyjna zostanie zbadana w temperaturze 297 K oraz 343 K z dostępem i bez dostępu światła. Badanie stabilności obejmowało będzie ponadto metodę wirowania oraz analizę zmiany gęstości i przewodnictwa cieplnego w odstępach czasu. W oparciu o mikroobrazowanie technikami mikroskopii elektronowej i optycznej oraz badania spektroskopii Ramana, wyjaśniony zostanie mechanizm przewodzenia ciepła oraz mechanizm stabilizacji nanofluidów na bazie polioli z dwoma różnymi typami wielościennych nanorurek węglowych, różniącymi się długością i średnicą.

Cel i przedmiot badań

Badania prowadzone w ramach rozprawy doktorskiej dotyczyły nanofluidów, jako nowej generacji układów przenoszących ciepło, mogących znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu: motoryzacji, magazynowaniu energii, elektronice, odnawialnych źródłach energii (instalacjach solarnych, geotermalnych pompach ciepła). Pomimo ogromnej różnorodności nanofluidów i wieloletnich badań prowadzonych przez liczne zespoły naukowców na całym świecie, istnieją wiele ograniczeń związanych z ich komercyjnym zastosowaniem. Ograniczenia te dotyczą przede wszystkim metod otrzymywania oraz stabilności długoterminowej. W zakresie metod otrzymywania stabilnych nanofluidów obecne metody obejmują jedynie skalę laboratoryjną, a procesy wielkoskalowe powinny być szeroko analizowane (Choi, 2009). Długoterminowa stabilność nanofluidów, przejawiająca się stałymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak gęstość i przewodnictwo cieplne, jest kluczowa dla komercjalizacji nanofluidów (Choi, 2009; Brzóska i in., 2021; Dzida i in., 2022). Nie bez znaczenia pozostają aspekty związane z bezpieczeństwem produkcji

i użytkowania oraz aspekt środowiskowy, a nanofluidy bazujące na nietoksycznych surowcach są nadal poszukiwane (Choi, 2009).

Przedmiotem badań jest 56 nanofluidów, w skład których wchodzi 7 układów 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 dwa typy nanorurek węglowych (k-MWCNTs lub d-MWCNTs) oraz jeden stabilizator (poli(*N*-winylopirolidon)).

Wyróżniono trzy główne cele naukowe rozprawy doktorskiej:

Opracowanie składów i metody otrzymywania nanofluidów charakteryzujących się długoterminową stabilnością sedymentacyjną oraz wyższym przewodnictwem cieplnym w stosunku do cieczy bazowych.

Jako ciecze bazowe wytypowano poliole pochodzące ze źródeł odnawialnych, charakteryzujące się niską toksycznością i odpowiednią charakterystyką reologiczną, tj. 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol i 1,2,3-propanotriol. Jako odnośnik wytypowano 1,2-etanodiol, stosowany komercyjnie, konwencjonalny układ bazowy, który jest szeroko analizowany w literaturze (Xie i in., 2003; Liu i in., 2005; Assael i in., 2006; Xie i Chen, 2011; Harish i in., 2012; [Brzóska i in., 2020](#)). Analizie poddano również równomolowe mieszaniny dioli z 1,2,3-propanotriolem. Spośród nanocząstek metalicznych i niemetalicznych wytypowano komercyjnie dostępne wielościennie nanorurki węglowe (k-MWCNTs) oraz wielościennie nanorurki węglowe zsyntezowane przez grupę prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (d-MWCNTs). Badane MWCNTs zostały wybrane tak, aby określić wpływ ich długości i powierzchni właściwej oraz mechanizmu przewodzenia ciepła na wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów. Trzecim składnikiem nanofluidów był stabilizator nanocząstek. Pośród dostępnych związków chemicznych wytypowano poli(*N*-winylopirolidon) o średniej masie cząsteczkowej wynoszącej 40 kDa (PVP40), który jest nietoksyczny i rozpuszczalny w wodzie oraz poliolach. Opracowanie metodyki otrzymywania stabilnych dyspersji obejmowało: *i*) określenie stosunków ilościowych składników dyspersji, *ii*) określenie warunków dyspergowania MWCNTs w cieczach bazowych (długość mieszania wstępnego, długość sonikacji), ponieważ wybrano metodę dwuetapową, jako jedyną odpowiednią do otrzymywania tego typu układów, *iii*) sprawdzenie powtarzalności procedury. Badanie stabilności sedymentacyjnej, poprzez obserwację nanofluidów w odstępach czasu oraz po

wirowaniu, a także pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego nanofluidów w odstępach czasu, co pozwala na miarodajne określenie stabilności analizowanych układów.

Ocena wpływu składu wybranych nanofluidów na gęstość, przewodnictwo cieplne, lepkość i izobaryczną pojemność cieplną, w porównaniu do konwencjonalnych płynów do wymiany ciepła.

Wybór cieczy bazowych pozwolił na określenie wpływu ich lepkości na lepkość nanofluidów. Na szczególną uwagę zasługiwał 1,2,3-propanotriol, który charakteryzuje się wysokim przewodnictwem cieplnym oraz dużą izobaryczną pojemnością cieplną, ale jednocześnie posiada wysoką lepkość. W celu wykorzystania potencjału termicznego 1,2,3-propanotriolu, jako cieczy bazowe wykorzystano również mieszaniny równomolowe 1,2,3-propanotriolu z 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol i 1,3-propanodiol. Pozwoliło to na zredukowanie wysokiej lepkości 1,2,3-propanotriolu i umożliwiło zastosowanie go jako składowej cieczy bazowych w nanofluidach.

Badane MWCNTs zostały wybrane tak, aby określić wpływ ich długości i powierzchni właściwej na wzrost przewodnictwa cieplnego oraz lepkości nanofluidów. Ponadto przyjęto, że stosunek zawartości PVP40 do MWCNTs niezależnie od ich rodzaju będzie stały i będzie wynosił 1,25:1, aby możliwe było porównanie wpływu różnych rodzajów MWCNTs na mierzone właściwości fizykochemiczne. Zawartość PVP40 dobrano tak, aby nie wpływała w sposób znaczący na wzrost lepkości układów i nie zwiększała skłonności do pienienia.

Dokonano analizy właściwości fizykochemicznych nanofluidów, mających znaczenie dla ich zastosowania jako nowych cieczy przenoszących ciepło. Celem było określenie wpływu dodatku k-MWCNTs oraz d-MWCNTs z odpowiednią ilością stabilizatora oraz wpływu temperatury na gęstość w zakresie 278,15–348,15 K, przewodnictwo cieplne w temperaturze 298,15 K, izobaryczną pojemność cieplną w zakresie temperatury 283,15–333,15 K i lepkość dynamiczną w zakresie temperatury 283,15–333,15 K badanych nanofluidów. Założono, że najbardziej obiecujące układy zostaną wytypowane na podstawie porównania gęstości, lepkości, przewodnictwa cieplnego, liczby Prandtla, dyfuzyjności cieplnej i objętościowej izobarycznej pojemności cieplnej badanych nanofluidów z komercyjnie dostępnymi płynami do wymiany ciepła o nazwie DOWCAL™100, DOWCAL™200 i DOWCAL™MN, bazującymi na 1,2-etanodiolu i 1,2-propanodiolu.

Wyjaśnienie mechanizmu stabilizacji nanododatków w analizowanych nanofluidach oraz mechanizmu przenoszenia ciepła.

Dobór składników analizowanych nanofluidów, w szczególności k-MWCNTs i d-MWCNTs z dodatkiem stabilizatora PVP40, pozwolił na analizę porównawczą, prowadzącą do wyjaśnienia mechanizmu stabilizacji analizowanych nanofluidów oraz mechanizmu przenoszenia ciepła. W tym celu wykorzystano techniki mikroobrazowania z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM – ang. *Transmission Electron Microscope*), transmisyjnej mikroskopii elektronowej w warunkach kriogenicznych (cryo-TEM, *Transmission Electron Cryomicroscopy*) oraz mikroskopii optycznej. Zastosowanie wytypowanych technik pomiarowych pozwoliło na szczegółową analizę struktury oraz, w połączeniu ze spektroskopią Ramana, na analizę występujących w badanych nanofluidach oddziaływań. Porównanie otrzymanych wyników z dostępnymi danymi literaturowymi dotyczącymi nanofluidów bazujących na cieczach jonowych, w których zaobserwowano istnienie trójwymiarowej sieci utworzonej z d-MWCNTs (Dzida i in., 2022), pozwoliło na interpretację uzyskanych wyników badań strukturalnych oraz wskazanie podobieństw pomiędzy strukturą badanych układów i nanofluidów jonowych.

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

CZEŚĆ TEORETYCZNA

Nanofluidy, dzięki obecności odpowiednich nanocząstek zdyspergowanych w cieczach bazowych, charakteryzują się właściwościami, które czynią je potencjalnie przydatnymi w wielu zastosowaniach związanych z przenoszeniem ciepła. Wysokie obciążenie cieplne staje się barierą w rozwoju różnych gałęzi przemysłu, takich jak produkcja, transport, wytwarzanie energii, energia odnawialna, mikroelektronika czy optyka (Babita i in., 2016). Na przestrzeni dekad wiele grup naukowców pracowało nad poprawą przewodnictwa cieplnego konwencjonalnych płynów (Tawfik, 2017). Różnica w przewodnictwie cieplnym większości ciał stałych w stosunku do przewodnictwa cieplnego cieczy skłoniła do pracy nad heterogenicznymi zawiesinami zawierającymi cząstki stałe (Ahuja, 1975; Hamilton i Crosser, 1962). Otrzymane zawiesiny charakteryzowały się wyższym przewodnictwem cieplnym od cieczy bazowych, jednakże stałe cząstki o wymiarach mikrometrycznych ulegały agregacji i sedymentacji powodując zatykanie kanałów i uszkodzenie urządzeń (Xie i in. 2002; Li i in., 2021). Rozwój technologii umożliwił otrzymywanie cząstek materii w skali nanometrycznej, co przełożyło się również na prace nad nowymi płynami przenoszącymi ciepło. Termin i koncepcję nanofluidów w 1995 roku zaproponował S.U.S. Choi (Choi, 1995). Od tej pory liczne grupy naukowców na całym świecie prowadzą badania dotyczące nanofluidów, w tym właściwości nanofluidów jako nowych układów przenoszących ciepło (Eastman i in., 1996; Pak i Cho, 1998; Choi i in., 2001; Xie i in. 2002; Liu i in., 2005; Assael i in., 2006; Li i in., 2009; Xie i Chen, 2011; Harish i in., 2012; Singh i in., 2012; Mary i in., 2013; Farbod i in., 2015; Almanassra i in., 2020; Brzóška i in., 2020, 2021; Younes i in., 2022).

1. Charakterystyka nanofluidów

1.1. Właściwości fizykochemiczne nanofluidów

Właściwości fizykochemiczne nanofluidy zawdzięczają m.in. zdyspergowanym w cieczy bazowej nanocząstkom. Nanocząstki posiadają rozwiniętą powierzchnię właściwą w stosunku do objętości, a ich oddziaływanie z cieczą bazową jest na tyle silne, że może pokonać różnice gęstości i siłę grawitacji (Choi, 2009). Chaotyczne ruchy nanocząstek w cieczy bazowej, zwane ruchami Browna, wywoływane są zderzeniami z cząsteczkami cieczy bazowej oraz wahaniami gęstości cieczy bazowej w bezpośrednim sąsiedztwie nanocząstek (Ali i Salam, 2020), co ma wpływ na właściwości fizykochemiczne nanofluidów.

Na stabilność i właściwości fizykochemiczne, w szczególności przewodnictwo cieplne nanofluidów, wpływ ma wiele czynników, z czego do najważniejszych zaliczyć należy: rodzaj cieczy bazowej, rodzaj nanocząstek, przewodnictwo cieplne nanocząstek, rozmiar nanocząstek, zawartość nanocząstek, sposób przygotowania nanofluidu i metodę stabilizacji.

1.1.1 Rodzaj cieczy bazowej

Wybór odpowiedniej cieczy bazowej ma istotne znaczenie dla właściwości fizykochemicznych nanofluidów w tym gęstości, lepkości i przewodnictwa cieplnego oraz stabilności długoterminowej. Komponowanie nanofluidów jako nowych układów przenoszących ciepło powinno rozpoczynać się od diagnozy wymagań procesowych związanych z wymianą ciepła oraz oczekiwanych korzyści płynących z obecności zdyspergowanej fazy stałej.

Do stosowanych w nanofluidach cieczy bazowych zalicza się m.in. wodę (Xie i in., 2003), olej syntetyczny, półsyntetyczny i mineralny (Krishna i in., 2020), 1,2-etanodiol (Harish i in., 2012; [Brzóska i in., 2020](#)), 1,2-propanodiol (Sekrani i Poncet, 2018; [Brzóska i in., 2021](#)), 1,2,3-propanotriol (Akilu i in., 2017) lub mieszaniny polioli z wodą (Vajjha i in., 2015; Tan i in., 2018; Berrada i in., 2019; Hamze i in., 2020). Przewodnictwo cieplne cieczy bazowej ma wpływ na właściwości termiczne nanofluidów. W [Tablicy nr 1](#) zamieszczono wartości literaturowe przewodnictwa cieplnego (λ) wybranych cieczy bazowych stosowanych w nanofluidach.

Tablica nr 1 Zastawienie wartości literaturowych przewodnictwa cieplnego wybranych cieczy bazowych w temperaturze 298,15 K

Ciecz bazowa	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Literatura
woda	0,6067	1
1,2,3-propanotriol	0,285	2
1,2-etanodiol	0,247	3
1,2-propanodiol	0,201	4
olej silnikowy półsyntetyczny 10W-40	0,135	5
olej silnikowy półsyntetyczny 20W-50	0,165	6

¹(Nieto de Castro i in., 1986), ²(França i in., 2013), ³([Brzóska i in., 2020](#)), ⁴([Brzóska i in., 2021](#)), ⁵(Tahmasebi Sulgani i Karimipour, 2019), ⁶(Ettfaghi i in., 2013)

Układy, w których zastosowano wodę jako ciecz bazową są szeroko analizowane w literaturze (Murshed i in., 2005; Fedele i in., 2011; Farbod i in., 2015; Hamze i in., 2020; Almanassra i in., 2020). Woda posiada wysokie przewodnictwo cieplne równe $0,6067 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze 298,15 K i pod ciśnieniem 0,1 MPa (Nieto de Castro i in., 1986) (Tablica nr 1) oraz wysoką właściwą izobaryczną pojemność cieplną $4179 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze 298,15 K pod ciśnieniem 0,1013 MPa (Brunner, 2014). Jednocześnie woda posiada wysoką temperaturę krystalizacji wynoszącą 273,15 K pod ciśnieniem 0,1013 MPa (Brunner, 2014) i niską temperaturę wrzenia, rzędu 373,13 K pod ciśnieniem 0,1013 MPa (Brunner, 2014), co znacząco ogranicza możliwości stosowania jej jako cieczy przenoszącej ciepło, zwłaszcza w chłodnym klimacie.

W obszarach zastosowań, gdzie wymagana jest niska temperatura krystalizacji oraz wysoka temperatura wrzenia, zastosowanie znajdują 1,2-etanodiol i 1,2-propanodiol oraz ich mieszaniny z wodą. Mieszaniny 1,2-etanodiolu z wodą mają lepsze właściwości przenoszenia ciepła niż mieszaniny 1,2-propanodiolu z wodą, zwłaszcza w niskich temperaturach. Jednakże, ponieważ mieszaniny 1,2-propanodiolu są nietoksyczne, znajdują preferowane zastosowanie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym (Kulkarni i in., 2007). 1,2,3-propanotriol charakteryzuje się wysokim przewodnictwem cieplnym, ale również wysoką lepkością, która ogranicza możliwości jego zastosowania jako układ bazowy w nanofluidach. Niskie przewodnictwo cieplne olejów, w tym półsyntetycznych olejów silnikowych typu 10W-40 czy 20W-50, ogranicza możliwości zastosowania ich jako cieczy bazowa w nowych płynach przenoszących ciepło.

Kilka grup naukowców, na przykładzie układów bazujących na wodzie i 1,2-etanodiolu, dowiodło, że wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których wykorzystano te same nanocząstki, w tym MWCNTs, jest wyższy dla nanofluidów na bazie 1,2-etanodiolu niż na bazie wody, niezależnie od kształtu nanocząstek (Lee i in., 1999; Xie i in., 2002; Xie i in., 2003; Kim i in., 2007). Jednocześnie w literaturze można znaleźć doniesienia opisujące odwrotną zależność, tj. odnotowano wyższy wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów na bazie wody niż na bazie 1,2-etanodiolu, przy wykorzystaniu tych samych nanocząstek, w tym MWCNTs (Chopkar i in., 2008; Agarwal i in., 2016; Abdullah i in., 2018).

Na przewodnictwo cieplne nanofluidów ma również wpływ lepkość cieczy bazowej. Tsai i in. dowiedli, że wzrost lepkości cieczy bazowej ogranicza ruchy Browna nanocząstek, co wpływa na spadek przewodnictwa cieplnego nanofluidów. Przy wysokich lepkościach

nanofluidów zanikają ruchy Browna nanocząstek, a przewodnictwo cieplne nanofluidów można opisać zgodnie z teorią Maxwella (Tsai i in., 2008), która została opracowana dla cząstek mikrometrycznych i makrometrycznych. Jednocześnie wyższa lepkość cieczy bazowej wpływa na poprawę stabilności oraz ograniczenie agregacji i sedymentacji nanocząstek, co przekłada się na poprawę przewodnictwa cieplnego nanofluidów.

1.1.2 Rodzaj nanocząstek

Nanocząstki charakteryzują się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi od mikroskopowych lub makroskopowych odpowiedników tych samych substancji (Auffan i in., 2009). Ma to kluczowe znaczenie dla ich zastosowania w nanofluidach jako nowych cieczach przenoszących ciepło. Wysoce rozwinięta powierzchnia właściwa nanocząstek odpowiada za ich przewodnictwo cieplne. Nanocząstki znajdujące zastosowanie w nanofluidach można podzielić na trzy główne grupy: nanocząstki ceramiczne, metaliczne i nanorurki węglowe (Das i in., 2006). Do grupy nanocząstek ceramicznych zaliczamy nanocząstki tlenku glinu (III) Al_2O_3 (Pastoriza-Gallego i in., 2011), tlenku miedzi (II) CuO (Zhou i in., 2010; Agarwal i in., 2016), tlenku żelaza (III) Fe_2O_3 (Colla i in., 2012), tlenku magnezu MgO (Choudhary i in., 2020), tlenku krzemu (IV) SiO_2 (Akilu i in., 2017), tlenku tytanu (IV) TiO_2 (Murshed i in., 2005), tlenku cynku ZnO (Shahrul i in., 2016). Do grupy nanocząstek metalicznych zaliczamy nanocząstki glinu Al (Liu i in., 2006), srebra Ag (Zhang i in., 2023), złota Au (Patel i in., 2003), miedzi Cu (Liu i in., 2006) i żelaza Fe (Hong i in., 2005). W zakresie nanorurek węglowych wyróżniamy jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs – ang. *Single Walled Carbon Nanotubes*) (Harish i in., 2012), dwuścienne nanorurki węglowe (DWCNTs – ang. *Double Walled Carbon Nanotubes*) (Hemmat Esfe i Esfandeh, 2021) i wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs – ang. *Multi Walled Carbon Nanotubes*) (Sabri i in., 2020; [Brzóska i in., 2021](#)). Rodzaj nanocząstek wykorzystanych do otrzymywania nanofluidów ma kluczowe znaczenie dla ich właściwości fizykochemicznych. Przewodnictwo cieplne wybranych nanocząstek wykorzystywanych w nanofluidach zamieszczono w [Tablicy nr 2](#).

Tablica nr 2 Zastawienie wartości literaturowych przewodnictwa cieplnego dla wybranych materiałów wykorzystywanych jako nanocząstki w nanofluidach. Brak danych dotyczących temperatury pomiaru

Nanocząstki	Rozmiar średnica, długość	λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Literatura
Al ₂ O ₃	60 nm	36,0	1
CuO	33 nm	76,5	2
Fe ₂ O ₃	4,3 nm	7	3
MgO	b.d.	48,4	1
SiO ₂	b.d.	10,4	1
	12 nm	1,38	2
TiO ₂	b.d.	8,4	1
ZnO	20 nm	13,0	1
Ag	b.d.	429	4
Al	b.d.	237	4
Au	b.d.	315	3
Cu	b.d.	401	4
Fe	b.d.	75–80	5
MWCNTs	8,2 nm, 32 μ m	1400	6
	9,8 nm, 3,7 μ m	2000	7
	14 nm, 2,5 μ m	3000	8
SWCNTs	1,8 nm, 41 μ m	2400	6
	1,7 nm, 2,6 μ m	3500	9

¹(Xie i in., 2010), ²(Hwang i in., 2007), ³(Elango i in., 2015), ⁴(Choi, 1995), ⁵(Tawfik, 2017), ⁶(Li i in., 2009), ⁷(Fujii i in., 2005), ⁸(Kim i in., 2001), ⁹(Pop i in., 2006)

Nanorurki węglowe, zsyntezowane po raz pierwszy w 1991 roku przez Iijima (Iijima, 1991), charakteryzują się najwyższym przewodnictwem cieplnym wśród nanocząstek. Berber i in. za pomocą dynamiki molekularnej określili przewodnictwo cieplne izolowanej pojedynczej jednościennej nanorurki węglowej (SWCNT) jako porównywalne z przewodnictwem cieplnym czystego diamentu, sięgające nawet $6600 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (Berber i in., 2000). Che i in. za pomocą obliczeń metodą dynamiki molekularnej określili przewodnictwo cieplne pojedynczej SWCNT na poziomie $2980 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Naukowcy wykazali, że wysokie przewodnictwo cieplne jest określane dla nanorurek węglowych wolnych od defektów, a ich przewodnictwo cieplne spada ze wzrostem liczby niedoskonałości i wolnych przestrzeni na powierzchni (Che i in., 2000). Pomimo ciągłego doskonalenia metod otrzymywania nanorurek węglowych, niemożliwym jest otrzymanie materiału idealnie czystego o jednakowych wymiarach nanorurek węglowych. W trakcie procesu otrzymywania dochodzi do powstawania defektów w skali atomowej, tj. wadliwie zbudowanych nanorurek węglowych. Defekty w budowie nanorurek węglowych można podzielić na: defekty topologiczne, w których pierścienie węglowe zawierają inną liczbę atomów węgla niż sześć, np. defekt Stonesa-Walesa, defekty związane z rehybrydyzacją

atomów węgla ($sp^2 - sp^3$), defekty w postaci niewysyconych wiązań (ang. *dangling bonds*) czy defekty związane z domieszkowaniem innymi atomami, np. defekt Frenkela (Charlier, 2002; Ghavamian i in., 2018). Występowanie atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 lub tzw. niewysyconych wiązań, wpływa na destabilizację nanorurki węglowej i tworzy obszary reaktywne (Ajayan i in., 1998). Wysoka reaktywność defektów na powierzchni nanorurek węglowych zwiększa ich podatność na funkcjonalizację. Defekty są również miejscem, gdzie dochodzi do skracania nanorurek węglowych oraz ich łamania, np. w wyniku działania ultradźwięków. Powstawanie defektów jest nierozzerwalnie związane ze wzrostem nanorurek węglowych, niezależnie od metody ich otrzymywania oraz ma wpływ na ich właściwości fizykochemiczne (Bettinger, 2005).

W efekcie występowania defektów w skali atomowej pojawiają się defekty w skali mikroskopowej i makroskopowej. W wyniku niekontrolowanego wzrostu struktury mogą powstawać nanorurki o zróżnicowanych kształtach, np. o wyglądzie łańcuszków (ang. *chain-like*) lub przypominające pędy bambusa (ang. *bamboo-like*). Feng i in. zauważyli, że z uwagi na unikalną budowę nanorurek węglowych przypominających pędy bambusa, w tym dużą powierzchnię właściwą, wysokie stężenie defektów oraz występujące wewnętrzne pętle, nanorurki te mogą mieć interesujące zastosowanie w formie biochemicznych czujników, adsorberów zanieczyszczeń, materiałów do budowy elektrod w bateriach litowo-jonowych czy magazynów wodoru (Feng i in., 2008).

W zależności od metody otrzymywania, nanorurki węglowe mogą różnić się zakończeniami. Zakończenia typu czasza fulerenowa charakteryzują się większymi naprężeniami niż ściany boczne nanorurek węglowych, co skutkuje większą podatnością na funkcjonalizację czy eksfoliację zewnętrznych ścian. Innym rodzajem defektów mikroskopowych są iglice, tj. ostro zakończone krańce nanorurek węglowych. Występowanie takich zakończeń nanorurek węglowych jest spowodowane obecnością defektów w postaci pięciowęglowych lub siedmiowęglowych pierścieni (Iijima, 1991).

Kolejnym rodzajem defektu może być tzw. efekt antenowy lub teleskopowy, który objawia się wysunięciem rdzenia nanorurki węglowej poza jej granicę. Charakterystyczne defekty zaobserwowano zarówno w przypadku pierwotnych nanorurek węglowych jak i układów poddanych sonikacji. Efekt teleskopowy może pojawiać się spontanicznie w wyniku uszkodzenia nanorurki pod wpływem stresu wywołanego naprężeniem rozciągającym (Gojny i in., 2003).

Nanorurki węglowe mogą być również zakończone w formie otwartej, bez kopuły fulerenowej czy stożkowej. Takie zakończenia mogą powstać w wyniku złamania się dłuższej nanorurki węglowej lub w wyniku równomiernej eksfoliacji warstw.

Innym czynnikiem wpływającym na właściwości nanorurek węglowych w tym przewodnictwo cieplne są zanieczyszczenia. W trakcie syntezy nanorurek węglowych powstają również amorficzne formy węgla, które stanowią jeden z rodzajów zanieczyszczeń materiału i mogą osadzać się na powierzchni nanorurek węglowych (Heister i in., 2010). Do otrzymywania nanorurek węglowych w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD – ang. *Chemical Vapor Deposition*) wykorzystywany jest metaliczny katalizator, który również może stanowić zanieczyszczenie. Obecność katalizatora manifestuje się również w obrazach mikroskopowych nanorurek węglowych (Moodley i in., 2009; Čaplovičová i in., 2010; Feng i in., 2011; Boncel i in., 2014).

Występowanie uszkodzeń w skali atomowej, mikroskopowej i makroskopowej, odmiennej niż sp^2 hybrydyzacji atomów węgla, pozostałości katalizatorów wewnątrz nanostruktur czy amorficznych form węgla, wpływa na pogorszenie właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i elektrycznych nanorurek węglowych, w tym spadek przewodnictwa cieplnego i elektrycznego (Zhou i Shi, 2003). Prace doświadczalne wykazały różnice w wartości przewodnictwa cieplnego nanorurek węglowych w stosunku do wartości teoretycznych. Kim i in. zmierzili przewodnictwo cieplne pojedynczej MWCNT za pomocą stworzonego do tego celu urządzenia otrzymując wartość $3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze, którą naukowcy określili jako pokojową (Kim i in., 2001). Fujii i in. zmierzili przewodnictwo cieplne MWCNTs za pomocą opracowanego nanoczujnika typu T. Nanoczujnik składał się z wielowarstwowej folii ze zdyspergowanymi nanocząstkami platyny, na którym umieszczono pojedynczą nanorurkę węglową pod kontrolą mikroskopu elektronowego. Mierząc szybkość wytwarzania ciepła przez nanoczujnik i średni wzrost temperatury, uzyskano przewodnictwo cieplne MWCNT wynoszące powyżej $2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Naukowcy stwierdzili również, że przewodnictwo cieplne maleje ze wzrostem liczby ścian MWCNTs (Fujii i in., 2005). Xie i in., na podstawie iloczynu dyfuzyjności cieplnej, właściwej izobarycznej pojemności cieplnej i gęstości, określili średnie przewodnictwo cieplne jednościenne nanorurek węglowych (SWCNTs) na poziomie $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Xie i in., 2007). Li i in. wykorzystując spektroskopię Ramana dokonali pomiaru przewodnictwa cieplnego nanorurek węglowych. Analizując różnicę w częstotliwości pasma G w widmie

Ramana w funkcji temperatury, oszacowali przewodnictwo cieplne otrzymując wyniki $2400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ i $1400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ odpowiednio dla SWCNTs oraz MWCNTs (Li i in., 2009).

Fasano i in. na podstawie badań SWCNTs i DWCNTs dowiedli, że na przewodnictwo cieplne nanorurek węglowych istotny wpływ ma ich długość, natomiast ich średnica nie wpływa znacząco na tę właściwość (Fasano i in., 2015). Fasano i Bigdeli wykazali, że wzrastająca liczba defektów na powierzchni nanorurek węglowych znacząco wpływa na obniżenie ich przewodnictwa cieplnego (Fasano i Bigdeli, 2018). Różne wartości przewodnictwa cieplnego nanorurek węglowych mogą wynikać również z różnic w jakości materiału badanego, różnic w stosowanych technikach pomiarowych oraz wymiarach nanorurek węglowych.

Wielościennie nanorurki węglowe, z uwagi na swoją budowę, w tym długość i powierzchnię właściwą, dążą do minimalizacji energii. Zazwyczaj manifestuje się to w postaci oddziaływań van der Waalsa i skutkuje aglomeracją nanorurek węglowych oraz powstawania połączeń na styku zewnętrznych ścian nanorurek węglowych. Z uwagi na strukturę MWCNTs i sztywność w przekroju, nie dochodzi do zapadania się struktury do wnętrza rdzenia, a utworzone aglomeraty są stabilne.

1.1.3 Rozmiar nanocząstek

Wielkość nanocząstek ma kluczowe znaczenie w tworzeniu, właściwościach i stabilności nanofluidów. Wielkość nanocząstek ma bezpośrednie przełożenie na stosunek powierzchni właściwej do objętości nanocząstek, a co za tym idzie wpływa na mechanizm przewodzenia ciepła również w nanoskali. Nanocząstki o średnicy mniejszej niż 20 nm posiadają na powierzchni 20% całkowitej liczby atomów, które są zdolne do natychmiastowej wymiany ciepła (Murshed i Nieto de Castro, 2011). Przewodnictwo cieplne nanofluidów może rosnąć (Eastman i in., 1996; Wang i in., 1999; Xuan i Li, 2000; Chopkar i in., 2008) lub maleć (Warrier i Teja, 2011) ze spadkiem wielkości nanocząstek o kształcie kulistym. W przypadku nanofluidów zawierających nanorurki węglowe przewodnictwo cieplne różni się w zależności od ich powierzchni właściwej (Omrani i in., 2019) i długości (Omrani i in., 2019; Dzida i in., 2022). Omrani i in. dowiedli, że dla nanofluidów na bazie wody, zawierających 0,05% mas. MWCNTs funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi, przewodnictwo cieplne nanofluidów w zakresie temperatury 283,15–318,15 K rośnie ze wzrostem powierzchni nanorurek węglowych, przy jednakowej długości nominalnej nanorurek węglowych, niezależnie od ich długości (analizowano MWCNTs–COOH o dwóch

nominalnych długościach 10–30 μm i 0,5–2 μm). Ponadto dla tych samych układów dowiedziono, że przewodnictwo cieplne nanofluidów zawierających MWCNTs–COOH rośnie z ich długością (Omrani i in., 2019). Zależność przewodnictwa cieplnego nanofluidów od długości MWCNTs potwierdziła również Dzida i in. dla układów na bazie cieczy jonowych (Dzida i in., 2022) oraz Dosodia i in. dla nanofluidów na bazie 1,2-etanodiolu (Dosodia i in., 2023).

1.1.4 Zawartość nanocząstek

Wpływ zawartości nanocząstek na właściwości fizykochemiczne i termiczne nanofluidów był analizowany przez wiele grup naukowych. W większości prac naukowych wykazano, że właściwości fizykochemiczne nanofluidów, a w szczególności przewodnictwo cieplne, zależą od stężenia nanocząstek. Zależność ta może mieć charakter liniowy (Xie i in. 2002; Murshed i in., 2005; Liu i in., 2005; Boncel i in., 2017a; [Brzóska i in., 2021](#)) lub nieliniowy w całym analizowanym zakresie stężeń, zarówno dla nanofluidów zawierających MWCNTs (Wen i Ding, 2004) jak i nanofluidów zawierających nanocząstki metali, np. nanocząstki Fe czy TiO_2 (Hong i in., 2005; He i in., 2007). Należy jednak pamiętać, że zależność wzrostu przewodnictwa cieplnego nanofluidów od zawartości nanocząstek jest związana ze stopniem ich zdyspergowania i stabilnością dyspersji, co bezpośrednio przekłada się na mechanizm przewodzenia ciepła.

1.1.5 Rodzaj stabilizacji

Unikatowe właściwości termiczne nanofluidy zawdzięczają obecności nanocząstek. Jednakże wyzwaniem jest zdyspergowanie nanocząstek w medium bazowym, tak aby otrzymać długoterminowo stabilne sedymentacyjnie układy o niezmiennych właściwościach fizykochemicznych. Nanocząstki zdyspergowane w medium bazowym, mają tendencję do samoagregowania i opadania. Agregacja nanocząstek w układzie bazowym prowadzi do zmiany właściwości fizykochemicznych nanofluidu, a w szczególności uniemożliwia efektywną wymianę ciepła. Nanocząstki metaliczne mogą również w wyniku oddziaływania z medium bazowym zmieniać swój stopień utlenienia i przechodzić do formy jonowej tracąc swoje właściwości. Kluczowym zatem jest, aby nanocząstki nie rozpuszczały się w medium bazowym, ani z nim nie reagowały (Nieto de Castro i in., 2017). W przypadku nanorurek węglowych, przyczyną agregacji w medium bazowym są silne wewnętrzne oddziaływania van der Waalsa, w połączeniu z dużą powierzchnią właściwą i wysokim współczynnikiem proporcji (Park i in., 2002; Wang i in., 2014; Sabri i in., 2020). Energia wiązań van der Waalsa sięga ~ 500 eV na mikrometr powierzchni styku nanorurek węglowych (O'Connell

[i in., 2002](#)). Do przygotowania nanofluidów charakteryzujących się długoterminową stabilnością sedymentacyjną oraz stabilnością właściwości fizykochemicznych, stosowanych jest kilka metod, zarówno fizycznych jak i chemicznych. Jedną z nich jest modyfikacja powierzchni nanocząstek i/lub dodanie do układu stabilizatorów. Metody chemiczne mogą zredukować energię oddziaływań van der Waalsa na powierzchni nanorurek węglowych poprzez niekowalencyjne oddziaływania, np. typu π - π z organicznymi dyspersantami ([Di Crescenzo i in., 2014](#)) lub poprzez kowalencyjne wiązanie z grupą funkcyjną ([Wang i in., 2014](#)). Inną metodą jest zastosowanie surfaktantów, które mogą skutecznie oddzielać nanocząstki od siebie i utrzymywać homogeniczne nanofluidy bez naruszania struktury chemicznej nanocząstek.

Surfaktanty stosowane do stabilizacji nanocząstek dzielimy na cztery główne grupy:

- kationowe, tj. bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), chlorek benzalkoniowy (BAC), chlorek cetrymoniu (CTAC);
- anionowe, tj. dodecylosiarczan sodu (SDS), dodecylobenzenosulfonian sodu (SDBS), laurylosiarczan amonu (ALS), laurylosiarczan potasu (PLS);
- niejonowe tj. monolaurynian polioksyetyleno sorbitanu (Tween 20), monooleinian polioksyetyleno sorbitanu (Tween 80), monooleinian sorbitanu (Span 80), Poli(*N*-winylopirolidon) (PVP), glikol polietylenowo-polipropylenowy (Pluronic P-123), 2-oktadekoksyetanol (Brij 700), t-oktylofenoksylietoksyetanol (Triton X-100), guma arabska (GA), kwas oleinowy, oleiloamina, cholan sodu, dezoksyholan sodu, alkohol polioksyetylenowo-ceto-oleilowy (Rokanol K7), eter glikolu polietylenowego kwasu oleinowego (Rokacet O7);
- amfoteryczne, tj. lecytyna, hydroksysultaina, lauroamfoctan sodu, koamidopropylobetaina ([Chakraborty i Panigrahi, 2020](#)).

Najczęściej stosowane surfaktanty to SDS, SDBS, GA, Triton X-100 i CTAB ([Borode i in., 2019](#)). Jednakże, oprócz właściwości dyspergujących, surfaktanty mogą również powodować kontaminację medium dyspergującego oraz wpływać na skłonność do pienienia układu, co w przypadku cieczy chłodzących w przepływie turbulentnym praktycznie uniemożliwia ich zastosowanie.

Mechanizm stabilizacji nanofluidów może być trojaki. Wyróżnia się stabilizację elektrostatyczną, stabilizację steryczną i elektrosteryczną ([Chakraborty i Panigrahi, 2020](#)). Stabilizacja elektrostatyczna ma miejsce, gdy siła odpychania dwóch jednakowo naładowanych cząstek równoważy siłę oddziaływania van der Waalsa pomiędzy nimi ([Babita](#)

i in., 2016). Ładunek elektryczny może spontanicznie gromadzić się na powierzchni MWCNTs w wyniku dyspergowania w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak chloroform czy tetrahydrofuran (THF) (Damasceno i Zarbin, 2018), w wyniku funkcjonalizacji lub poprzez adsorpcję jonowego surfaktantu na powierzchni MWCNTs (Li i Qiu, 2019). W wyniku stabilizacji elektrostatycznej MWCNTs są otoczone przez cząsteczki cieczy bazowej o przeciwnych ładunkach tworząc tzw. elektryczną warstwę podwójną (EDL – ang. *Electrical Double Layer*). Wzajemne oddziaływanie warstw o przeciwnych ładunkach uniemożliwia zbliżenie się do siebie MWCNTs i ich agregację, dzięki czemu osiągany jest efekt stabilizacji elektrostatycznej (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Elektrostatyczna metoda stabilizacji ma zastosowanie dla układów wodnych i organicznych, nie jest odpowiednia dla układów wrażliwych na obecność elektrolitów, zwłaszcza jonów dwuwartościowych (Lin i in., 2010) oraz jest nieskuteczna w środowisku zasolonym. Redyspergowanie za pomocą elektrostatycznej metody stabilizacji nanocząstek, które uległy zagregowaniu, nie jest możliwe (Chakraborty i Panigrahi, 2020).

Inny mechanizm charakteryzuje stabilizację steryczną, do której wykorzystuje się związki niejonowe, w tym polimery, uniemożliwiające agregację i sedymentację nanocząstek. Polimer pokrywający np. nanorurki węglowe poprzez utworzenie zawady sterycznej uniemożliwia zbliżanie się do siebie i ich agregację (Babita i in., 2016). Metoda ta, zaliczana do funkcjonalizacji niekowalencyjnej, wykazuje skuteczność dla układów o dużym stężeniu nanocząstek, co nie jest możliwe w przypadku stabilizacji elektrostatycznej. Ponadto istnieje możliwość stosowania związków niejonowych w układach wrażliwych na elektrolity oraz możliwość redispersji zagregowanych nanocząstek (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Ponieważ w wyniku stabilizacji sterycznej nie dochodzi do wzrostu potencjału warstw, a dodatek surfaktantów niejonowych może powodować jego obniżenie (Li i Qiu, 2019; Almanassra i in., 2020), do pomiaru stabilności nanofluidów wykorzystujących metodę steryczną, nie stosuje się pomiaru potencjału zeta (Chakraborty i Panigrahi, 2020).

Stabilizacja elektrosteryczna stanowi połączenie dwóch typów stabilizacji i może być osiągana dzięki zastosowaniu polimerów jonowych. Jonowy polimer ulega adsorpcji na powierzchni nanocząstek tworząc jednocześnie barierę elektrostatyczną i zawadę steryczną uniemożliwiając agregację i późniejszą sedymentację nanocząstek. Polimery jonowe w swojej budowie zawierają „kotwicę”, która jonowo oddziałuje z naładowaną nanocząstką oraz polimeryczny „ogon” odpowiadający za utworzenie zawady sterycznej (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Takie polimery jonowe nazwano polielektrolitami (Piacenza i in., 2018).

Innymi związkami umożliwiającymi stabilizację elektrosteryczną są np. ciecze jonowe z uwagi na ich jonowy charakter i silną chemisorpcję do powierzchni nanocząstek (Nieto de Castro i in., 2010; Janiak, 2013; Józwiak i in., 2020; Dzida i in., 2022).

1.1.6 Przygotowanie nanofluidów

W literaturze przedmiotu można znaleźć doniesienia o kilku metodach stosowanych do przygotowania nanofluidów, a wraz z rozwojem dziedziny odkrywane są nowe skuteczne metody. Najczęściej stosowany podział otrzymywania nanofluidów dotyczy metod jednoetapowych i dwuetapowych. Metody jednoetapowe można z kolei podzielić na fizyczne i chemiczne. W jednoetapowych metodach fizycznych nanofluidy przygotowuje się poprzez jednoczesne fizyczne otrzymywanie nanocząstek i ich dyspergowanie w medium bazowym. Za pomocą tych metod można otrzymać jednorodnie zdyspergowane nanocząstki w medium bazowym, charakteryzujące się długoterminową stabilnością dyspersji. Do najczęściej stosowanych zaliczyć należy metodę osadzania z fazy gazowej (PVD – ang. *Physical Vapor Deposition Method*), w której obracający się dysk tworzy na ściankach naczynia cienki film cieczy bazowej, w której deponują się nanocząstki powstałe poprzez odparowanie materiału pod niskim ciśnieniem w obecności gazu obojętnego. Do metod jednoetapowych fizycznych zaliczyć również można metodę odparowywania próżniowego na płynnym podłożu olejowym i jej modyfikacje (VEROS – ang. *Vacuum Evaporation on Running Oil Substrate*) (Akoh i in., 1978; Eastman i in., 2001). Ta technika uniemożliwia stosowanie jako cieczy bazowej płynów o wysokim ciśnieniu par, z uwagi na kondensację i aglomerację tworzących się nanocząstek. Kolejną metodą jednoetapową jest impulsowa ablacja laserowa (PLAL - ang. *Pulsed Laser Ablation in Liquid*). Metoda ta polega na syntezie nanocząstek w wyniku oddziaływania impulsów laserowych z powierzchnią źródła nanocząstek (np. metalu lub tlenku metalu), zanurzonym w cieczy bazowej (Mafuné, i in., 2000). Inną metodą jednoetapową otrzymywania nanofluidów stanowi metoda z wykorzystaniem łuku elektrycznego (SANSS – ang. *Submerged Arc Nanoparticle Synthesis System*), w której metalowy lub niemetalowy pręt, będący źródłem nanocząstek, jest zanurzony w cieczy bazowej o właściwościach dielektrycznych i umieszczony w komorze próżniowej. Przy wykorzystaniu tej techniki w łuku elektrycznym generowana jest wysoka temperatura, powyżej 3000 K, w której materiał ulega stopieniu i odparowaniu. Jednocześnie odparowaniu ulega również ciecz bazowa, a jej opary pod wysokim ciśnieniem mieszają się z odparowanym materiałem. Materiał w próżni ulega zarodkowaniu, wzrostowi i kondensacji, dając nanocząstki

zdyspergowane w cieczy bazowej (Lo i in., 2005). Z uwagi na wysokie koszty otrzymywania nanofluidów, jednoetapowe metody fizyczne nie są stosowane na dużą skalę (Yu i Xie, 2012).

Innym typem metody jednoetapowej jest metoda chemiczna, która polega na redukcji związków chemicznych zawierających atomy metali do formy nanocząstek (Liu i in., 2006; S. A. Kumar i in., 2009), stosowana również z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego (Zhu i in., 2004). Zaletą metod jednoetapowych jest brak konieczności izolowania, suszenia, transportu i ponownego dyspergowania otrzymanych nanocząstek. Istotną wadę mogą stanowić pozostałości nieprzereagowanych substratów w układzie. Kolejnymi chemicznymi metodami jednoetapowymi są: metoda przeniesienia fazowego (ang. *Phase Transfer*), zakładająca otrzymywanie nanocząstek zdyspergowanych w środowisku wodnym i ich transfer do fazy organicznej bez utraty stopnia zdyspergowania nanocząstek (Feng i in., 2006), metoda polioliowa (ang. *Polyol Method*) zakładająca jednoczesną redukcję i dyspergowanie w cieczy bazowej, którą stanowi polioliol (Zeroual i in., 2020). Znajomość i zrozumienie mechanizmu otrzymywania nanocząstek w metodzie jednoetapowej jest konieczne do kontroli współczynnika polidispersyjności. W praktyce po ustaleniu pewnego poziomu przesylenia, procesy zarodkowania i wzrostu nanocząstek zachodzą jednocześnie, co utrudnia kontrolę rozmiarów tworzących się nanocząstek (Nakhaei Pour i in., 2017).

Odmianą grupę metod otrzymywania nanofluidów stanowią metody dwuetapowe, najczęściej stosowane podczas otrzymywania nanofluidów, kiedy fazę zdyspergowaną stanowią nanorurki węglowe. W literaturze, w pracach przeglądowych, napotkano kilka zastawień z przykładami metod jednoetapowych dla otrzymywania nanofluidów z nanorurkami węglowymi, jednak w trakcie weryfikacji materiałów źródłowych okazywało się, że prace przeglądowe zawierały błędy, a źródłowe metody otrzymywania nanofluidów to metody dwuetapowe. Metoda dwuetapowa otrzymywania nanofluidów polega w pierwszym etapie na otrzymaniu za pomocą metod chemicznych lub fizycznych nanomateriału w stałym stanie skupienia (nanocząstek sferycznych, nanorurek węglowych, nanowłókien). W tym celu stosowane są metody takie jak bezpośrednia kondensacja z fazy gazowej (ang. *Inert Gas Condensation*), która opiera się na odparowywaniu metalu pod niskim ciśnieniem w obecności gazu obojętnego lub chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – ang. *Chemical Vapor Deposition*), polegające na osadzaniu się produktów reakcji chemicznej na podłożu lub w jego sąsiedztwie (Boncel i in., 2014; Boncel i Koziol, 2014), a także mechanosyntezę (MA – ang. *Mechanical Alloying*), polegającej na mieleniu materiałów w młynach wysokoenergetycznych. W drugim etapie nanomateriały są najczęściej dyspergowane

w medium bazowym za pomocą metod fizycznych, takich jak intensywne mieszanie mieszadłem magnetycznym (Wozniak i in., 2013), dyspergowanie ultradźwiękowe (Murshed i in., 2005; Brzóska i in., 2020, 2021), homogenizacja z wykorzystaniem wysokich sił ścinających lub z pomocą młynów kulowych (Fedele i in., 2011). Jednakże w większości przypadków w ramach metody dwuetapowej nie uzyskuje się nanofluidów stabilnych długookresowo i w celu poprawy stabilności oraz stopnia zdyspergowania nanocząstek stosuje się dodatkowo funkcjonalizację powierzchni nanocząstek, kontrolę pH lub dodatek stabilizatorów.

Funkcjonalizacja nanorurek węglowych to inaczej działanie chemiczne na ich powierzchnię prowadzące do utworzenia wiązań kowalencyjnych i zmiany ładunku. Docelowo poprawia to dyspergowalność nanorurek węglowych oraz stabilności nanofluidów (Xie i in., 2003; Vajjha i in., 2015; Berrada i in., 2019), może jednak prowadzić do ich skracania (Meng i in., 2012; Farbod i in., 2015).

Metoda dwuetapowa jest najbardziej uzasadniona ekonomicznie, ponieważ otrzymywanie w pierwszym etapie sproszkowanego nanomateriału zostało z sukcesem przeskalowane i nanomateriały w tej formie są otrzymywane na dużą skalę komercyjnie. Jednakże metoda dwuetapowa nie jest odpowiednia dla otrzymywania nanofluidów, w których fazę dyspergowaną stanowią nanocząstki metaliczne (Choi, 2009) z uwagi na możliwość zmiany stopnia utleniania nanocząstek metalicznych do formy jonowej. Wadą metody dwuetapowej jest konieczność dyspergowania nanocząstek, które intensywnie agregują podczas izolacji, oczyszczania i suszenia w pierwszym etapie otrzymywania.

Przegląd przykładowej literatury przedmiotu pod kątem metod przygotowania nanofluidów oraz rodzaju stabilizacji dla nanofluidów, w których układ bazowy stanowiły, poliole lub ich mieszaniny z wodą, a fazę zdyspergowaną wielościennie nanorurki węglowe zamieszczono w [Tablicy nr 3](#).

Tablica nr 3 Zastawienie przykładowych danych literaturowych porównujące metody przygotowania oraz rodzaj stabilizacji nanofluidów zawierających MWCNTs

Typ nanorurek <i>średnica, długość</i>	Ciecz bazowa	Metoda przygotowania nanofluidu	Surfaktant/ funkcjonalizacja	Literatura
MWCNTs <i>15 nm, 30 μm</i>	1,2-etanodiol	dwuetapowa	funkcjonalizacja –COOH	1
MWCNTs <i>30 nm, 4 μm</i>	1,2-etanodiol	dwuetapowa	funkcjonalizacja –COOH	2
MWCNTs <i>20-50 nm, kilka μm</i>	1,2-etanodiol	dwuetapowa	brak	3
MWCNTs <i>60-80 nm, 770 μm</i>	1,2-etanodiol	dwuetapowa	PVP40*	4
MWCNTs <i>10-30 nm, 10-30 μm</i>	1,2-etanodiol – woda 20 – 80 % mas.	dwuetapowa	PVP1 funkcjonalizacja –OH	5
MWCNTs <i>8 nm, 0,5-2 μm</i>	1,2-etanodiol – woda 50 – 50 % obj.	dwuetapowa	PVP funkcjonalizacja –OH	6
MWCNTs <i>30-50 nm, 10-20 μm</i>	1,2-etanodiol - woda 70 – 30% obj.	dwuetapowa	SDBS	7
MWCNTs <i>9,2 nm, 1,5 μm</i>	1,2-propanodiol - woda 40 – 60% mas.	dwuetapowa	funkcjonalizacja –COOH	8
MWCNTs <i>9,2 nm, 1,5 μm</i>	1,2-propanodiol - woda 40 – 60% mas.	dwuetapowa	Trixtion X-100	9
MWCNTs <i>8 nm, 10-30 μm</i>	1,2-propanodiol - woda 50 – 50% obj.	dwuetapowa	oleinian sodu	10
MWCNTs <i>15 nm, 1-5 μm</i>	1,2-propanodiol - woda 20 – 80% mas.	dwuetapowa	funkcjonalizacja –COOH	11
MWCNTs <i>50-80 nm, 0,5-2 μm</i>	1,2-propanodiol	dwuetapowa	PVP40*	12
MWCNTs <i>60 nm, 2 nm</i>	1,2-propanodiol	dwuetapowa	brak	13
MWCNTs <i>10 nm, 3-20 μm</i>	1,2-propanodiol	dwuetapowa	SDBS	14
MWCNTs <i>30 nm, 4 μm</i>	1,2-propanodiol	dwuetapowa	funkcjonalizacja –COOH	2
MWCNTs <i>10-20 nm, 10-30 μm</i>	1,2-propanodiol	dwuetapowa	PVP	15
MWCNTs <i>50-80 nm, 0,5-2 μm</i>	1,3-propanodiol	dwuetapowa	PVP40*	12

¹(Xie i in., 2003), ²(Hordy i in. 2014a), ³(Liu i in., 2005), ⁴([Brzóska i in., 2020](#)),
⁵(Abdullah i in., 2018), ⁶(Bai i in., 2020), ⁷(Kumaresan i Velraj, 2012), ⁸(Berrada i in., 2019),
⁹(Hamze i in., 2020), ¹⁰(Tan i in., 2018), ¹¹(Vajjha i in., 2015), ¹²([Brzóska i in., 2021](#)),
¹³(Boncel i in., 2017a), ¹⁴(Bakthavatchalam i in., 2020), ¹⁵(X. Wang i in., 2023), *przypis autorki
pracy doktorskiej

Agregacja nanocząstek wpływa negatywnie na właściwości fizykochemiczne nanofluidów, a odpowiedni stopień zdyspergowania nanocząstek osiągnąć można stosując mechaniczne metody takie jak mieszanie szybkoobrotowe (wysokie siły ścinające) lub homogenizacja ultradźwiękowa. Dzięki stosowaniu ultradźwięków możliwe jest rozbitcie agregatów i zdyspergowanie nanocząstek w medium bazowym, jednak w większości przypadków, nie otrzymuje się dyspersji stabilnej długoterminowo, nawet po długotrwałej homogenizacji. Warto zaznaczyć, że długotrwała homogenizacja ultradźwiękowa w przypadku nanorurek węglowych, nie jest zalecana, z uwagi na wysoki wydatek energetyczny, możliwą deformację i/lub skracanie nanorurek węglowych (Jóźwiak i in., 2021). Wiąże się to z obniżeniem współczynnika proporcji nanorurek węglowych, a w konsekwencji ma negatywny wpływ na właściwości termiczne układu (O'Connell i in., 2002; Yu i in., 2007; Wang i in., 2009; Sandhu i Gangacharyulu, 2017), w szczególności na obniżenie przewodnictwa cieplnego (Fasano i Bigdeli, 2018).

1.1.7 Stabilność i metody badania stabilności

Brak zmian właściwości fizykochemicznych w długich odstępach czasu jest najbardziej krytycznym parametrem hamującym rozwój nanofluidów na skalę przemysłową (Hordy i in., 2014a). W praktyce brak stabilności nanofluidów w czasie jest przyczyną problemów z realnym ich zastosowaniem w roli cieczy przenoszących ciepło (Babita i in., 2016; Younes i in., 2022). Pomimo kilku dekad badań oraz wykazaniu wyjątkowych właściwości charakteryzujących nanofluidy, nadal brakuje ich zastosowania na szeroką skalę. Utworzenie stabilnych nanofluidów stanowi wyzwanie, a dane literaturowe w większości sugerują jedynie możliwość ich zastosowania w wielu dziedzinach związanych z zarządzaniem ciepłem. Właściwości nanofluidów takie jak gęstość, lepkość czy przewodnictwo cieplne zależą od ich stabilności. Agregacja nanocząstek może spowodować nagły wzrost lepkości nanofluidu i doprowadzić do awarii układu wymieniającego ciepło. Stabilność nanofluidów analizowana jest na wiele sposobów, a do najbardziej popularnych należą metoda sedymentacyjna, metoda wirówkowa, pomiar właściwości fizykochemicznych, takich jak gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne, dynamiczne rozpraszanie światła, pomiar potencjału zeta, mikroskopia elektronowa i analizy spektralne (Ilyas i in., 2017).

Na zdyspergowaną w cieczy kulistą cząstkę działa siła grawitacji i siła oporu, skierowana przeciwnie do siły grawitacji. Siłę oporu (\vec{F}_d), zgodnie z prawem Stokesa, opisać można jako iloczyn lepkości cieczy (η), promienia kulistej czastki (r) oraz prędkości cząstki

względem płynu (v) co opisuje (równanie 1). Prawo Stoksa ma zastosowanie dla układów o przepływie laminarnym ($Re < 1$).

$$\vec{F}_d = 6 \pi \eta \cdot r \cdot v. \quad (1)$$

Z powyższego równania można wnioskować, że odpowiednio mała wielkość cząstki i wysoka lepkość dynamiczna cieczy bazowej mogą przyczyniać się do wzrostu stabilności nanofluidów. Pomimo, że nanorurki węglowe nie stanowią form kulistych, powyższe obserwacje mają zastosowanie również dla analizowanych układów.

Metoda sedymentacyjna polega na obserwacjach nanofluidów w odstępach czasu i rejestrowaniu widocznych zmian w jednorodności układu – pojawienia się w górnej warstwie cieczy wolnej od nanocząstek oraz osadu w warstwie dolnej. Obserwacje prowadzi się w czasie rzeczywistym w temperaturze z zakresu od 293 K do 295 K, czyli zbliżonej do pokojowej, a także w temperaturze podwyższonej lub obniżonej w celu przyspieszenia destabilizacji. Pomimo, że agregacja, a następnie sedymentacja nanocząstek w cieczach bazowych ma decydujący wpływ na właściwości fizykochemiczne nanofluidów, ich stabilność nie jest powszechnie analizowana w literaturze. W pracach, w których badano stabilność nanofluidów, najczęściej ograniczono się do analizy stabilności sedymentacyjnej (Mukherjee i in., 2018). Agregacja i sedymentacja nanocząstek może prowadzić do zatykania kanałków w urządzeniach wymieniających ciepło oraz powodować uszkodzenia pomp. Ogranicza to zastosowanie nanofluidów w układach mikroprzepływowych oraz zmniejsza przewagę nanofluidów nad konwencjonalnymi płynami. Jednak sedymentacja nanocząstek w układach o przepływie dynamicznym jest mniejsza niż w układach statycznych (Yang i in., 2020).

Metoda wirówania, podobnie jak metoda sedymentacyjna wykorzystuje siłę ciężenia, jednak siła powstała w wyniku wirowania jest wielokrotnie większa od siły grawitacji, co znacząco przyspiesza opadanie nanocząstek w czasie i pojawienie się oznak destabilizacji (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Pojawienie się osadów nanocząstek po wirowaniu nie musi oznaczać destabilizacji układu, a może wskazywać na niejednorodny stopień zdyspergowania nanocząstek i obecność większych agregatów, które w warunkach wirowania nanofluidu opadają znacząco szybciej.

Pomiar właściwości fizykochemicznych nanofluidów w funkcji czasu to, obok metody sedymentacyjnej, jedna z najistotniejszych metod badania stabilności nanofluidów.

Wszakże destabilizacja nanofluidów jest nie tylko związana z agregacją i sedymentacją nanocząstek, ale przede wszystkim wiąże się ze zmianą właściwości fizykochemicznych, w tym ze spadkiem przewodnictwa cieplnego (Nieto de Castro i in., 2017). Jednakże badania stabilności długoterminowej poprzez pomiar zmian właściwości fizykochemicznych w okresach czasu, w tym przewodnictwa cieplnego i gęstości, jest rzadko spotykany w pracach naukowych. To właśnie brak zmian właściwości fizykochemicznych jest największym wyzwaniem i najważniejszym parametrem wpływającym na możliwość rzeczywistego zastosowania nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło. Pomiar stabilności poprzez analizę różnicy przewodnictwa cieplnego w okresach czasu (Chakraborty i Panigrahi, 2020) wymaga długich miesięcy oczekiwania na wynik, co stanowi wadę tej metody. Jednocześnie umożliwia to realne potwierdzenie braku zmian właściwości fizykochemicznych nanofluidów w czasie. Pomiar dokonywany jest różnymi technikami np. metodą 3ω czy techniką gorącego drutu. Metoda 3ω stanowi podstawową technikę pomiaru cienkich warstw i ciał stałych (Oh i in., 2008), a polega na wykryciu zmian przewodnictwa cieplnego pod wpływem sedymentacji nanocząstek (Mukherjee i in., 2018).

Dynamiczne rozpraszanie światła DLS (ang. *Dynamic Light Scattering*) jest techniką wykorzystywaną powszechnie do badania układów koloidalnych i umożliwia pomiar rozkładu wielkości cząstek. Zaletami tej techniki jest szybkość analizy i niski koszt aparatury badawczej (Bootz i in., 2004). Wiązka lasera oświetla cząstkę zdyspergowaną w cieczy bazowej, a detektor fotonów zbiera i analizuje fluktuacje światła rozproszonego w wyniku ruchów Browna cząstki (Fedele i in., 2011). Współczynnik dyfuzji obliczany jest przy wykorzystaniu teorii rozpraszania światła, na podstawie wahań intensywności. Analiza tych fluktuacji intensywności pozwala uzyskać prędkość ruchów Browna, a tym samym wielkość cząstek, korzystając z zależności Stokesa-Einsteina (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Analiza wielkości cząstek w czasie pozwala na ocenę tempa ich agregacji, a co za tym idzie stabilności nanofluidów. Jednakże DLS jest techniką wysoce wrażliwą na agregaty i wyniki obarczone są dużymi błędami w przypadku układów polidispersyjnych. Dodatkowo w technice DLS wielkość cząstek podawana jest w formie promienia hydrodynamicznego, czyli dotyczy form sferycznych, co w przypadku nanofluidów zawierających MWCNTs, zwiększa znacząco błąd pomiarów (Bootz i in., 2004).

Pomiar potencjału zeta (ζ) zwanego potencjałem elektrokinetycznym jest powszechnie stosowaną metodą pomiaru stabilności układów dyspersyjnych. Warstwy cieczy bazowej w nanofluidzie można podzielić na dwie części: warstwę bezpośrednio przylegającą

do nanocząstki oraz warstwę objętościową. W warstwie bezpośrednio przylegającej do nanocząstek jony są silnie związane z nanocząstką, podczas gdy w warstwie objętościowej oddziaływanie jonowe jest znacząco słabsze (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Połączenie ładunku powierzchniowego, warstwy bezpośrednio przylegającej do nanocząstek i warstwy objętościowej jest znane jako elektryczna warstwa podwójna EDL, która składa się z jonów naładowanych zarówno dodatnio jak i ujemnie i jest elektrycznie obojętna (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Potencjał zeta opisuje różnicę potencjałów pomiędzy warstwą objętościową oraz stacjonarną warstwą bezpośrednio przylegającą do nanocząstek. Nanofluidy o wartościach potencjału zeta powyżej ± 60 mV charakteryzują się doskonałą stabilnością, ponad ± 30 mV są fizycznie stabilne, niższą niż ± 20 mV mają niską stabilność i poniżej

± 5 mV są bardzo niestabilne, gotowe do aglomeracji i sedymentacji cząstek (Babita i in., 2016; Mukherjee i in., 2018). Wysoka wartość potencjału zeta oznacza większą siłę odpychania nanocząstek i mniejsze prawdopodobieństwo powstania agregatów oraz destabilizacji układu (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Jednocześnie należy pamiętać, że sedymentacja nanocząstek może zajść, nawet przy wysokiej wartości potencjału zeta, gdy ciecz bazowa i nanocząstki charakteryzują się dużą różnicą gęstości (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Pomiar potencjału zeta zazwyczaj wymaga rozcieńczenia próbki badanej, co zmienia oddziaływania pomiędzy nanocząstkami, stabilizatorem i cieczą bazową i może mieć wpływ na uzyskaną w trakcie pomiaru wartość (Lamas i in., 2012). Pomiaru potencjału zeta nie stosuje się w przypadku analizy stabilności układów wykorzystujących stabilizację steryczną (Chakraborty i Panigrahi, 2020), ponieważ w jej wyniku nie dochodzi do wzrostu potencjału warstw, a dodatek surfaktantów niejonowych może nawet powodować obniżenie potencjału zeta (Li i Qiu, 2019; Almanassra i in., 2020).

Mikroskopia elektronowa stanowi wartościową metodę analizy stabilności poprzez rejestrowanie stopnia zdyspergowania nanocząstek oraz obecności agregatów w nanofluidach. Za pomocą techniki skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (ang. *Scanning Electron Microscope*) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (ang. *Transmission Electron Microscope*) można rejestrować mikrografie, pozwalające na rzeczywistą analizę morfologii i wielkości nanocząstek wyizolowanych z układu. Pomiaru SEM i TEM odbywają się w warunkach próżniowych, co uniemożliwia badanie preparatów zawierających składniki o podwyższonym ciśnieniu par bez wcześniejszego preparowania próbek. W praktyce próbki zawierające wodę poddaje się suszeniu, a w przypadku układów zawierających poliole w pierwszej kolejności układy odmywane są z cieczy bazowej, a następnie suszone. Stanowi

to największą wadę tych metod, ponieważ nie pozwala na obserwację stopnia zdyspergowania nanocząstek w pierwotnej formie – zdyspergowanych w nanofluidzie (Bootz i in., 2004). Pomimo ograniczeń, na podstawie mikrografii SEM i TEM nanofluidów wykonywanych w odstępach czasu, możliwe jest rejestrowanie zmian morfologicznych, wynikających z grupowania i agregacji nanocząstek, a co za tym idzie analiza stabilności tych układów (Mukherjee i in., 2018).

Analizy spektralne stanowią użyteczną metodę pomiaru stabilności. Do analiz spektralnych wykorzystywanych z analizie nanofluidów należy spektroskopia w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu UV-Vis (Hwang i in., 2007). Spektroskopia UV-Vis daje możliwość wykonania analiz, gdy rozproszone nanocząstki mają pasma ekstynkcji w zakresie 190–1100 nm długości fali, analizy mogą być wykonane niezależnie od rodzaju cieczy bazowej (Mukherjee i in., 2018). Stabilność badana jest poprzez porównywanie widm UV-Vis wykonywanych w odstępach czasu dla tego samego nanofluidu. Stabilne nanofluidy wykazują zbliżoną absorbancję w całym okresie analiz, zmiana intensywności absorbancji może świadczyć o sedymentacji i destabilizacji nanofluidów (Farbod i in., 2015).

2. Nanofluidy z wielościennymi nanorurkami węglowymi i poliolami, badania właściwości fizykochemicznych, stabilności i struktury – stan wiedzy

Badania dotyczące nanofluidów zawierających nanorurki węglowe prowadzone są przez liczne zespoły naukowców od wielu lat. Dużą grupę stanowią prace dotyczące nanofluidów na bazie wody, które wykorzystano jako porównanie dla nanofluidów na bazie polioli lub mieszanin polioli z wodą.

W poniższym przeglądzie parametr średnicy nanorurek węglowych odnosi się do ich zewnętrznej średnicy, a stopień czystości został wyrażony w % mas. W wielu danych literaturowych Autorzy nie podają precyzyjnej informacji dotyczącej stopnia czystości, podając jedynie wartość %.

2.1. Badania właściwości fizykochemicznych nanofluidów

2.1.1. Badania gęstości

Nanofluidy z wielościennymi nanorurkami węglowymi i poliolami stanowią układy wieloskładnikowe, różniące się rodzajem cieczy bazowych, charakterystyką nanorurek węglowych oraz rodzajem stabilizacji. Z uwagi na wpływ powyższych składników nanofluidów na gęstość, nie jest zasadne porównanie wartości gęstości otrzymanych przez różne grupy naukowców. Istotnym jest porównanie tendencji zmian gęstości nanofluidów w funkcji stężenia nanorurek węglowych oraz w funkcji temperatury. Na podstawie literatury można stwierdzić, że gęstość nanofluidów rośnie ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych oraz maleje ze wzrostem temperatury, co zaobserwowało wiele grup badawczych. Nie bez znaczenia pozostają wymiary nanorurek węglowych, ich jakość oraz metoda stabilizacji.

W literaturze występuje kilka modeli teoretycznych dotyczących gęstości. Do najbardziej popularnych należy model zaproponowany przez Pak i Cho (Pak i Cho, 1998) (równanie 2), który jest wciąż wykorzystywany przez wielu naukowców w analizie gęstości nanofluidów (Lyu i in., 2020; Singh i Ghosh, 2022; Traciak i in., 2023; Dosodia i in., 2023):

$$\rho_{\text{NF}} = (1 - \varphi_v)\rho_{\text{BF}} + \varphi_v\rho_{\text{CNT}}, \quad (2)$$

$$\varphi_v = \frac{1}{\left(\frac{100}{\varphi_m}\right)\left(\frac{\rho_{\text{CNT}}}{\rho_{\text{BF}}}\right)}, \quad (3)$$

- ρ_{NF} – gęstość nanofluidu, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,
- ρ_{BF} – gęstość cieczy bazowej, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,
- ρ_{CNT} – gęstość nanorurek węglowych, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,
- φ_v – ułamek objętościowy nanorurek węglowych,
- φ_m – ułamek masowy nanorurek węglowych.

Porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi opublikowanymi przez Kumaresan i Velraj (Kumaresan i Velraj, 2012) oraz Kumar i in. (Kumar i in., 2016) wskazuje, że (równanie 2) nie przywidyje z dużą dokładnością gęstości nanofluidów zawierających MWCNTs. Dla układów, w których ciecz bazową stanowiła mieszanina 1,2-etanodiolu i wody (30:70% obj.), różnica pomiędzy wartością zmierzoną a obliczoną na podstawie (równania 2) wynosiła $4,23 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $8,35 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ i $10,56 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, odpowiednio dla nanofluidów zawierających 0,15%, 0,30% i 0,45% mas. MWCNTs (średnica 30–50 nm,

długość 10–20 μm , stopień czystości 95% mas.) (Kumaresan i Velraj, 2012). Dla układów, w których ciecz bazową stanowił produkt komercyjny Dynalene Solar Glycol zawierający mieszaninę 1,3-propanodiolu i wody (80:20% obj.), różnica pomiędzy wartością zmierzoną a obliczoną na podstawie (równania 2) wynosiła 3,44 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 5,39 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 7,49 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ i 10,16 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ odpowiednio dla nanofluidów zawierających 0,1%, 0,2%, 0,3% i 0,4% obj. MWCNTs (średnica 30–50 nm, długość 10–20 μm , stopień czystości >95% mas.) (Kumar i in., 2016).

W pracy Brzóska i in. przedstawiono wyniki pomiarów gęstości w zakresie temperatury 283,15–333,15 K dla stabilnych nanofluidów na bazie 1,2-etanodiolu oraz 0,25%, 0,50%, 0,75% i 1,00% mas. MWCNTs (średnica 60–80 nm, długość 770 μm , stopień czystości 98% mas.). Zaobserwowano liniowy wzrost gęstości nanofluidów ze wzrostem zawartości MWCNTs. Przyrost gęstości w stosunku do cieczy bazowej wyniósł średnio 0,1%, 0,3%, 0,5% i 0,6% odpowiednio dla nanofluidów zawierających 0,25%, 0,50%, 0,75% i 1,00% mas. MWCNTs w całym analizowanym zakresie temperatury (Brzóska i in., 2020).

Kumaresan i Velraj zmierzili gęstość nanofluidów zawierających 0,15%, 0,3% i 0,45% obj. MWCNTs (średnica 30–50 nm, długość 10–20 μm , stopień czystości 95% mas.) zdyspergowanych w mieszaninie 1,2-etanodiolu i wody w stosunku 30:70 obj. jako medium bazowym, w obecności SDBS w roli surfaktantu. Autorzy temperaturę pomiaru określili jako pokojową. Zaobserwowali, że przyrost gęstości nanofluidów w stosunku do cieczy bazowej, ze wzrostem stężenia MWCNTs wynosi 0,6%, 1,1% i 1,5% odpowiednio dla nanofluidów zawierających 0,15%, 0,3% i 0,45% obj. MWCNTs (Kumaresan i Velraj, 2012).

Spadek gęstości nanofluidów z temperaturą w zakresie 303,15–343,15 K zaobserwowali Sandhu i Gangacharyulu. Autorzy analizowali nanofluidy na bazie mieszaniny 1,2-etanodiolu i wody, w której zdyspergowali 0,1% obj. MWCNTs (średnica 10–20 nm, długość 3–8 μm , stopień czystości 99% mas.) i zastosowali 0,25% mas. GA jako surfaktant. Stosowali mieszniny 1,2-etanodiolu i wody w różnych stosunkach objętościowych 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 i 50:50. Naukowcy wykazali również, że wzrost gęstości nanofluidów w porównaniu z medium bazowym, który wyniósł 0,7% dla nanofluidu na bazie 1,2-etanodiolu i wody w stosunku objętościowym 50:50, jest na tyle niewielki, że można uznać nanofluidy za odpowiednie medium do wszelkich zastosowań związanych z przenoszeniem ciepła (Sandhu i Gangacharyulu, 2017).

Rhamadi i Reiszadeh analizowali gęstość nanofluidów w zakresie temperatury 315,15–343,15 K stosując jako medium bazowe układ 1,2-etanodiolu i wody w stosunku objętościowym 50:50, w którym zdyspergowano MWCNTs (średnica 20–30 nm, długość 10–20 μm , stopień czystości 95% mas.) o zawartości 0,025%, 0,05%, 0,1%, 0,2% i 0,3% obj. Wykazali, że ze wzrostem zawartości MWCNTs gęstość nanofluidów maleje ([Rahmati i Reiszadeh, 2018](#)).

Podobną zależność zbadano dla nanofluidów zawierających 1,2-propanodiol i 1,3-propanodiol. W pracy Brzóska i in. zmierzono gęstość nanofluidów na bazie 1,2-propanodiolu i 1,3-propanodiolu w funkcji temperatury w zakresie 278,15–363,15 K i w funkcji zawartości MWCNTs (średnica 50–80 nm, długość 0,5–2 μm , stopień czystości >95% mas.). Dla nanofluidów na bazie 1,2-propanodiolu wykazano liniowy wzrost gęstości w stosunku do cieczy bazowej z przyrostem 0,4%, 0,8%, 1,1% i 1,5% odpowiednio dla układów zawierających 0,50%, 1,00%, 1,50%, 2,00% mas. MWCNTs w całym zakresie temperatury. Dla nanofluidów na bazie 1,3-propanodiolu wykazano liniowy wzrost gęstości w stosunku do cieczy bazowej z przyrostem 0,4%, 0,8%, 1,1% i 1,4% odpowiednio dla układów zawierających 0,50%, 1,00%, 1,50%, 2,00% mas. MWCNTs w całym zakresie temperatury ([Brzóska i in., 2021](#)).

Satti i in. zmierzili gęstość nanofluidów na bazie układu 1,2-propanodiolu i wody w stosunku objętościowym 60:40 oraz SWCNTs (średnica 1–2 nm, długość 5–30 μm , stopień czystości – b.d.) i MWCNTs (średnica 10–40 nm, długość 10 μm , stopień czystości – b.d.). Pomiary gęstości wykonywali w zakresie temperatury 273–363 K. Stężenie nanorurek węglowych wynosiło 0,3% mas. Wykazali, że eksperymentalne wartości gęstości charakteryzują się maksymalnym odchyleniem równym 2,9% od modelu Pak i Choi (równanie 2) ([Satti i in., 2016](#)).

Berrada i in. analizowali nanofluidy, w których układ bazowy stanowił komercyjnie dostępny układ 1,2-propanodiolu i wody w stosunku 40:60% mas. o nazwie Tycofor® LS, a stężenie MWCNTs (średnica ~9,2 nm, długość 1,5 μm , stopień czystości – b.d.) wynosiło 0,001% mas. i 0,1% mas. Berrada i in. wykazali, że gęstości nanofluidów zawierających 0,001% mas. MWCNTs są bardzo zbliżone do gęstości cieczy bazowej. Średni wzrost gęstości nanofluidów zawierających 0,1% mas. MWCNTs, w badanym zakresie temperatury 293,15–323,15 K, wynosił 0,08% w stosunku do cieczy bazowej ([Berrada i in., 2019](#)).

Wzrost gęstości nanofluidów ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych i temperatury zbadano także dla nanofluidów na bazie wody (Xing i in., 2015; Jabbari i in., 2019; Berrada i in., 2019), co pozwala wnioskować, że ta prawidłowość jest niezależna od rodzaju medium bazowego nanofluidu.

Odmienne od przedstawionych w powyższych pracach literaturowych obserwacje opublikowano w pracy Chaichan i in. Autorzy analizowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu i 1,2-propanodiolu z dodatkiem MWCNTs (średnica 8–30 nm, długość ≥ 20 μm , stopień czystości $\geq 95\%$ mas.). Zawartość MWCNTs wynosiła 0,1%, 0,5%, 0,75%, 1,0% mas, a jako stabilizatory zastosowano 0,5% mas. CTAB, SDS i SDBS. Autorzy nie wykonali pomiarów gęstości, ponieważ ocenili, że zmiany gęstości nanofluidów względem cieczy bazowej są zaniedbywalne (Chaichan i in., 2023).

2.1.2. Badania przewodnictwa cieplnego

Istnieje kilka metod na poprawę efektywności wymiany ciepła układu z otoczeniem. Do najpowszechniejszych zalicza się zwiększenie powierzchni wymiany ciepła, zwiększenie gradientu temperatury między układem a medium przenoszącym ciepło oraz poprawę przewodnictwa cieplnego medium. Zwiększenie powierzchni wymiany jest metodą coraz rzadziej stosowaną z uwagi na dążenie do miniaturyzacji oraz kompaktowości układów chłodzenia, zwłaszcza w obszarze mikroelektroniki czy elektromobilności. Zwiększenie gradientu temperatur jest ograniczone właściwościami mechanicznymi materiałów oraz może nieść ze sobą niekorzystne skutki w aspekcie ekonomicznym. Wzrost przewodnictwa cieplnego konwencjonalnych płynów chłodniczych stanowi obszar szeroko rozwijany i jest celem prac licznych zespołów naukowców (Leong i in., 2016).

Przewodnictwo cieplne jest jedną z najistotniejszych właściwości fizykochemicznych charakteryzujących ciecze przenoszące ciepło. Wielkość ta określa zdolność medium do przewodzenia lub przenoszenia energii w postaci ciepła, oznacza to, że w jednakowych warunkach, medium o wyższym przewodnictwie cieplnym, przetransportuje więcej ciepła w jednostce czasu. Energooszczędne układy grzewczo-chłodzące muszą charakteryzować się wysokimi wartościami przewodnictwa cieplnego, aby sprostać wymaganiom termicznym aplikacji. Obniżenie oporów cieplnych cieczy przenoszących ciepło pozwala na zmniejszenie objętości systemów wymiany ciepła, obniżenie kosztów ich eksploatacji oraz poprawia efektywność energetyczną (Yu i in., 2008). Nanofluidy, dzięki obecności zdyspergowanych nanostruktur, stanowią potencjalne ciecze przenoszące ciepło

o możliwych do zaprojektowania właściwościach, w tym zwiększonym przewodnictwie cieplnym w stosunku do cieczy bazowych, które nie zawierają nanocząstek. Jednym z największych wyzwań dotyczących otrzymywania nanofluidów, zwłaszcza przy stosowaniu nanorurek węglowych, jest utrzymanie właściwości termicznych nanocząstek węglowych w docelowych dyspersjach (Boncel i in., 2017a). Nanofluidy zawierające nanorurki węglowe charakteryzują się znacząco wyższymi wartościami przewodnictwa cieplnego od nanofluidów zawierających inne nanocząstki, co potwierdziły eksperymentalnie różne grupy badawcze (Xie i in., 2003; Liu i in., 2005).

Od początku prac dotyczących nanofluidów naukowcy starają się opisać mechanizm przewodzenia ciepła i opracować uniwersalny model jego przewidywania. Na poprawę przewodnictwa cieplnego nanofluidów wpływ mają różne czynniki takie jak rodzaj cieczy bazowej, rodzaj nanomateriału, jego kształt i wymiary, temperatura, rodzaj i ilość stabilizatora, stabilność dyspersji i mechanizm przewodzenia ciepła (Cardellini i in., 2016). Na przestrzeni lat opracowano wiele modeli teoretycznych uwzględniających wpływ różnych czynników i różne rodzaje mechanizmów przewodzenia ciepła przez nanofluidy. Modele można podzielić na *i*) klasyczne, oparte na teorii efektywnego ośrodka (EMT, ang. *Effective Medium Theory*), *ii*) uwzględniające warstwę w skali manometrycznej, *iii*) uwzględniające ruchy Browna, *iv*) uwzględniające aglomerację nanocząstek, *v*) oparte o inne mechanizmy (Lee i in., 2010).

Klasyczne modele takie jak model Maxwella (równanie 4) (Maxwell, 1873):

$$\lambda_{NF} = \frac{\lambda_p + 2\lambda_B + 2(\lambda_p - \lambda_B)\varphi_v}{\lambda_p + 2\lambda_B - 2(\lambda_p - \lambda_B)\varphi_v} \lambda_B, \quad (4)$$

λ_{NF} – przewodnictwo cieplne nanofluidu, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,
 λ_B – przewodnictwo cieplne cieczy bazowej, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,
 λ_p – przewodnictwo cieplne nanocząstek, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,
 φ_v – ułamek objętościowy nanorurek węglowych.

Hamiltona-Crose (Hamilton i Crosser, 1962) czy Bruggemana (Bruggeman, 1935) opierają się na teorii efektywnego ośrodka (EMT, ang. *Effective Medium Theory*), która pozwala na obliczenie wartości przewodnictwa cieplnego układu na podstawie znajomości jego struktury fazowej i przewodnictwa cieplnego poszczególnych składników. Modele te mają swoje ograniczenia, ponieważ uwzględniają jedynie wpływ frakcji masowej lub objętościowej nanocząstek na poprawę przewodnictwa cieplnego nanofluidów. W założeniu przewodzenie ciepła odbywa się na drodze dyfuzji, a cząstki są nieruchome. Klasyczne modele statyczne

mogą przewidywać przewodnictwo cieplne zawiesin cząstek o wielkości mikrometra lub większej, nie są w stanie przewidzieć w większości przewodnictwa cieplnego nanofluidów. Pomimo tego w literaturze można spotkać zastosowanie modeli klasycznych w pracach dotyczących nanofluidów. Modele klasyczne zasadniczo są równoważne, ponieważ przewidują zbliżone wartości przewodnictwa cieplnego dla nanofluidów w niskim stężeniu nanocząstek (Lee i in., 2010).

Modele uwzględniające warstwę w skali nanometrycznej zakładają, że na powierzchni nanocząstek występuje warstwa przypominająca fazę stałą, która tworzy mostki cieplne poprawiające przewodnictwo cieplne pomiędzy nanocząstkami a cieczą bazową. Model Yu i Choi (równanie 6) (Yu i Choi, 2003) będący rozszerzeniem modelu Maxwella zakłada, że warstwa na powierzchni nanocząstek o grubości δ jest bardziej uporządkowana niż ciecz bazowa w fazie objętościowej, dzięki czemu jej przewodnictwo cieplne λ_{warstwy} jest wyższe niż w fazie objętościowej λ_B . Warstwa wokół nanocząstki o promieniu r jest określona jako cząstka równoważna, a udział objętościowy cząstki jest tak mały, że cząstki równoważne nie nakładają się na siebie. Biorąc pod uwagę powyższe oraz założenia teorii EMT, przewodnictwo cieplne cząstki równoważnej λ_{PE} określono (równaniem 5), a efektywne przewodnictwo cieplne nanofluidu (równaniem 6):

$$\lambda_{\text{PE}} = \frac{\left[2\left(1 - \frac{\lambda_{\text{warstwy}}}{\lambda_p}\right) + \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 \left(1 + 2\frac{\lambda_{\text{warstwy}}}{\lambda_p}\right)\right] \frac{\lambda_{\text{warstwy}}}{\lambda_p}}{-\left(1 - \frac{\lambda_{\text{warstwy}}}{\lambda_p}\right) + \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 \left(1 + 2\frac{\lambda_{\text{warstwy}}}{\lambda_p}\right)} \lambda_p, \quad (5)$$

$$\lambda_{\text{NF}} = \frac{\lambda_{\text{PE}} + 2\lambda_B + 2(\lambda_{\text{PE}} - \lambda_B) \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 \varphi_v}{\lambda_{\text{PE}} + 2\lambda_B - (\lambda_{\text{PE}} - \lambda_B) \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 \varphi_v} \lambda_B. \quad (6)$$

Inne modele uwzględniające nanometryczną warstwę na powierzchni nanocząstek opracowali m.in. Yu i Choi (Yu i Choi, 2004), Xue i Xu (Xue i Xu, 2005), Xue (Xue, 2003), Xie i in. (Xie i in., 2005) i Leong i in. (Leong i in., 2006), a model zaproponowany przez Murshed i in. (Murshed i in., 2009) obejmuje model statyczny i dynamiczny oparty na mechanizmach efektywnej przewodności cieplnej nanofluidów oraz zakłada wpływ wielkości nanocząstek, nanowarstwy na ich powierzchni, ruchów Browna nanocząstek, składu chemicznego powierzchni nanocząstek oraz oddziaływań międzycząsteczkowych.

Modele uwzględniające ruchy Browna mogą zakładać występowanie nanokonwekcji. Jang i Choi (Jang i Choi, 2004) w swoim modelu wzięli pod uwagę transport energii w nanofluidach w wyniku: zderzeń cząstek cieczy bazowej ze sobą, dyfuzji cieplnej

nanocząstek w cieczy bazowej, ruchów Browna nanocząstek, powstałych w wyniku zderzeń cząsteczek płynu bazowego z nanocząstkami pod wpływem zmiany temperatury układu. Zaproponowany przez Autorów model efektywnego przewodnictwa cieplnego nanofluidów opisano (równaniem 7):

$$\lambda_{NF} = \lambda_B(1 - \varphi_v) + \beta \lambda_p \varphi_v + C_1 \frac{d_B}{d_p} \lambda_B Re_{d_p}^2 Pr \varphi_v, \quad (7)$$

gdzie β i C_1 to stałe, d_B to średnica cząstki cieczy bazowej, d_p to średnica nanocząstki, Re_{d_p} to liczba Reynoldsa definiowana jako iloczyn losowej prędkości ruchu nanocząstki i lepkości płynu bazowego przez objętość nanofluidu, a Pr to liczba Prandtla.

Inne modele uwzględniające ruchy Browna zaproponowali m.in. Kumar i in. (Kumar i in., 2004), Patel i in. (Patel i in., 2008), Prasher i in. (Prasher i in., 2005) i Yang i in. (Yang, 2008).

Modele zakładające agregację nanocząstek opracowali m.in. Wang i in. (Wang i in., 2003) oraz Xuan i in. (Xuan i in., 2003). Model efektywnego przewodnictwa cieplnego opracowany przez Xuan i in. uwzględnia ruchy Browna i proces agregacji nanocząstek. Autorzy założyli, że losowy ruch nanocząstek jest główną różnicą pomiędzy nanofluidami a cieczami konwencjonalnymi, a niektóre nanocząstki pomimo ruchów Browna mogą agregować w wyniku zderzeń z innymi nanocząstkami.

Pomimo, że opracowano wiele modeli teoretycznych do przewidywania przewodnictwa cieplnego nanofluidów, nadal nie udało się znaleźć modelu uniwersalnego, który przewidywałby z dużą dokładnością wartości uzyskane doświadczalnie dla szerokiej gamy nanofluidów. W najnowszych pracach autorzy wykorzystują możliwości sztucznej inteligencji i uczenia maszynowego do przewidywania właściwości fizykochemicznych w tym przewodnictwa cieplnego nanofluidów (Zhao i in., 2016; Bahiraei i in., 2019; Zhang i Xu, 2020; Guo, 2020), również zawierających MWCNTs (Yadav i in., 2020; Zou i in., 2021; Basu i in., 2024; Dong i in., 2024).

Najpowszechniej jako ciecz bazowa, w nanofluidach z nanorurkami węglowymi, stosowana jest woda oraz 1,2-etanodiol, zdecydowanie mniej prac naukowych opisuje w tej roli 1,2-propanodiol czy 1,3-propanodiol. Najbardziej aktualne prace dotyczą nanofluidów hybrydowych, tj. takich, w których obok nanorurek węglowych zastosowano również inne nanocząstki, np. nanocząstki metali lub tlenków metali. Z uwagi na odmienny charakter nanofluidów zawierających układy hybrydowe, nie były one analizowane w niniejszej pracy

doktorskiej. Analizując literaturę przedmiotu skupiono się na poliolowych układach bazowych, bądź na ich mieszaninach z wodą.

W pierwszej kolejności dokonano analizy wybranych prac dotyczących nanofluidów na bazie 1,2-etanodiolu i mieszaniny 1,2-etanodiolu z wodą w różnych proporcjach. Xie i in. otrzymali nanofluidy stosując jako medium bazowe 1,2-etanodiol, w którym zdyspergowano MWCNTs (średnica 15 nm, długość 30 μm , stopień czystości b.d.). MWCNTs poddali wcześniej funkcjonalizacji grupami karboksylowymi za pomocą kwasu azotowego (V) oraz mieszaniny kwasu azotowego (V) i kwasu siarkowego (VI). Otrzymali nanofluid (1,0% obj. MWCNTs) charakteryzujący się wyższym przewodnictwem cieplnym o 13% w stosunku do cieczy bazowej. Autorzy nie podali w jakiej temperaturze wykonywane były pomiary przewodnictwa cieplnego (Xie i in., 2003).

Liu i in. otrzymali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu z MWCNTs (średnica 20–50 nm, długość kilka μm , stopień czystości b.d.) wykorzystując metodę dwuetapową, bez dodatku stabilizatora. Przewodnictwo cieplne zmierzili wykorzystując technikę gorącego drutu. W temperaturze, określonej przez Autorów jako pokojowa, odnotowali wzrost przewodnictwa cieplnego w stosunku do cieczy bazowej o 1,6%, 3,6%, 7,6% i 12,4% odpowiednio dla nanofluidów o zawartości 0,2%, 0,4%, 0,5% i 1,0% obj. MWCNTs (Liu i in., 2005).

Chen i in. otrzymali nanofluidy zawierające 1,0% obj. MWCNTs (średnica 15 nm, długość 30 μm , stopień czystości b.d.) zdyspergowane w 1,2-etanodiolu, glicerynie i wodzie. Największym wzrostem przewodnictwa cieplnego wynoszącym 17,5% charakteryzowały się nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu. Do przygotowania nanofluidów nie zastosowali surfaktantów jako stabilizatorów. Dla poprawy stopnia zdyspergowania dokonali funkcjonalizacji nanorurek węglowych grupami hydroksylowymi z użyciem wodorotlenku potasu, a długość MWCNTs kontrolowali przez czas mielenia w młynach kulowych. Nanorurki węglowe przed i po mieleniu analizowali wykonując mikrografie TEM. Chen i in. wykazali, że przewodnictwo cieplne otrzymanych nanofluidów było niezależne od temperatury w zakresie 278,15–338,15 K (Chen i in., 2008).

Xie i Chen przygotowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu z dodatkiem 0,2%, 0,6% i 1,0% obj. MWCNTs (średnica 30 nm, długość 60 μm , stopień czystości b.d.). MWCNTs poddali funkcjonalizacji grupami karboksylowymi za pomocą mieszaniny kwasu azotowego (V) i kwasu siarkowego (VI), a przed przygotowaniem nanofluidów, dodatkowo poddali je mieleniu w młynie kulowym. Autorzy wykazali, że przewodnictwo cieplne nanofluidów zmienia się w zależności od czasu mielenia nanorurek węglowych. Największy wzrost

przewodnictwa cieplnego w temperaturze 338,15 K, wynoszący 27,5%, otrzymali dla nanofluidów zawierających 1,0% obj. MWCNTs, które były mielone przez 10 godzin. Na pośrednictwem mikroobrazowania TEM długość MWCNTs po 10 godzinach mielenia ocenili na 600 nm (Xie i Chen, 2009).

Meng i in. analizowali nanofluidy wykorzystując 1,2-etanodiol jako medium bazowe, w którym zdyspergowano MWCNTs, poddane funkcjonalizacji z użyciem kwasu azotowego (V). Autorzy nie podali dokładnych wymiarów wykorzystanych MWCNTs, wskazali jednak, że w wyniku traktowania kwasem azotowym (V), nanorurki węglowe uległy skróceniu. Dla otrzymanych metodą dwuetapową nanofluidów w temperaturze 298,15 K uzyskali wzrost przewodnictwa cieplnego względem cieczy bazowej o 3,3%, 8,6%, 11,4%, 18,4% i 23,4% dla nanofluidów zawierających odpowiednio 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0% i 4,0% mas. MWCNTs. Meng i in. wykazali, że przewodnictwo cieplne otrzymanych nanofluidów było zależne od temperatury i rosło z jej wzrostem w zakresie 288,15–328,15 K (Meng i in., 2012).

Singh i in. analizowali nanofluidy stosując 1,2-etanodiol jako medium bazowe, w którym dyspergowano funkcjonalizowane mieszaniną kwasu azotowego (V) i kwasu siarkowego (VI) MWCNTs (średnica 60–100 nm, długość 5–15 μm , stopień czystości $\geq 95\%$ mas.). Przygotowane nanofluidy zawierały 0,12%, 0,2%, 0,3%, 0,4% mas. MWCNTs. Największy wzrost przewodnictwa cieplnego, wynoszący 72% w stosunku do cieczy bazowej, otrzymali dla 0,4% mas. MWCNTs w temperaturze 306,15 K (Singh i in., 2012).

Tam i in. przygotowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu z dodatkiem funkcjonalizowanych MWCNTs (średnica 20 nm, długość 10 μm , stopień czystości b.d.), stabilizowanych za pomocą Tween 80. MWCNTs przed przygotowaniem nanofluidów poddali funkcjonalizacji mieszaniną kwasu siarkowego (VI) i kwasu azotowego (V) w stosunku 3:1 obj., ostatecznie otrzymując MWCNTs-OH co potwierdzono za pomocą spektroskopii Ramana. W zakresie temperatury 303,15–323,15 K zmierzili przewodnictwo cieplne nanofluidów zawierających 0,32%, 0,48% i 0,64% obj. MWCNTs, otrzymując 24% wzrost względem 1,2-etanodiolu dla nanofluidu zawierającego 0,64% obj. MWCNTs w temperaturze 323,15 K (Tam i in., 2018).

W pracy Brzóska i in. analizowano przewodnictwo cieplne nanofluidów w zakresie temperatury 298,15–308,15 K, jako układ bazowy stosowano 1,2-etanodiol, w którym dyspergowano MWCNTs (średnica 60–80 nm, nominalna długość 770 μm , stopień czystości 98% mas.), jako stabilizator zastosowano PVP40* (*przypis autorki pracy doktorskiej).

Analizowane nanofluidy zawierały 0,25%, 0,50%, 0,75% i 1,00% mas. MWCNTs. Uzyskano wzrost przewodnictwa cieplnego w stosunku do układu bazowego wynoszący 31,5% dla nanofluidu zawierającego 1,00% mas. MWCNTs w temperaturze 298,15 K, a zależność przewodnictwa cieplnego od stężenia nanorurek węglowych miała charakter liniowy ([Brzóska i in., 2020](#)).

Chaichan i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu z dodatkiem MWCNTs (średnica 8–30 nm, długość >20 μm , stopień czystości $\geq 95\%$ mas.), układy stabilizowano 0,5% obj. CTAB, SDBS i SDS. Otrzymali wzrost przewodnictwa cieplnego o 19% w stosunku do cieczy bazowej, niezależnie od użytego stabilizatora, Autorzy nie podali warunków pomiaru ([Chaichan i in., 2023](#)).

Kumaresan i Velraj analizowali nanofluidy przygotowane na bazie wody i 1,2-etanodiolu oraz MWCNTs (średnica 30–50 nm, długość 10–20 μm , stopień czystości 95% mas.). Układ bazowy stanowiła mieszanina 1,2-etanodiolu i wody 70:30% obj., jako surfaktant stosowano 0,1% obj. SDBS. Przygotowali nanofluidy o wzrastającym udziale MWCNTs 0,15%, 0,30%, 0,45% obj. Największy wzrost przewodnictwa cieplnego w stosunku do układu bazowego wynoszący 19,75%, otrzymali dla nanofluidu zawierającego 0,45% obj. MWCNTs w temperaturze 313,15 K. Dokonując porównania z modelami Maxwella, Hamiltona-Crossera, Xue i Hwanga otrzymali duże różnice pomiędzy danymi eksperymentalnymi a przewidywanymi z modeli. Przyczyną może być fakt, że modele nie biorą pod uwagę licznych aspektów takich jak rozmiar cząstek, ruchy Browna, czy inne mechanizmy, takie jak tworzenie się nanowarstw stabilizatorów na powierzchni nanorurek węglowych, czy ich skupisk pomiędzy nanocząstkami a płynem bazowym ([Kumaresan i Velraj, 2012](#)).

Teng i Yu przygotowali nanofluidy na bazie mieszaniny wody i 1,2-etanodiolu oraz MWCNTs (średnica 20–30 nm, długość 10–30 μm , stopień czystości >95% mas.). Nanofluidy przygotowywali w kilku etapach. W pierwszym etapie chitozan rozpuścili w wodzie (0,1–0,8% mas.), a następnie dodawali MWCNTs (0,1%, 0,2%, 0,4% mas.) i dyspergowali za pomocą ultradźwięków. W kolejnym kroku wodną dyspersję MWCNTs mieszały z 1,2-etanodiolem w proporcji 50:50% obj. Dla utworzonych dyspersji zmierzili przewodnictwo cieplne w zakresie temperatury 353,15–368,15 K. Otrzymali znaczący wzrost przewodnictwa cieplnego w stosunku do układu bazowego wynoszący 49,6% dla układu zawierającego 0,4% mas. MWCNTs w temperaturze 368,15 K ([Teng i Yu, 2013](#)).

Leong i in. otrzymali nanofluidy wykorzystując jako medium bazowe układ wody i 1,2-etanodiolu 60:40% (Autorzy nie podali informacji czy układ został przygotowany

masowo czy objętościowo) z i bez surfaktantów. W układzie bazowym dyspergowali 0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,3% i 0,5% mas. MWCNTs (średnica <30 nm, długość b.d., stopień czystości >95% mas.). Jako surfaktanty stosowali PVP, GA i CTAB w stężeniu 0,5% mas.. W układach bez surfaktantu zaobserwowali silną agregację nanocząstek bezpośrednio po sonikacji, a dodatek surfaktantu wpływał na poprawę stabilności i dyspergowalność MWCNTs. W przypadku układów z dodatkiem surfaktantów, przy zawartości 0,5% mas. MWCNTs, otrzymali wzrost przewodnictwa cieplnego w stosunku do medium bazowego w temperaturze 298,15 K o 25,7%, 18,4% i 16,0% dla układów zawierających jako stabilizator odpowiednio GA, PVP i CTAB (Leong i in., 2016).

Sandhu i Gangacharyulu analizowali nanofluidy na bazie mieszaniny wody z 1,2-etanodolem w różnych proporcjach (90:10%, 80:20%, 70:30%, 60:40%, 50:50% obj.) z dodatkiem 0,25% mas. GA jako stabilizatora. W układach bazowych dyspergowali 0,1% mas. MWCNTs (średnica 10–20 nm, długość 3–8 μm , stopień czystości 99% mas.). Przewodnictwo cieplne analizowali w funkcji temperatury w zakresie 303,15–343,15 K. Wzrost przewodnictwa cieplnego o 28% w stosunku do cieczy bazowej, zmierzony dla nanofluidu na bazie mieszaniny wody z 1,2-etanodolem (50:50% obj.), był stały w zakresie temperatury 303,15–323,15 K. Powyżej 323,15 K przewodnictwo cieplne otrzymanych układów malało, prawdopodobnie z uwagi na osłabienie sił międzycząsteczkowych pomiędzy MWCNTs a cieczą bazową. Druga obserwacja dotyczyła wzrostu przewodnictwa cieplnego ze wzrostem zawartości 1,2-etanodiolu w układach bazowych. Przyczynę Autorzy powiązali ze wzrostem stabilności układów zawierających większy udział 1,2-etanodiolu (Sandhu i Gangacharyulu, 2017).

Układy na bazie 1,2-etanodiolu i mieszaniny 1,2-etanodiolu z wodą analizowane w trakcie przeglądu literatury charakteryzowały się dużą różnorodnością składów i temperaturą pomiaru, co utrudnia porównanie opublikowanych wyników. W celu porównania danych literaturowych, zawartość nanorurek węglowych przeliczono na % mas., zakładając gęstość nanorurek węglowych na poziomie 2100 kg/m^3 , a wpływ dodatku stabilizatorów na gęstość nanofluidów pominięto. W przypadku 1,2-etanodiolu jako cieczy bazowej, najmniejsza poprawa przewodnictwa cieplnego nanofluidu z 1,0% obj. (~1,9% mas.) MWCNTs wyniosła 12,4% w temperaturze 298,15 K (Liu i in., 2005). Wysoki wzrost przewodnictwa cieplnego, wynoszący 31,5% w temperaturze 298,15 K, otrzymano dla układu zawierającego 1,00% mas. MWCNTs, stabilizowanego PVP40* (*przypis autorki pracy doktorskiej) (Brzóska i in., 2020). Natomiast w przypadku układów zawierających funkcjonalizowane nanorurki węglowe, najmniejsze polepszenie przewodnictwa cieplnego

nanofluidu z 1,0% obj. (~1,9% mas.) MWCNTs wyniosło 17,5% w temperaturze 298,15 K (Chen i in., 2008). Największe polepszenie przewodnictwa cieplnego wynoszące 72% w temperaturze 306,15 K, charakteryzowało układ z 0,4% mas. funkcjonalizowanych MWCNTs (Singh i in., 2012). Jest to najlepszy wynik jaki napotkano w literaturze dotyczącej nie tylko nanofluidów w skład których wchodzi 1,2-etanodiol, ale również inne poliole.

We wszystkich analizowanych układach na bazie mieszaniny 1,2-etanodiolu i wody, MWCNTs stabilizowane były poprzez dodatek stabilizatorów. Największy wzrost przewodnictwa cieplnego w temperaturze 368,15 K, wynoszący 49,6% otrzymano dla układu zawierającego mieszaninę 50:50% obj. 1,2-etanodiolu i wody oraz 0,4% mas. MWCNTs, które stabilizowano chitozaniem (Teng i Yu, 2013). W temperaturze 298,15 K największy wzrost przewodnictwa cieplnego, wynoszący 28%, otrzymano dla układu bazowego stanowiącego mieszaninę 50:50% obj. 1,2-etanodiolu i wody, zawierającego 0,1% mas. MWCNTs stabilizowanych GA (Sandhu i Gangacharyulu, 2017). Zaobserwowano również, że wzrost przewodnictwa cieplnego dla tych samych układów bazowych i jednakowej zawartości MWCNTs, był różny w zależności od rodzaju stabilizatora i wynosił 25,7%, 18,4% i 16,0% odpowiednio dla układów stabilizowanych GA, PVP i CTAB (Leong i in., 2016). Podsumowanie przeglądu literatury dla nanofluidów na bazie 1,2-etanodiolu oraz mieszaniny 1,2-etanodiolu i wody z dodatkiem MWCNTs zamieszczono w [Tablicy nr 4](#).

Tablica nr 4 Zastawienie wybranych danych literaturowych porównujące nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu oraz mieszaniny 1,2-etanodiolu i wody z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych

Układ bazowy	Wymiary MWCNTs (średnica, długość)	Zawartość MWCNTs	Stabilizator/ funkcjonalizacja	$\Delta\lambda$ (%)	T (K)	Lit.
1,2-etanodiol	MWCNTs (60-100 nm, 5-15 μ m)	0,4% mas.	funkcjonalizacja-COOH	72	306,15	¹
1,2-etanodiol	MWCNTs (60-80 nm, 770 μ m)	1,0% mas.	PVP40*	31,5	298,15	²
1,2-etanodiol	MWCNTs (30 nm, 60 μ m)	1,0% obj. ~1,9% mas.	funkcjonalizacja-COOH	27,5	338,15	³
1,2-etanodiol	MWCNTs (20 nm, 10 μ m)	0,64% obj. ~1,2% mas.	Tween 80 funkcjonalizacja-OH	24	323,15	⁴
1,2-etanodiol	MWCNTs (b.d., b.d.)	4,0% mas.	funkcjonalizacja-COOH	23,4	298,15	⁵
1,2-etanodiol	MWCNTs (8-30 nm, >20 μ m)	1,0% mas.	CTAB, SDBS, SDS	19	b.d.	⁶
1,2-etanodiol	MWCNTs (15 nm, 30 μ m)	1,0% obj. ~1,9% mas.	funkcjonalizacja-OH	17,5	298,15	⁷
1,2-etanodiol	MWCNTs (15 nm, 30 μ m)	1,0% obj. ~1,9% mas.	funkcjonalizacja-COOH	12,7	b.d.	⁸
1,2-etanodiol	MWCNTs (20-50 nm, kilka μ m)	1,0% obj. ~1,9% mas.	-	12,4	298,15	⁹
1,2-etanodiol-woda (50:50 obj.)	MWCNTs (20-30 nm, 10-30 μ m)	0,4% mas.	Chitozan	49,6	368,15	¹⁰
1,2-etanodiol-woda (50:50 obj.)	MWCNTs (10-20 nm, 3-8 μ m)	0,1% mas.	GA	28,0	298,15	¹¹
1,2-etanodiol-woda (40:60%)	MWCNTs (<30 nm, b.d.)	0,5% mas.	GA	25,7	298,15	¹²
1,2-etanodiol-woda (30:70% obj.)	MWCNTs (30-50 nm, 10-20 μ m)	0,45% obj. ~0,9% mas.	SDBS	19,75	313,15	¹³
1,2-etanodiol-woda (40:60%)	MWCNTs (<30 nm, b.d.)	0,5% mas.	PVP	18,4	298,15	¹²
1,2-etanodiol-woda (40:60%)	MWCNTs (<30 nm, b.d.)	0,5% mas.	CTAB	16,0	298,15	¹²

¹(Singh i in., 2012), ²(Brzóska i in., 2020), ³(Xie i Chen, 2009), ⁴(Tam i in., 2018),
⁵(Meng i in., 2012), ⁶(Chaichan i in., 2023), ⁷(Chen i in., 2008), ⁸(Xie i in., 2003),
⁹(Liu i in., 2005), ¹⁰(Teng i Yu, 2013), ¹¹(Sandhu i Gangacharyulu, 2017),
¹²(Leong i in., 2016), ¹³(Kumaresan i Velraj, 2012), * przypis autorki pracy doktorskiej

Mary i in. otrzymali nanofluidy stosując 1,2-propanodiol jako medium bazowe, w którym dyspergowali funkcjonalizowane za pomocą kwasu azotowego (V) MWCNTs–COOH (średnica 50 nm, długość 5–15 μm , stopień czystości b.d.). Przygotowali nanofluidy o wzrastającym udziale MWCNTs (0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5% obj.) wykorzystując homogenizację ultradźwiękową. Przewodnictwo cieplne nanofluidów było liniowo zależne od stężenia MWCNTs. Największy wzrost przewodnictwa cieplnego, w stosunku do cieczy bazowej wynoszący 10,2%, otrzymali dla nanofluidu zawierającego 0,5% obj. MWCNTs w temperaturze 300,15 K. Przewodnictwo cieplne analizowanych nanofluidów było niezależne od temperatury w zakresie 283,15–333,15 K. Według naukowców wpływ ruchów Browna na przewodnictwo cieplne analizowanych nanofluidów był znikomy, z uwagi na wysoką lepkość 1,2-propanodiolu. Autorzy zaobserwowali, że czas sonikacji wpływał na wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów względem cieczy bazowej, jednakże sonikacja powyżej 28 godzin, powodowała spadek przewodnictwa cieplnego nanofluidów ([Mary i in., 2013](#)).

Boncel i in. analizowali nanofluidy, w których fazę zdyspergowaną stanowiły ultra długie MWCNTs (średnica 60 nm, długość ok. 2 μm , stopień czystości b.d.), a fazę dyspergującą 1,2-propanodiol. Dla układu zawierającego 1% mas. MWCNTs uzyskali przewodnictwo cieplne wyższe o 39% w stosunku do 1,2-propanodiolu w temperaturze 298,15 K. Przewodnictwo cieplne nanofluidów rosło liniowo ze wzrostem zawartości MWCNTs w zakresie 0–1% mas., a dla zawartości 0,5% mas. MWCNTs w temperaturze 298,15K wyniosło średnio $0,28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Przewodnictwo cieplne nanofluidów było niezależne od temperatury w zakresie 278,15–338,15 K. W pracy Autorzy wykazali, że wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowią MWCNTs, był tym większy, im dłuższe były nanorurki węglowe ([Boncel i in., 2017a](#)).

W pracy Brzóska i in. analizowano nanofluidy, w których układ bazowy stanowił 1,2-propanodiol i 1,3-propanodiol. W układach bazowych dyspergowano w MWCNTs (średnica 50–80 nm, długość 0,5–2,0 μm , stopień czystości >95% mas.), jako stabilizator zastosowano PVP40* (*przypis autorki pracy doktorskiej). Analizowane nanofluidy zawierały 0,50%, 1,00%, 1,50% i 2,00% mas. MWCNTs, a zależność przewodnictwa cieplnego od stężenia nanorurek węglowych miała charakter liniowy. Największy wzrost przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K, w stosunku do medium bazowego, uzyskano dla nanofluidu zawierającego 2,00% mas. MWCNTs w 1,2-propanodiolu i 1,3-propanodiolu, wynoszący odpowiednio 22% i 20% ([Brzóska i in., 2021](#)).

W pracy Wang i in. analizowano nanofluidy na bazie 1,2-propanodiolu i 0,05–0,1% mas. MWCNTs (średnica 10–20 nm, długość 10–30 μm , stopień czystości >99,9% mas.). Jako surfaktant stosowano CTAB i PVP. Nanofluidy stabilizowane CTAB wykazywały niestabilność i nie przedstawiono pomiarów przewodnictwa cieplnego dla tych układów. W temperaturze 293,15 K otrzymano wzrost przewodnictwa cieplnego w stosunku do cieczy bazowej dla nanofluidu zawierającego 0,1% mas. MWCNTs stabilizowanego PVP, wzrost wynosił ok. 6%. Dodatkowo zmierzono przewodnictwo cieplne układu zawierającego 0,1% mas. MWCNTs bez dodatku stabilizatora, otrzymując wzrost o 5%. Dodatek stabilizatora PVP poprawiał stabilność i przewodnictwo cieplne nanofluidów (Wang i in., 2023).

Chaichan i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-propanodiolu z dodatkiem MWCNTs (średnica 8–30 nm, długość >20 μm , stopień czystości $\geq 95\%$ mas.), układy stabilizowali 0,5% obj. CTAB, SDBS i SDS. Otrzymali wzrost przewodnictwa cieplnego o 24% w stosunku do cieczy bazowej, niezależnie od użytego stabilizatora, Autorzy nie podali warunków pomiaru (Chaichan i in., 2023).

Tan i in. poddali analizie nanofluidy przygotowane na bazie układu wody i 1,2-propanodiolu w stosunku objętościowym 50:50, w którym zdyspergowano MWCNTs (średnica <8 nm, długość 10–30 μm , stopień czystości b.d.), układ stabilizowano oleinianem sodu stosując stosunek masowy surfaktantu do nanorurek wynoszący 1:0,3. Otrzymali nanofluidy zawierające 0,025%, 0,05%, 0,1% i 0,2% obj. MWCNTs. Największy wzrost przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K, w stosunku do cieczy bazowej, wynoszący 41%, uzyskali dla nanofluidu zawierającego 0,2% obj. MWCNTs. Przewodnictwo cieplne nanofluidów rosło ze wzrostem temperatury w zakresie 293,15–323,15 K, wzrost przewodnictwa cieplnego wyniósł 6,7%, 4,2%, 5,0% i 5,8% odpowiednio dla nanofluidów zawierających 0,025%, 0,05%, 0,1% i 0,2% obj. MWCNTs. (Tan i in., 2018).

Chen i in. otrzymali nanofluid zawierający MWCNTs (średnica 15 nm, długość 30 μm , stopień czystości b.d.) zdyspergowany w 1,2,3-propanotriolu. Wzrost przewodnictwa cieplnego dla nanofluidu zawierającego 1% obj. MWCNTs wyniósł 16%, a przewodnictwo cieplne badanych układów było niezależne od temperatury. Do przygotowania nanofluidu nie użyto stabilizatorów, a MWCNTs poddano funkcjonalizacji z użyciem wodorotlenku potasu. MWCNTs przed przygotowaniem nanofluidów poddano mieleniu w młynie kulowym (Chen i in., 2008).

Nanofluidy na bazie polioli innych niż 1,2-etanodiol są zdecydowanie rzadziej spotykane w literaturze. Analizowane w trakcie przeglądu literatury układy charakteryzowały się dużą różnorodnością składów, co utrudnia porównanie opublikowanych wyników. Ponownie w celu porównania danych literaturowych, zawartość nanorurek węglowych przeliczono na % mas., zakładając gęstość nanorurek węglowych na poziomie 2100 kg/m^3 , a wpływ stabilizatorów na gęstość pominięto. Największy wzrost przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K wynoszący 41%, otrzymano dla nanofluidu, w którym układ bazowy stanowiła mieszanina wody i 1,2-propanodiolu (50:50% obj.), a zawartość MWCNTs wynosiła 0,2% obj. (~0,4% mas.), układ stabilizowano oleinianem sodu (Tan i in., 2018). Porównywalnie wysoki wzrost przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K wynoszący 39%, otrzymano dla nanofluidu na bazie 1,2-propanodiolu z dodatkiem 1,0% mas. ultra długich MWCNTs (Boncel i in., 2017a). Dla układów zawierających 1,0% mas. MWCNTs stabilizowanych CTAB, SDBS i SDS otrzymano wzrost przewodnictwa cieplnego wynoszący 24%, niezależnie od rodzaju stabilizatora (Chaichan i in., 2023). Dla układów zawierających 1,0% mas. MWCNTs stabilizowanych PVP40* (*przypis autorki pracy doktorskiej) otrzymano 22% i 20% wzrost przewodnictwa cieplnego w stosunku do cieczy bazowej odpowiednio dla nanofluidów na bazie 1,2-propanodiolu i 1,3-propanodiolu w temperaturze 298,15 K (Brzóska i in., 2021). Dla układów zawierających funkcjonalizowane MWCNTs otrzymano 10% i 16% wzrost przewodnictwa cieplnego odpowiednio dla układu na bazie 1,2-propanodiolu zawierającego 0,5% obj. (~1,0% mas.) MWCNTs–COOH w temperaturze 300,15 K (Mary i in., 2013) i 1,2,3-propanotriolu zawierającego 1,0% obj. (~1,7% mas.) MWCNTs–OH w temperaturze 298,15 K (Chen i in., 2008). Dla układu zawierającego 0,1% mas. MWCNTs zdyspergowanych w 1,2-propanodiolu otrzymano wzrost przewodnictwa cieplnego o 6% w temperaturze 293,15 K (Wang i in., 2023). Powyższy przegląd literatury pozwala wnioskować, że na przewodnictwo cieplne nanofluidów na bazie 1,2-propanodiolu, 1,3-propanodiolu i 1,2,3-propanotriolu oraz mieszaniny 1,2-propanodiolu z wodą istotny wpływ ma długość nanorurek węglowych, rodzaj cieczy bazowej oraz metoda stabilizacji. Podsumowanie przeglądu literatury dla nanofluidów na bazie 1,2-propanodiolu, 1,3-propanodiolu i 1,2,3-propanotriolu oraz mieszaniny 1,2-propanodiolu z wodą z dodatkiem MWCNTs zamieszczono w Tablicy nr 5.

Tablica nr 5 Zastawienie danych literaturowych porównujące nanofluidy na bazie 1,2-propanodiolu, 1,3-propanodiolu i 1,2,3-propanotriolu oraz mieszaniny 1,2-propanodiolu i wody z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych

Układ bazowy	Wymiary MWCNTs (średnica, długość)	Zawartość MWCNTs	Stabilizator/ funkcjonalizacja	$\Delta\lambda$ (%)	T (K)	Lit.
1,2-propanodiol- woda (50:50% obj.)	MWCNTs (8 nm, 10-30 μm)	0,2% obj. ~0,4% mas.	oleinian sodu	41	298,15	¹
1,2-propanodiol	MWCNTs (60 nm, 2 μm)	1,0% mas.	-	39	298,15	²
1,2-propanodiol	MWCNTs (8-30 nm, >20 μm)	1,0% mas.	CTAB, SDBS, SDS	24	b.d.	³
1,2-propanodiol	MWCNTs (50-80 nm, 0,5-2 μm)	2,0% mas.	PVP40*	22	298,15	⁴
1,2-propanodiol	MWCNTs (50 nm, 5-15 μm)	0,5% obj. ~1,0% mas.	funkcjonalizacja -COOH	10,2	300,15	⁵
1,2-propanodiol	MWCNTs (10-20 nm, 10-30 μm)	0,1% mas.	PVP	6	293,15	⁶
1,3-propanodiol	MWCNTs (50-80 nm, 0,5-2 μm)	2,0% mas.	PVP40*	20	298,15	⁴
1,2,3-propanotriol	MWCNTs (15 nm, 30 μm)	1% obj. ~1,7% mas.	funkcjonalizacja -OH	16	298,15	⁷

¹(Tan i in., 2018), ²(Boncel i in., 2017a), ³(Chaichan i in., 2023), ⁴(Brzóska i in., 2021), ⁵(Mary i in., 2013), ⁶(Wang i in., 2023), ⁷(Chen i in., 2008), * przypis autorki pracy doktorskiej

Powyższy przegląd literatury przedmiotu ukazuje, że wartości przewodnictwa cieplnego nanofluidów zawierających MWCNTs znacząco różnią się od siebie i nie pozostają stałe nawet dla jednakowych cieczy bazowych czy zawartości nanorurek węglowych. Przewodzenie ciepła przez MWCNTs jest lepsze niż przez poliole, ponieważ wewnętrzne przewodnictwo cieplne MWCNTs jest znacznie wyższe (Meng i in., 2012). MWCNTs rozproszone w poliolach budują sieć przewodzącą ciepło, poprawiając w ten sposób przewodnictwo cieplne układu. Łącząc te dwa aspekty, można wyciągnąć wniosek, że przewodnictwo cieplne nanofluidów zawierających MWCNTs zdyspergowane w poliolach będzie wzrastać wraz ze wzrostem udziału masowego MWCNT i maleć z temperaturą, co potwierdzają dane literaturowe. Należy jednak zauważyć, że wartości przewodnictwa cieplnego nanofluidów w literaturze są bardzo niespójne. Powodem jest silna zależność przewodnictwa cieplnego nanofluidów od wielu czynników takich jak morfologia nanorurek węglowych, ich wymiary oraz stopień aglomeracji (Kim i Peterson, 2007; Meng i in., 2012),

a także stopień czystości materiału, sposób przygotowania nanofluidu, metoda stabilizacji czy liczba defektów powierzchniowych.

2.1.3. Badania izobarycznej pojemności cieplnej

Izobaryczna pojemność cieplna stanowi pochodną entalpii względem temperatury przy stałym ciśnieniu. Właściwa izobaryczna pojemność cieplna opisuje ilość ciepła potrzebnego do zmiany temperatury 1 kg substancji o jednostkę w warunkach stałego ciśnienia. Jest to wielkość istotna dla wielu dziedzin nauki z pogranicza chemii, fizyki czy inżynierii materiałowej i opisuje zdolność do magazynowania energii przez materiał. Z uwagi na możliwość zastosowania nanofluidów jako nowych układów przenoszących ciepło, istotnym jest zmierzenie ich izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury. Znajomość izobarycznej pojemności cieplnej pozwala na obliczenie użytecznych wielkości, takich jak dyfuzyjność cieplna, objętościowa izobaryczna pojemność cieplna czy liczba Prandtla. Znajomość izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidu pozwala na projektowanie systemów wymiany ciepła, które zwiększają oszczędność energii i ograniczają straty ciepła. W wielu pracach dotyczących nanofluidów podane są dane eksperymentalne dotyczące przewodnictwa cieplnego nanofluidów, jednakże znacząco mniej prac prezentuje charakterystykę izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów, w których zdyspergowano nanorurki węglowe.

Na przestrzeni lat duże nadzieje na zwiększenie izobarycznej pojemności cieplnej cieczy przewodzących ciepło wiązano z nanofluidami. Wzrost izobarycznej pojemności cieplnej umożliwiłby nie tylko ograniczenie kosztów procesu grzania i chłodzenia, ale również umożliwiłby uzyskanie parytetu cenowego zielonej energii z energią ze źródeł kopalnych (Starace i in., 2011).

Lee i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu i MWCNTs (średnica 10–20 nm, długości b.d., stopień czystości >95% mas.) bez dodatku surfaktantów. Zawartość MWCNTs w nanofluidach wynosiła 0,5%, 1,0% i 2,0% mas. Autorzy zmierzili izobaryczną pojemność cieplną cieczy bazowej i nanofluidów w funkcji temperatury w zakresie 293,15–443,15 K, która charakteryzowała się liniowym przebiegiem. Izobaryczna pojemność cieplna nanofluidów w stosunku do cieczy bazowej zmalała o 0,3% i 1% odpowiednio dla nanofluidów zawierających 1,0% mas. i 2,0% mas. MWCNTs (Lee i in., 2019). Naukowcy porównali otrzymane wyniki z dostępnymi modelami, wywodzącymi się z termodynamiki roztworów, przewidującymi wartości izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów opisanych (równaniem 8) (Pak i Cho, 1998) i (równaniem 9) (Xuan i Roetzel, 2000)

i otrzymali dobrą zgodność danych eksperymentalnych z modelem opisanym (równaniem 9). Analogiczne modele do obliczenia izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów wykorzystano również w pracach Liu i Zhu (Liu i Zhu, 2011), Hung i in. (Hung i in., 2012), Teng i Yu (Teng i Yu, 2013) oraz Shahrul i in. (Shahrul i in., 2014). Model opisany (równaniem 8) uwzględnia ułamek objętościowy i izobaryczną pojemność cieplną nanocząstek w płynie bazowym, a model opisany (równaniem 9) uwzględnia równowagę termiczną między nanocząstkami a cieczą bazową (Lee i in., 2019):

$$C_{p,NF} = (1 - \varphi_v)C_{p,B} + \varphi_v C_{p,CNT}, \quad (8)$$

$$\rho_{NF} C_{p,NF} = \frac{C_{p,NF}}{V} = (1 - \varphi_v)\rho_B C_{p,B} + \varphi_v \rho_{CNT} C_{p,CNT}, \quad (9)$$

ρ_{NF} – gęstość nanofluidu, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,

$C_{p,NF}$ – właściwa izobaryczna pojemność cieplna nanofluidu, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

$\frac{C_{p,NF}}{V}$ – objętościowa izobaryczna pojemność cieplna, $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$,

φ_v – ułamek objętościowy nanorurek węglowych,

ρ_B – gęstość cieczy bazowej, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,

$C_{p,B}$ – właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

ρ_{CNT} – gęstość nanorurek węglowych, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,

$C_{p,CNT}$ – właściwa izobaryczna pojemność cieplna nanorurek węglowych, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Jako wartość gęstości MWCNTs przyjęto wartość podaną przez producenta wynoszącą $2100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a wartość przewodnictwa cieplnego MWCNTs, wynoszącą $750 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, zaczerpnięto z pracy opublikowanej przez Pradhan i in. (Pradhan i in., 2009).

Wykorzystując (równanie 8) i (równanie 9) otrzymujemy (równanie 10) w postaci:

$$C_{p,NF} = (1 - \varphi_m)C_{p,B} + \varphi_m \rho_{CNT} C_{p,CNT}, \quad (10)$$

φ_m – ułamek masowy nanorurek węglowych (Żyła i in., 2018).

Teng i Yu analizowali nanofluidy otrzymane poprzez zdyspergowanie (0,1%, 0,2%, 0,4% mas. MWCNTs (średnica 20–30 nm, długość 10–30 μm , stopień czystości >95% mas.) w wodzie z użyciem chitozanu jako dyspergatora (0,4% mas.), a następnie otrzymaną dyspersję wodną mieszały z 1,2-etanodiolem w stosunku 1:1 obj. Autorzy zmierzili izobaryczną pojemność cieplną w zakresie temperatury 353,15–368,15 K. Zaobserwowali wzrost izobarycznej pojemności cieplnej po dodaniu do cieczy bazowej dyspergatora, natomiast dodatek nanorurek węglowych spowodował jej obniżenie. Spadek izobarycznej pojemności cieplnej był tym większy im większy był udział MWCNTs w nanofluidzie. Autorzy upatrywali przyczynę wyżej wymienionych zmian w wysokiej izobarycznej

pojemności cieplnej chitozanu oraz niskiej izobarycznej pojemności cieplnej nanorurek węglowych. Zgodnie z (równaniem 8) dodatek materiału o niskiej izobarycznej pojemności cieplnej wpływa na obniżenie izobarycznej pojemności cieplnej układu. W analizowanym przedziale temperatury zmiana izobarycznej pojemności cieplnej w stosunku do cieczy bazowej wynosiła 3,2–3,5% dla nanofluidu zawierającego 0,1% mas. MWCNTs, 0,5–0,8% dla nanofluidu zawierającego 0,2% mas. MWCNTs oraz -2,7– -3,9% dla nanofluidu zawierającego 0,4% mas. MWCNTs (Teng i Yu, 2013).

Kumeresan i Velraj analizowali nanofluidy na bazie mieszaniny 70% obj. wody dejonizowanej i 30% obj. 1,2-etanodiolu stosując jako surfaktant 0,1% obj. SDBS. W układzie bazowym z surfaktantem dyspergowali MWCNTs za pomocą ultradźwięków (średnica 30–50 nm, długość 10–20 μm , stopień czystości 95% mas.) otrzymując nanofluidy o wzrastającym udziale MWCNTs (0,15%, 0,3%, 0,45% obj.). Przed przygotowaniem nanofluidów, nanorurki węglowe poddawali mieleniu w młynach kulowych przez 60 minut. Autorzy zmierzili izobaryczną pojemność cieplną w zakresie temperatury 273,15–323,15 K. Otrzymali wzrost izobarycznej pojemności cieplnej w stosunku do cieczy bazowej dla wszystkich nanofluidów, przy czym największy wzrost wynoszący 9% otrzymali dla nanofluidu o najniższej zawartości MWCNTs (0,15% obj.), a najniższy wzrost wynoszący 3% dla nanofluidu o najwyższej zawartości MWCNTs (0,45% obj.) w temperaturze 298,15 K. W zakresie temperatury 273,15–303,15 K izobaryczna pojemność cieplna wszystkich otrzymanych nanofluidów rosła z temperaturą, natomiast powyżej temperatury 303,15 K nie obserwowano istotnego wzrostu izobarycznej pojemności cieplnej. Jako prawdopodobną przyczynę wzrostu izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów w stosunku do cieczy bazowej Autorzy podali dużą powierzchnię MWCNTs na jednostkę objętości, co gwarantuje wysoką energię powierzchniową. Jednakże, wg naukowców, dalszy wzrost stężenia MWCNTs w nanofluidzie powoduje, że warstwy cieczy bazowej na powierzchni nanorurek węglowych przyjmują charakter quasi-stały co objawia się wzrostem przewodnictwa cieplnego i gęstości. Powoduje to mniejsze zapotrzebowanie na energię dla tego samego przyrostu temperatury, a co za tym idzie, zmniejsza wartość izobarycznej pojemności cieplnej. Otrzymane eksperymentalnie wyniki porównano również z modelem teoretycznym Pak i Cho (równanie 2), stwierdzając zdecydowanie wyższe wartości izobarycznej pojemności cieplnej zmierzone eksperymentalnie niż przewidywane przez model (Kumaresan i Velraj, 2012).

W wyniku przeglądu literaturowego przedmiotu można stwierdzić, że w przypadku większości nanofluidów izobaryczna pojemność cieplna maleje we wzroście zawartości

MWCNTs w układzie, niezależnie od typu cieczy bazowej (Shahrul i in., 2014). Jednakże występowanie pewnych preferowanych mechanizmów transportu termicznego, wywołanych obecnością nanorurek węglowych w nanofluidach, na które mają wpływ rozmiar czy powierzchnia właściwa nanorurek węglowych, ma kluczowe znaczenie dla analizowanych wartości i jest podstawą rozbieżności niektórych danych eksperymentalnych z modelami teoretycznymi (Kumaresan i Velraj, 2012).

2.1.4. Badania lepkości dynamicznej

Lepkość dynamiczna cieczy przenoszących ciepło stanowi właściwość istotną zarówno dla dynamiki przepływu płynów jak i przenoszenia ciepła. Lepkość parametryzuje wewnętrzne opory przepływu i wpływa na energochłonność procesu pompowania, a także bezpośrednio odpowiada za spadek ciśnienia w przepływie laminarnym oraz konwekcyjny transfer ciepła. Dodatek nanocząstek do cieczy bazowych może wpłynąć na wzrost lepkości nanofluidu. W rzeczywistości znaczny wzrost lepkości prowadzi do istotnego spadku ciśnienia i wzrostu wymaganej mocy pompowania w układzie wymieniającym ciepło, co może zmniejszyć zalety nanofluidów w niektórych zastosowaniach przemysłowych (Teng i Yu, 2013; Halelfadl i in., 2014; Vallejo i in., 2019).

W przypadku nanofluidów lepkość dynamiczna powinna być szczególnie analizowana z uwagi na wieloskładnikowość dyspersji. Wpływ na lepkość nanofluidów ma lepkość cieczy bazowej oraz zdyspergowana faza stała w formie nanocząstek, ale nie mniej istotny wpływ może mieć stabilizator, np. w postaci surfaktantu. Wiele grup badawczych dowiodło, że na lepkość nanofluidów wpływa rodzaj nanocząstek, ich udział procentowy, temperatura pomiaru, a także rozmiar i kształt nanocząstek (Mishra i in., 2014). Nie bez znaczenia pozostaje również charakterystyka płynięcia oraz stabilność nanofluidów, a także metoda przygotowania, w szczególności czas sonikacji i ilość energii dostarczona do próbki. Pod wpływem sonikacji lepkość dynamiczna nanofluidów zawierających nanorurki węglowe początkowo rośnie, z uwagi na ich dyspergowanie i zwiększanie powierzchni względem aglomeratów. Jednakże długotrwała sonikacja wpływa na uszkodzenie nanorurek węglowych, ich skracanie, zniekształcanie i w konsekwencji spadek lepkości nanofluidów (Ruan i Jacobi, 2012; Sadri i in., 2014).

W trakcie przeglądu literaturowego przedmiotu napotkać można wiele prac dotyczących pomiarów lepkości nanofluidów. We wszystkich analizowanych pracach wykazano, że lepkość nanofluidów rośnie ze wzrostem stężenia nanocząstek oraz maleje ze wzrostem temperatury pomiaru. Z uwagi na stosowane różne metody pomiaru oraz różne siły

ściągające, nie porównywano otrzymanych eksperymentalnie wartości lepkości, a jedynie porównywano charakter i przebieg zmian lepkości dynamicznej w funkcji stężenia nanorurek węglowych oraz temperatury.

Chen i in. badali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu oraz MWCNTs (średnica 30–50 nm, długość ok. 20 μm , stopień czystości 95% mas.), które uprzednio poddali procesowi mielenia w młynie kulowym, a następnie funkcjonalizowali z użyciem mieszaniny stężonego kwasu azotowego (V) i kwasu siarkowego (VI). Nanofluidy przygotowane zostały bez dodatku stabilizatora. Stabilność dyspersji uzyskana została dzięki procesowi mielenia i funkcjonalizacji MWCNTs. Lepkość dynamiczna otrzymanych nanofluidów rosła ze wzrostem stężenia MWCNTs (0,1%, 0,5%, 1,0% obj.) i malała ze wzrostem temperatury w zakresie 283,15–338,15 K. Dodatkowo wzrost lepkości nanofluidów na bazie 1,2-etanodiolu w stosunku do cieczy bazowej był mniejszy przy wyższych temperaturach, a powyżej temperatury 328,15 K wartość lepkości nanofluidów była zbliżona do lepkości cieczy bazowej, co stanowi zaletę w przypadku wykorzystania nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło (Chen i in., 2011).

Singh i in. badali nanofluidy, do przygotowania których wykorzystali 1,2-etanodiol jako medium bazowe oraz funkcjonalizowaną mieszaniną kwasu azotowego (V) i kwasu siarkowego (VI) MWCNTs (średnica 60–100 nm, długość 5–15 μm , stopień czystości $\geq 95\%$ mas.) o stężeniu 0,12%, 0,2%, 0,3%, 0,4% mas. Otrzymane nanofluidy były cieczami newtonowskimi. Przebieg zależności lepkości nanofluidów od temperatury w zakresie 298,15–333,15 K, był analogiczny jak czystej cieczy bazowej. Lepkość dynamiczna nanofluidów rosła ze wzrostem stężenia MWCNTs (Singh i in., 2012).

Rudyak i Trietnikov badali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu i SWCNTs (charakterystyka nanorurek węglowych nie została przedstawiona w pracy) oraz PVP w roli stabilizatora. Zbadali zależność lepkości od temperatury w zakresie 293,15–313,15 K. Zastosowane stężenia SWCNTs wynosiły 0,01–1% mas., a PVP 0,01–4% mas.. W pierwszym kroku naukowcy analizowali lepkość układu bazowego z PVP stwierdzając, że niezależnie od stężenia PVP, układ stanowi ciecz newtonowską, a lepkość dynamiczna układu 1,2-etanodiol+4% mas. PVP jest 2,5-krotnie wyższa niż lepkość 1,2-etanodiolu, jednakże Autorzy nie podali informacji w jakiej temperaturze wykonywany był pomiar. Autorzy dowiedli, że działanie ultradźwięków wpływa na zmianę lepkości układu 1,2-etanodiol+PVP, najprawdopodobniej poprzez uszkodzenie polimeru. W kolejnym kroku przygotowane zostały nanofluidy zawierające 0,01–1% mas. SWCNTs i jednakową ilość PVP. Nanofluidy odmiennie od cieczy bazowych ze stabilizatorem, wykazywały nienewtonowską naturę

płynięcia. Lepkość dynamiczna nanofluidów rosła ze wzrostem stężenia SWCNTs, jednak utworzone dyspersje nie były stabilne w czasie (Rudyak i Tretiakov, 2019).

Kumaresan i Velraj analizowali nanofluidy na bazie mieszaniny 1,2-etanodiolu i wody (70–30% obj.) z dodatkiem 0,1% obj. SDBS jako surfaktantu i MWCNTs (średnica 30–50 nm, długość 10–20 μm , stopień czystości 95% mas.) w stężeniu 0,15%, 0,3%, 0,45% obj. Autorzy wykazali, że lepkość dynamiczna nanofluidów rosła nieliniowo ze wzrostem stężenia MWCNTs z uwagi na wzrost oddziaływań powierzchniowych, a te mogą przyczyniać się do wzrostu lepkości. Lepkość nanofluidów analizowali w zakresie 273,15–313,15 K (Kumaresan i Velraj, 2012).

Teng i Yu badali nanofluidy na bazie mieszaniny wody i 1,2-etanodiolu z dodatkiem MWCNTs (średnica 20–30 nm, długość 10–30 μm , stopień czystości $\geq 95\%$ mas.) oraz chitozanu jako stabilizatora nanocząstek. Nanofluidy otrzymali poprzez dyspergowanie MWCNTs (0,1, 0,2, 0,4% mas.) w wodzie z dodatkiem chitozanu (0,4% mas.), a następnie tak utworzoną dyspersję wodną mieszały z 1,2-etanodiolem w stosunku 1:1 obj. Lepkość dynamiczną nanofluidów analizowali w zakresie temperatury 353,15–368,15 K, rejestrując wzrost lepkości dynamicznej ze wzrostem stężenia MWCNTs (Teng i Yu, 2013).

Sandhu i Gangacharyulu badali nanofluidy na bazie mieszaniny 1,2-etanodiolu i wody w zmiennych proporcjach objętościowych 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 i 50:50. W układach bazowych dyspergowali 0,1% obj. MWCNTs (średnica 10–20 nm, długość 3–8 μm , stopień czystości 99% mas.) wykorzystując 0,25% mas. GA w roli surfaktantu. Otrzymane stabilne dyspersje poddali analizie lepkości w funkcji temperatury w zakresie 303,15–343,15 K (Sandhu i Gangacharyulu, 2017).

Mary i in. badali nanofluidy na bazie 1,2-propanodiolu i funkcjonalizowanych MWCNTs (średnica 50 nm, długość 5–15 μm , stopień czystości b.d.). Przygotowane nanofluidy zawierały 0,1–0,5% obj. MWCNTs. Lepkość dynamiczna nanofluidów w temperaturze 300,15 K rosła ze wzrostem stężenia MWCNTs oraz malała ze wzrostem temperatury w zakresie 303,15–413,15 K. Nanofluidy wykazywały stabilność sedymentacyjną w zakresie temperatury do 413,15 K (Mary i in., 2013).

Vajjha i in. badali nanofluidy na bazie mieszaniny 1,2-propanodiolu i wody w stężeniu 20–80% mas. oraz 0,3% mas. nanorurek węglowych funkcjonalizowanych grupami –COOH. W nanofluidach zastosowano SWCNTs (średnica 1,5 nm, długość 1–5 μm , stopień czystości $>95\%$ mas.), BWCNTs (średnica 15 ± 5 nm, długość 1–5 μm , stopień czystości $>95\%$ mas.) i MWCNTs (średnica 15 ± 5 nm, długość 1–5 μm , stopień czystości $>95\%$ mas.). Analizowali lepkość dynamiczną nanofluidów w zakresie temperatury

273,15–363,15 K. Otrzymane nanofluidy wykazywały nienewtonowską naturę płynięcia. Dla tej samej temperatury, stężenia nanorurek węglowych i tej samej siły ścinającej, lepkość dynamiczna nanofluidów zawierających MWCNTs była najwyższa. Autorzy wykazali, że czas sonikacji wpływa na obniżenie lepkości nanofluidów zawierających MWCNTs ([Vajjha i in., 2015](#)).

Hamze i in. badali nanofluidy na bazie komercyjnie odstępnej mieszaniny 1,2-propanodiolu i wody w stosunku 40–60% mas., w której dyspergowali MWCNTs (średnica ok. 9,2 nm, długość ok. 1,5 μm , stopień czystości b.d.). Jako surfaktant stosowali Triton X-100 w stężeniu 5% mas. Nanofluidy zawierały 0,005, 0,01, 0,05 i 0,1% mas. MWCNTs, które zostały uprzednio oczyszczone z pozostałości katalizatora metalicznego. Lepkość dynamiczna nanofluidów rosła ze wzrostem stężenia MWCNTs, zauważono również, że pomimo zależności lepkości dynamicznej od temperatury w zakresie 283,15–353,15 K, względna lepkość dynamiczna, rozumiana jako stosunek lepkości dynamicznej nanofluidów do lepkości mieszaniny cieczy bazowej z surfaktantem o tych samym stężeniu co w nanofluidzie, nie zależy od temperatury. Nanofluidy wykazywały newtonowską naturę płynięcia przy niskim stężeniu MWCNTs w zakresie 0,005–0,01% mas., a lepkość układów zawierających 0,05–0,1% mas. MWCNTs malała w wyniku działania sił ścinających w zakresie poniżej 200 s^{-1} oraz była stała w zakresie sił ścinających powyżej 200 s^{-1} . Porównanie danych doświadczalnych z danymi wyznaczonymi z modeli teoretycznych lepkości, takich jak model Maron-Pierce'a i zmodyfikowany model Maron-Pierce'a, nie wykazywało zgodności. Może to prowadzić do wniosku, że na lepkość nanofluidów wpływ ma nie tylko obecność i wielkość agregatów MWCNTs, ale również wewnętrzne oddziaływania pomiędzy MWCNTs w agregatach ([Hamze i in., 2020](#)).

Chen i in. badali nanofluidy na bazie 1,2,3-propanotriolu oraz MWCNTs (średnica 30–50 nm, długość ok. 20 μm , stopień czystości 95% mas.), które uprzednio poddali procesowi mielenia w młynie kulowym, a następnie funkcjonalizowali z użyciem mieszaniny stężonego kwasu azotowego (V) i kwasu siarkowego (VI). Nanofluidy przygotowali bez dodatku stabilizatora, stabilność MWCNTs uzyskali dzięki procesowi ich mielenia i funkcjonalizacji. W zakresie 283,15–338,15 K lepkość dynamiczna otrzymanych nanofluidów rosła ze wzrostem stężenia MWCNTs (0,1%, 0,5%, 1,0% obj.). Dodatkowo wzrost lepkości nanofluidów na bazie 1,2,3-propanotriolu w stosunku do cieczy bazowej był mniejszy przy wyższych temperaturach, a powyżej temperatury 328,15 K wartość lepkości nanofluidu była zbliżona do lepkości cieczy bazowej, co stanowi zaletę w przypadku wykorzystania nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło. Nanofluidy wykazywały

newtonowską naturę płynięcia w analizowanym zakresie temperatury, dla wszystkich analizowanych stężeń MWCNTs (Chen i in., 2011).

Bognár i Vencl badali nanofluidy na bazie 1,2,3-propanotriolu oraz MWCNTs (średnica 10–30 nm, długość b.d., stopień czystości b.d.). Nanofluidy otrzymali poprzez dyspergowanie mechaniczne 0,1%, 0,2%, 0,5% i 1,0% mas. MWCNTs w 1,2,3-propanotriolu bez użycia stabilizatora. Analizy wykonali w zakresie temperatury 296,15–328,15 K. Lepkość dynamiczna nanofluidów rosła ze wzrostem stężenia MWCNTs i malała wykładniczo ze wzrostem temperatury. Jest to typowa właściwość charakteryzująca 1,2,3-propanotriol. Otrzymane nanofluidy charakteryzowały się nienewtonowską naturą płynięcia – zależność naprężeń ścinających od prędkości obrotowej miała charakter nieliniowy poniżej 150 obr./min, przeciwnie do cieczy bazowej – 1,2,3-propanotriolu, który stanowi ciecz newtonowską. Zależność sił ścinających od szybkości ścinania została opisana równaniem Ostwalda de Waelde (równanie 11):

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (11)$$

τ – naprężenia ścinające, k – stała, indeks spójności przepływu, $\dot{\gamma}$ – siły ścinające, n – wskaźnik przepływu (Bognár i Vencl, 2019).

Ponieważ lepkość dynamiczna jest kluczowa dla określenia właściwości użytkowych płynów przenoszących ciepło, na przestrzeni lat powstało wiele modeli mających na celu przewidywanie lepkości układów, w tym również układów koloidalnych i dyspersji. Jednym z pierwszych modeli lepkości dla układów zawierających cząstki sferyczne o ułamku objętościowym $\phi < 0,02$ był model zaproponowany przez Einsteina (Einstein, 1906). Mooney zaproponował model odpowiadający układom zawierającym wyższe stężenia sferycznych cząstek (Mooney, 1951). Krieger and Dougherty zaproponowali półempiryczny model lepkości z uwzględnieniem ścinania dla monodispersyjnych cząstek sferycznych (Krieger i Dougherty, 1959). Kolejne modele ulepszały i rozwijały poprzednie uwzględniając ruchy Browna (Batchelor, 1977; Masoumi i in., 2009), agregację cząstek (Chen i in., 2007) czy wpływ temperatury na lepkość (Pak i Cho, 1998; Nguyen i in., 2007; Namburu i in., 2009). Jednakże z uwagi na złożoność układów jakimi są nanofluidy, różnice w rodzajach cieczy bazowych, nanocząstek, stabilizatorów, a także charakter płynięcia nanofluidów, większość klasycznych modeli nie nadaje się do przewidywania lepkości dynamicznej nanofluidów (Murshed i in., 2008; Sharma i in., 2016; Murshed i Estellé, 2017). W przypadku układów zawierających nanorurki węglowe, jest to jeszcze bardziej utrudnione, z uwagi na ich silną tendencję do samoagregacji, kształt nanorurek węglowych czy niejednorodność frakcji.

Szczególnie w przypadku MWCNTs, defekty powstające w trakcie syntezy i skracanie się nanorurek węglowych w wyniku działania mechanicznego oraz obecność stabilizatorów to czynniki, które wpływają na lepkość nanofluidów i utrudniają przewidywanie tej właściwości przez modele teoretyczne.

Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że lepkość nanofluidów rośnie ze wzrostem stężenia nanorurek węglowych oraz maleje ze wzrostem temperatury pomiaru niezależnie od rodzaju cieczy bazowej czy metody stabilizacji. Lepkość dynamiczna nanofluidów jest zależna od temperatury (Singh i in., 2012). Ze wzrostem temperatury silniejsze stają się ruchy Browna, w wyniku tego rośnie odległość pomiędzy cząstkami, a osłabieniu ulegają oddziaływania van der Waalsa pomiędzy nanorurkami węglowymi, co skutkuje spadkiem lepkości nanofluidów (Bognár i Vencl, 2019). Z uwagi na wieloskładnikowość dyspersji, większość modeli teoretycznych nie pozwala przewidzieć lepkości nanofluidów (Murshed i in., 2008; Sharma i in., 2016; Murshed i Estellé, 2017). Nanofluidy mogą wykazywać newtonowską naturę płynięcia (Chen i in., 2011; Singh i in., 2012; Hamze i in., 2020) lub ich lepkość może zależeć od sił ścinających (Vajjha i in., 2015; Rudyak i Tretiakov, 2019; Bognár i Vencl, 2019). Nienewtonowska natura płynięcia nanofluidów może być zaletą w trakcie pracy w rurowych wymiennikach ciepła, ponieważ szybkość ścinania płynu w pobliżu ściany rury jest wyższa niż w okolicy rdzenia, a obniżona w ten sposób lepkość w obszarze ścianki wpływa na poprawę efektu smarowania oraz wymianę ciepła (Singh i in., 2012). Jednocześnie obecnie pracujące urządzenia grzewczo-chłodzące w większości są zaprojektowane do pracy z cieczami newtonowskimi, co zwiększa prawdopodobieństwo realnego zastosowania newtonowskich nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło.

2.2. Badania stabilności nanofluidów

W literaturze przedmiotu napotkać można wiele prac, w których naukowcy ograniczyli swoje rozważania do właściwości fizykochemicznych nanofluidów bez analizy stabilności układów, ewentualnie przedstawili nanofluidy niestabilne w czasie lub stabilne krótkoterminowo (Yadav i in., 2022). Analiza stabilności w literaturze często obejmuje tylko stabilność sedymentacyjną, co w przypadku nanorurek węglowych nie jest jednoznacznym potwierdzeniem stabilności, z uwagi na ciemną barwę nanofluidów (Hordy i in., 2014a) oraz możliwą agregację nanorurek węglowych. Wadą analizy stabilności poprzez pomiar i porównanie właściwości fizykochemicznych w czasie, jest jej czasochłonność, stąd

długoterminowe stabilności nanofluidów są rzadko prezentowane. W trakcie przeglądu literaturowego badano prace, w których analizę stabilności prowadzono różnymi metodami.

Xie i in. analizowali nanofluidy, w których ciecz bazową stanowił 1,2-etanodiol, a fazę zdyspergowaną 0,1% obj. funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi MWCNTs (średnica 15 nm, długość 30 μm , stopień czystości b.d.) bez dodatku stabilizatora. Otrzymane układy były stabilne przez ponad 2 miesiące, a stabilność analizowano poprzez pomiar potencjału zeta. Autorzy nie podali informacji w jakiej temperaturze analizowano stabilność układów (Xie i in., 2003).

Singh i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu i funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi MWCNTs (średnica 60–100 nm, długość 5–15 μm , stopień czystości $\geq 95\%$ mas.). W analizowanych nanofluidach zawartość MWCNTs wynosiła 0,12%, 0,2%, 0,3%, 0,4% mas. Otrzymane nanofluidy były stabilne przez 2 tygodnie co potwierdzono za pomocą widm spektroskopii UV-Vis. Autorzy nie podali temperatury w jakiej analizowano stabilność układów (Singh i in., 2012).

Hordy i in. analizowali nanofluidy na bazie różnych cieczy, m.in. 1,2-etanodiolu i 1,2-propanodiolu, w których dyspergowano funkcjonalizowane grupami karboksylowymi MWCNTs (średnica 30 nm, długość 4 μm , stopień czystości b.d.). Zawartość MWCNTs w nanofluidach wynosiła $5,6 \pm 0,4$; $6,5 \pm 0,5$; $11,0 \pm 1,0$; $17,0 \pm 1,4$; $27,0 \pm 2,3$; $33,0 \pm 2,4$; $53,0 \pm 5,6$ mg/L. Wykazana została początkowo 3 miesięczna, a następnie 8 miesięczna stabilność nanofluidów w temperaturze określonej przez Autorów jako pokojowa. Stabilność sedymentacyjna analizowana była wizualnie oraz w formie zmian natężenia promieniowania wyrażonego przez transmitancję w widmach UV-Vis. Ponadto nie stwierdzona została aglomeracja MWCNTs po jednorazowym ogrzaniu nanofluidów do temperatury 443,15 K, co potwierdzono ponownym badaniem widm UV-Vis (Hordy i in., 2014a; Hordy i in., 2014b).

Karthikeyan i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu i MWCNTs (średnica 15–85 nm, długość b.d., stopień czystości b.d.). MWCNTs przed przygotowaniem nanofluidów zostały poddane funkcjonalizacji grupami karboksylowymi, hydroksylowymi i karbonylowymi, która wpłynęła na ich stabilność w układzie. Zawartość MWCNTs w nanofluidach wynosiła 80 ppm. Autorzy wykazali 6 miesięczną stabilność nanofluidów, którą analizowali metodą sedymentacyjną, UV-Vis, DLS oraz poprzez pomiar potencjału zeta. Autorzy dodatkowo zauważyli, że MWCNTs tracą stabilność w układzie bazowym w obecności płytki miedzianej, co ma duże znaczenie dla ich zastosowania jako cieczy

przenoszących ciepło w układach zbudowanych z rurek miedzianych (Karthikeyan i in., 2018).

Surakasi i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu i mieszanin 1,2-etanodiolu z wodą w stosunku masowym 90:10 i 80:20. W układach bazowych dyspergowali MWCNTs (średnica 30–50 nm, długość 3–15 μm , stopień czystości 95% mas.) przygotowane dwoma technikami. W pierwszej technice MWCNTs mieszano w środowisku metanolu z surfaktantem CTAB w ilościach równych wagowo, poddawano sonikacji, a po odparowaniu metanolu otrzymywano układ MWCNTs+CTAB, który następnie dyspergowano w cieczy bazowej (0,125%, 0,25%, 0,5% mas.). W drugiej technice pierwotne MWCNTs poddawano funkcjonalizacji z użyciem mieszaniny kwasu siarkowego (VI) i kwasu azotowego (V) w stosunku obj. 3:1. Po oczyszczeniu i wysuszeniu funkcjonalizowane grupami karboksylowymi i karbonyłowymi MWCNTs dyspergowano w cieczy bazowej (0,125%, 0,25%, 0,5% mas.). Stabilność została zbadana poprzez pomiar potencjału zeta po 2 miesiącach. Wyniki pomiarów pozwoliły określić wyższą stabilność układów zawierających funkcjonalizowane MWCNTs w stosunku do MWCNTs+CTAB. Analogiczne obserwacje dotyczyły nanofluidów ze wszystkimi cieczami bazowymi (Surakasi i in., 2021).

Kumaresan i Velraj analizowali nanofluidy na bazie mieszaniny wody i 1,2-etanodiolu (70:30% obj.) oraz MWCNTs (średnica 30–50 nm, długość 10–20 μm , stopień czystości 95% mas.) i SDBS w roli surfaktantu. MWCNTs przed przygotowaniem nanofluidów poddawali mieleniu w młynie kulowym. Przygotowane nanofluidy zawierały 0,15%, 0,3%, 0,45% obj. MWCNTs i 0,1% obj. SDBS. Analizę stabilności ograniczono do metody sedymentacyjnej i wykazano brak oznak destabilizacji przez ponad 3 miesiące. Autorzy nie podali w jakiej temperaturze analizowano stabilność układów (Kumaresan i Velraj, 2012).

Abdullah i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu. Zastosowali MWCNTs funkcjonalizowane grupami hydroksylowymi (średnica 10–30 nm, długość 10–30 μm , stopień czystości >90% mas.), które stabilizowali PVP o średniej masie molowej 1 000 Da (PVP1). Zawartość MWCNTs–OH wynosiła 0,1% mas. oraz przetestowane zostały dwa stężenia PVP1 0,1% i 0,2% mas. Stabilność analizowana była poprzez 100 h, wykonując mikrografie otrzymanych dyspersji. Autorzy zauważyli, że na stabilność dyspersji negatywnie wpływa zbyt duża ilość stabilizatora oraz wydłużony czas sonikacji (Abdullah i in., 2016).

Camarano i in. badali nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu i MWCNTs (średnica ~9,5 nm, długość ~1,5 μm , stopień czystości >95% mas.) oraz stabilizatorów takich jak kwas

humusowy (HA), sól sodowa kwasu humusowego (HAS) i karboksymetyloceluloza (CMC). Analizę stabilności prowadzili metodą sedymentacyjną i wykazali brak objawów destabilizacji przez miesiąc. Autorzy nie podali warunków w jakich analizowano stabilność układów (Camarano i in., 2016).

Bakthavatchalam i in. analizowali stabilność nanofluidów na bazie różnych cieczy bazowych. Wśród analizowanych układów były nanofluidy na bazie 1,2-etanodiolu i 1,2-propanodiolu, zawierające MWCNTs (średnica 10 nm, długość 3–20 μm , stopień czystości >98% mas.) oraz SDBS jako stabilizator. We wszystkich przygotowanych nanofluidach zawartość MWCNTs wynosiła 0,5% mas. Kontrolę stabilności prowadzono metodą sedymentacyjną, poprzez pomiar potencjału zeta oraz termogravimetrycznie (TGA). Otrzymano układy stabilne przez 22 i 30 dni, charakteryzujące się potencjałem zeta o wartości -61,8 mV oraz -40,7 mV odpowiednio dla nanofluidów na bazie 1,2-propanodiolu i 1,2-etanodiolu (Bakthavatchalam i in., 2020).

Bakthavatchalam i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-propanodiolu z dodatkiem różnych stabilizatorów: CTAB, SDBS, SDS i cieczy jonowej chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [Bmim][Cl] oraz MWCNTs (średnica 13 nm, długość b.d., stopień czystości >98% mas.). Zawartość MWCNTs we wszystkich analizowanych układach wynosiła 0,9% mas., a stabilizatorów 0,09% mas. Stabilność analizowano metodą sedymentacyjną oraz poprzez pomiar potencjału zeta. W pierwszym dniu po przygotowaniu nanofluidów otrzymano wartości potencjału zeta -38,2 mV, -35,0 mV, -33,6 mV, -31,0 mV odpowiednio dla układów stabilizowanych [Bmim][Cl], CTAB, SDBS i SDS. Przez kolejne 4 tygodnie mierzono wartość potencjału zeta otrzymanych nanofluidów, obserwując spadek wartości, przy czym spadek był proporcjonalny dla wszystkich układów. Analizę stabilności metodą sedymentacyjną prowadzono również przez 4 tygodnie. Pierwsze oznaki destabilizacji odnotowano po 2 tygodniach dla układu zawierającego SDS, po 3 tygodniach dla układu zawierającego SDBS, a dla układu zawierającego CTAB po 4 tygodniach. Największą stabilnością wykazał się układ zawierający ciecz jonową, który po 4 tygodniach był stabilny sedymentacyjnie [Bmim][Cl] (Bakthavatchalam i in. 2020b).

Hamze i in. analizowali nanofluidy na bazie komercyjnie dostępnego płynu do instalacji solarnych o nazwie Tyfocor® LS, który zawiera mieszaninę 1,2-propanodiolu i wody w stosunku masowym 40:60. W nanofluidach stosowali 0,005%, 0,01%, 0,05%, 0,1% mas. MWCNTs (średnica ~9,2 nm, długość ~1,5 μm , stopień czystości b.d.) oraz 5% mas. Tritonu X-100 jako surfaktantu. Otrzymane nanofluidy analizowali metodą sedymentacyjną

i wykazali miesięczną stabilność otrzymanych układów. Autorzy nie podali warunków w jakich badano stabilność układów (Hamze i in., 2020).

Brzóška i in. analizowali nanofluidy na bazie 1,2-propanodiolu i 1,3-propanodiolu z dodatkiem 0,50, 1,00, 1,50, 2,00% mas. MWCNTs (średnica 50–80 nm, długość 0,5–2 μm , stopień czystości >95% mas.). Jako stabilizator zastosowali PVP40* (*przypis autorki pracy doktorskiej). Stabilność analizowali przez pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K oraz poprzez wirowanie. Stabilność sedymentacyjną analizowali w temperaturze 297 K oraz 343 K bez dostępu światła. Wykazali 8 miesięczną stabilność nanofluidów potwierdzoną przez pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego w okresach czasu oraz 14 miesięczną stabilność sedymentacyjną (Brzóška i in., 2021).

W pracy Wang i in. analizowano nanofluidy na bazie 1,2-propanodiolu i 0,05–0,1% mas. MWCNTs (średnica 10–20 nm, długość 10–30 μm , stopień czystości >99,9% mas.). Jako surfaktant stosowano CTAB i PVP. Nanofluidy stabilizowane CTAB wykazywały niestabilność już po 7 dniach, a układy stabilizowane PVP po 7 dniach były stabilne. Stabilność analizowano metodą sedymentacyjną oraz metodą UV-Vis. Dodatek stabilizatora PVP poprawiał stabilność i przewodnictwo cieplne nanofluidów (Wang i in., 2023).

Pośród nanofluidów bazujących na 1,2-etanodiolu, zawierających funkcjonalizowane grupami karboksylowymi MWCNTs, najdłuższa stabilność wynosiła 8 miesięcy, a pomiarów dokonano metodą sedymentacyjną w temperaturze określonej przez Autorów jako pokojowa, wykonując widma UV-Vis oraz metodą wysokotemperaturową poprzez ogrzanie nanofluidów do temperatury 443 K, co zaprezentowali Hordy i in. (Hordy i in., 2014a). Kolejną najdłuższą stabilność wynoszącą 6 miesięcy uzyskano dla nanofluidów na bazie 1,2-etanodiolu z dodatkiem MWCNTs funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi, hydroksylowymi i karbonylowymi. Analizy prowadzono poprzez technikę DLS i UV-Vis, pomiar potencjału zeta oraz metodą sedymentacyjną (Karthikeyan i in., 2018). Stabilność wynoszącą 2 miesiące, potwierdzoną pomiarami potencjału zeta w czasie, zaprezentowały dwa niezależne zespoły badawcze Xie i in. oraz Surakasi i in. (Xie i in., 2003; Surakasi i in., 2021). Jednakże Singh i in. również stosując funkcjonalizowane grupami karboksylowymi MWCNTs otrzymali tylko 2 tygodniową stabilność nanofluidów potwierdzoną metodą sedymentacyjną (warunki b.d.) i widmami UV-Vis (Singh i in., 2012). Pośród nanofluidów na bazie 1,2-etanodiolu, w których MWCNTs stabilizowano poprzez dodatek stabilizatorów, otrzymano miesięczną i wynoszącą 100 godzin stabilność odpowiednio dla układów stabilizowanych HA, HAS, CMC, SDBS (Camarano i in., 2016; Bakthavatchalam i in., 2020) oraz PVP1 (Abdullah i in., 2016).

Pośród układów bazujących na mieszaninie 1,2-etanodiolu i wody w proporcjach 90:10 i 80:20% mas. otrzymano 2 miesięczną stabilność dla układu zawierającego funkcjonalizowane grupami karboksylowymi i karbonylowymi MWCNTs, co potwierdzono poprzez pomiar potencjału zeta ([Surakasi i in., 2021](#)). Stabilność sedymentacyjną wynoszącą 3 miesiące uzyskano dla układu bazującego na mieszaninie 1,2-etanodiolu i wody 70:30% obj., w którym MWCNTs stabilizowano SDBS ([Kumaresan i Velraj, 2012](#)).

Najdłużą stabilność sedymentacyjną wynoszącą 14 miesięcy otrzymano dla układów na bazie 1,2-propanodiolu, w którym MWCNTs stabilizowano za pomocą PVP40* (*przypis autorki pracy doktorskiej). Dodatkowo po 8 miesiącach od przygotowania układów, zmierzono ich gęstość oraz przewodnictwo cieplne w temperaturze 298,15 K. Zmiany, w stosunku do uzyskanych bezpośrednio po sonikacji, mieściły się w niepewności pomiaru ([Brzóška i in., 2021](#)). Jest to najdłuższa stabilność nanofluidów jaką znaleziono w trakcie niniejszego przeglądu literaturowego. Istotnie długą stabilność wynoszącą 8 miesięcy uzyskano dla nanofluidu, w którym nanorurki węglowe poddano funkcjonalizacji grupami karboksylowymi, co potwierdzono poprzez widma UV-Vis oraz metodą wysokotemperaturową ogrzewając nanofluidy do temperatury 443,15 K ([Hordy i in., 2014](#)). Stabilność wynoszącą 1 miesiąc uzyskano dla układów stabilizowanych cieczą jonową [Bmim][Cl] i CTAB ([Bakthavatchalam i in. 2020b](#)). Wykorzystując SDBS jako stabilizator MWCNTs otrzymano stabilność nanofluidów wynoszącą 22 dni ([Bakthavatchalam i in., 2020](#)) oraz 3 tygodnie ([Bakthavatchalam i in. 2020b](#)), a stosując SDS otrzymano stabilność wynoszącą 2 tygodnie ([Bakthavatchalam i in. 2020b](#)). Stabilność wynoszącą ponad 7 dni otrzymano dla układów na bazie 1,2-propanodiolu z dodatkiem 0,1% mas. MWCNTs stabilizowanego PVP ([Wang i in., 2023](#)).

Dla układu bazującego na mieszaninie 1,2-propanodiolu i wody (40:60% mas.) otrzymano stabilność sedymentacyjną wynoszącą 1 miesiąc, stosując Triton X-100 jako stabilizator MWCNTs ([Hamze i in., 2020](#)). Najdłużą stabilność dla układów na bazie 1,3-propanodiolu uzyskano dla nanofluidu, w którym MWCNTs stabilizowano za pomocą PVP40* (*przypis autorki pracy doktorskiej, stabilność sedymentacyjna wynosiła 14 miesięcy. Dodatkowo po 8 miesiącach od przygotowania układów, zmierzono ich gęstość oraz przewodnictwo cieplne w temperaturze 298,15 K. Zmiany, w stosunku do uzyskanych bezpośrednio po sonikacji, mieściły się w niepewności pomiaru ([Brzóška i in., 2021](#)).

W wyniku przeglądu literaturowego można stwierdzić, że stabilność nanofluidów jest rzadko analizowana, a wyniki badań są bardzo różne nawet dla jednakowych układów badanych analizowanych przez różne zespoły naukowców. Badania stabilności

długoterminowej, z powodu wydłużonego czasu trwania, są przez naukowców wykonywane jeszcze rzadziej, a w trakcie przeglądu literatury przedmiotu, napotkano jedynie na kilka takich wyników badań. Na stabilność nanofluidów wpływa wiele czynników, takich jak rodzaj cieczy bazowej, metoda stabilizacji, rodzaj i ilość stabilizatora, zawartość MWCNTs czy ich charakterystyka. Wskazuje to, że metoda stabilizacji powinna być indywidualnie dobierana w zależności od rodzaju cieczy bazowej, zawartości MWCNTs czy ich charakterystyki. Stabilność długoterminowa i stabilność parametrów fizykochemicznych w okresach czasu odgrywa kluczową rolę z punktu widzenia realnego zastosowania nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło, dlatego badanie stabilności i wyjaśnienie jej mechanizmu powinno być nadal szeroko analizowane. Podsumowanie przeglądu literaturowego dotyczącego stabilności nanofluidów na bazie polioli zawierających MWCNTs zamieszczono w [Tablicy nr 6](#).

Tablica nr 6 Literatura dotycząca stabilności nanofluidów wraz z metodami kontroli

Układ bazowy	Rodzaj i wymiary CNTs (średnica, długość)	Zawartość MWCNTs	Rodzaj stabilizatora/ funkcjonalizacja	Stabilność	Metoda kontroli stabilności	Lit.
1,2-etanodiol	MWCNTs (30 nm, 4 μm)	0,05 - 0,47% mas.	funkcjonalizacja -COOH	8 miesięcy	UV-Vis, sedymentacyjna, wysokotemperaturowa	¹
1,2-etanodiol	MWCNTs (15-85 nm, b.d.)	80 ppm	funkcjonalizacja -COOH, -C=O, -OH	6 miesięcy	sedymentacyjna, DLS, UV-Vis, potencjał zeta	²
1,2-etanodiol	MWCNTs (15 nm, 30 μm)	0,1% obj.	funkcjonalizacja	2 miesiące	potencjał zeta	³
1,2-etanodiol	MWCNTs (30-50 nm, 3-15 μm)	0,125, 0,25, 0,5% mas	funkcjonalizacja -COOH, -C=O	2 miesiące	potencjał zeta	⁴
1,2-etanodiol	MWCNTs (~9,5 nm, ~1,5 μm)	0,03-0,05 mg/cm ³	HA, HAS, CMC	1 miesiąc	sedymentacyjna	⁵
1,2-etanodiol	MWCNTs (10nm, 3-20 μm)	0,5% mas.	SDBS	1 miesiąc	sedymentacyjna, potencjał zeta, TGA	⁶
1,2-etanodiol	MWCNTs (60-100 nm, 5-15 μm)	0,12-0,4% mas.	funkcjonalizacja -COOH	2 tygodnie	sedymentacyjna, UV- Vis	⁷
1,2-etanodiol	MWCNTs-OH (10-30nm, 10-30 μm)	0,1% mas.	PVP1	100 godzin	mikroskopowa	⁸
1,2-etanodiol -woda (90:10; 80:20% mas.)	MWCNTs (30-50 nm, 3-15 μm)	0,125, 0,25, 0,5% mas.	funkcjonalizacja -COOH, -C=O	2 miesiące	potencjał zeta	⁴
1,2-etanodiol -woda (70:30% obj.)	MWCNTs (30-50 nm, 10-20 μm)		SDBS	3 miesiące	sedymentacyjna	⁹
1,2-propanodiol	MWCNTs (50-80 nm, 0,5-2 μm)	1% mas.	PVP40*	14 miesięcy 8 miesięcy	sedymentacyjna pomiar gęstości, przewodnicwa cieplnego	¹⁰
1,2-propanodiol	MWCNTs (30 nm, 4 μm)	0,05-0,47% mas.	funkcjonalizacja -COOH	8 miesięcy	UV-Vis, sedymentacyjna, wysokotemperaturowa	¹
1,2-propanodiol	MWCNTs (13 nm, b.d.)	0,90% mas.	[Bmim][Cl]	1 miesiąc	sedymentacyjna, potencjał zeta	¹¹
1,2-propanodiol	MWCNTs (13 nm, b.d.)	0,90% mas.	CTAB	1 miesiąc	sedymentacyjna, potencjał zeta	¹¹
1,2-propanodiol	MWCNTs (10nm, 3-20 μm)	0,5% mas.	SDBS	22 dni	sedymentacyjna, potencjał zeta, TGA	⁶
1,2-propanodiol	MWCNTs (13 nm, b.d.)	0,90% mas.	SDBS	3 tygodnie	sedymentacyjna, potencjał zeta	¹¹
1,2-propanodiol	MWCNTs (13 nm, b.d.)	0,90% mas.	SDS	2 tygodnie	sedymentacyjna, potencjał zeta	¹¹
1,2-propanodiol	MWCNTs (10-20 nm, 10-30 μm)	0,1% mas.	PVP	1 tydzień	sedymentacyjna, UV-Vis	¹²
1,2-propanodiol -woda (40:60% mas.)	MWCNTs (~9,2 nm, ~1,5 μm)	0,005, 0,01, 0,05, 0,1% mas.	Triton X-100	1 miesiąc	sedymentacyjna	¹³
1,3-propanodiol	MWCNTs (50-80 nm, 0,5-2 μm)	1% mas.	PVP40*	14 miesięcy 8 miesięcy	sedymentacyjna pomiar gęstości, przewodnicwa cieplnego	¹⁰

¹(Hordy i in., 2014a), ²(Karthikeyan i in., 2018), ³(Xie i in., 2003), ⁴(Surakasi i in., 2021),
⁵(Camarano i in., 2016), ⁶(Bakthavatchalam i in., 2020), ⁷(Singh i in., 2012), ⁸(Abdullah i in., 2016),
⁹(Kumaresan i Velraj, 2012), ¹⁰([Brzóska i in., 2021](#)), ¹¹(Bakthavatchalam i in. 2020b), ¹²(Wang i in., 2023),
¹³(Hamze i in., 2020), *przypis autorki pracy doktorskiej

2.3. Mikroobrazowanie optyczne

Mikroobrazowanie optyczne stanowi przydatną technikę w badaniu nanofluidów, która umożliwia ocenę homogeniczności układu, badanie obecności agregatów nanocząstek i tworzenie się struktur przestrzennych wpływających na właściwości fizykochemiczne nanofluidów.

Berrada i in. analizowali nanofluidy, w których układ bazowy stanowił komercyjnie dostępny układ 1,2-propanodiolu i wody w stosunku 40:60% mas. o nazwie Tycofor® LS, z dodatkiem 0,001% mas. i 0,1% mas. MWCNTs (średnica ~9,2 nm, długość 1,5 µm, stopień czystości – b.d.). Analizowane były mikrografie optyczne nanofluidów, potwierdzające, zaobserwowany wzrokowo wysoki stopień zdyspergowania MWCNTs i brak aglomeratów. Nie stwierdzono występowania układów przestrzennych (Berrada i in., 2019).

Askari i in. badali nanofluidy na bazie nafty, w której dyspergowali 0,1% mas. i 0,5% mas. MWCNTs funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi (średnica 10–20 nm, długość ~100 nm, stopień czystości 95% mas.). Autorzy analizowali mikrografie optyczne utworzonych nanofluidów pod kątem obecności aglomeratów MWCNTs i stwierdzili, że tendencja do aglomeracji rośnie ze stężeniem MWCNTs w badanych nanofluidach (Askari i in., 2019).

Shende i Ramaprabhu analizowali nanofluidy na bazie wody i 1,2-etanodiolu z dodatkiem 5, 25, 50 i 75 ppm częściowo „obranych” MWCNTs–COOH (średnica ~40 nm, długość b.d., stopień czystości b.d.), które w procesie chemicznym zostały pozbawione zewnętrznych kilku warstw nanorurek węglowych, bez wpływu na wewnętrzne ścianki w pobliżu rdzenia. Nanorurki węglowe dyspergowali w 1,2-etanodiolu bez dodatku stabilizatora. Autorzy analizowali mikrografie optyczne w celu oceny stopnia zdyspergowania badanych nanorurek węglowych i wykazali brak obecności większych aglomeratów (Shende i Ramaprabhu, 2016).

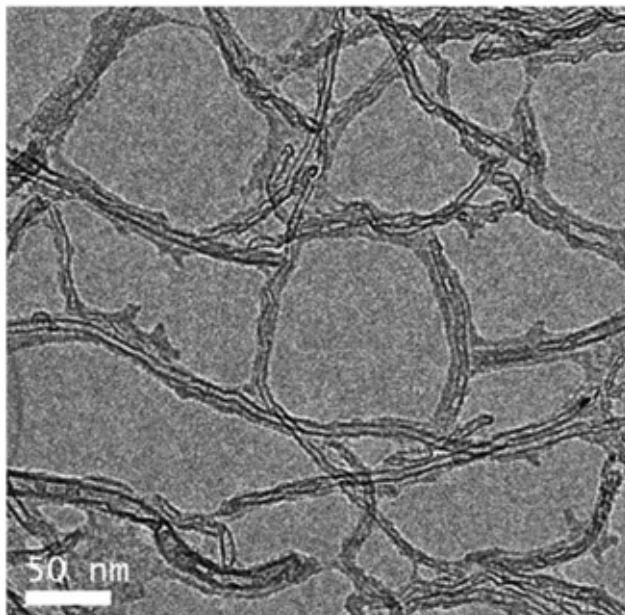
Dzida i in. analizowali nanofluidy na bazie bis(trifluorometylosulfonylo)imidu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego z dodatkiem krótkich (średnica ~9,5 nm, długość 1,5µm, stopień czystości 90% mas.) i długich MWCNTs (średnica 60–80 nm, długość 770 µm, stopień czystości 98% mas.). Zawartość MWCNTs wynosiła 0,2, 0,5, 0,75 i 1,0% mas. Autorzy wykonali mikrografie optyczne otrzymanych nanofluidów i udowodnili występowanie sieci przestrzennej utworzonej przez długie MWCNTs, pełniące rolę mostków cieplnych w nanofluidach. Powyższej sieci przestrzennej nie zaobserwowali w przypadku nanofluidów zawierających krótkie MWCNTs (Dzida i in., 2022).

2.4. Mikroobrazowanie TEM i cryo-TEM

Zarówno transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM ang. – *Transmission Electron Microscopy*) jak i jej kriogeniczna odmiana (cryo-TEM ang. *Transmission Electron Cryomicroscopy*) stanowią niezbędne narzędzia do charakterystyki nanocząstek oraz stopnia ich zdyspergowania w cieczach bazowych. Za pomocą techniki TEM możliwe jest analizowanie wielkości, kształtu, morfologii, struktury wewnętrznej i zewnętrznej nanocząstek, defektów powierzchniowych, zanieczyszczeń, wielkości aglomeratów, stopnia zdyspergowania czy stabilności nanofluidów. Za pomocą techniki TEM nie jest możliwa natomiast analiza oddziaływań pomiędzy nanocząstkami a cieczami bazowymi, ponieważ przed wykonaniem pomiaru nanocząstki są uprzednio odmywane i/lub suszone. Analizę oddziaływań nanocząstek z układem bazowym umożliwia metoda cryo-TEM ponieważ na etapie przygotowania próbki do badania jak i w jego trakcie mikrostruktura nanofluidu nie ulega zmianie. Próbki do badania cryo-TEM są poddawane zeszkleniu (witryfikacji) w ciekłym etanie i przechowywane w ciekłym azocie, aż do wykonania pomiaru. Poddanie próbki witryfikacji – przejściu ze stanu ciekłego w stan szklisty poprzez raptowne jej schłodzenie, eliminuje powstawanie kryształów ciała stałego w próbce (Adrian i in., 1984). Za pomocą techniki cryo-TEM w połączeniu z badaniami statystycznymi możliwe jest również analizowanie długości nanorurek węglowych, których średnia długość przekracza kilka mikronów (Bengio i in., 2014). Z przeglądu literatury przedmiotu wynika, że techniki TEM i cryo-TEM wykorzystywane są do badania zarówno stopnia zdyspergowania, mechanizmu stabilizacji jak i zjawisk powierzchniowych w nanofluidach zawierających nanocząstki, w tym nanorurki węglowe (Yu i in., 2007; Parra-Vasquez i in., 2010; Józwiak i in., 2020; Dzida i in., 2022). Literatura przedmiotu nie zawiera jednak zbyt wielu pozycji opisujących zastosowanie metody cryo-TEM do obrazowania mikrostruktury nanofluidów zawierających nanorurki węglowe. Dane literaturowe, które udało się przeanalizować dotyczyły głównie wodnych dyspersji nanorurek węglowych z różnymi stabilizatorami, natomiast nie napotkano doniesień o wynikach analiz układów analogicznych do badanych w niniejszej pracy doktorskiej. Z uwagi na rodzaj analizy, w tym podrozdziale pominięto charakterystykę nanorurek węglowych oraz ich zawartości w analizowanych nanofluidach.

Yu i in. poddali analizie wodne dyspersje MWCNTs z dodatkiem SDS jako surfaktantu (Yu i in., 2007). Dowiedli, że ze wzrostem zawartości SDS stopień zdyspergowania nanorurek węglowych był lepszy, a ilość energii dostarczonej do próbki, koniecznej do zdyspergowania MWCNTs, była mniejsza. Dla efektywnego zdyspergowania stosunek masowy surfaktantu do MWCNTs ustalono na 1,5:1. Cząsteczki surfaktantu

adsorbując się na powierzchni nanorurek węglowych zapobiegały ponownej ich agregacji. Maksymalne stężenie MWCNTs, które udało się zdyspergować zaproponowaną metodą wyniosło 1,4% mas. Dla MWCNTs wyizolowanych z nanofluidów wykonano mikrografie TEM i dowiedziono, że SDS pokrywa nanorurki węglowe warstwą o grubości 5–10 nm. Mikroografię zamieszczono na [Rysunku nr 1 \(Yu i in., 2007\)](#).



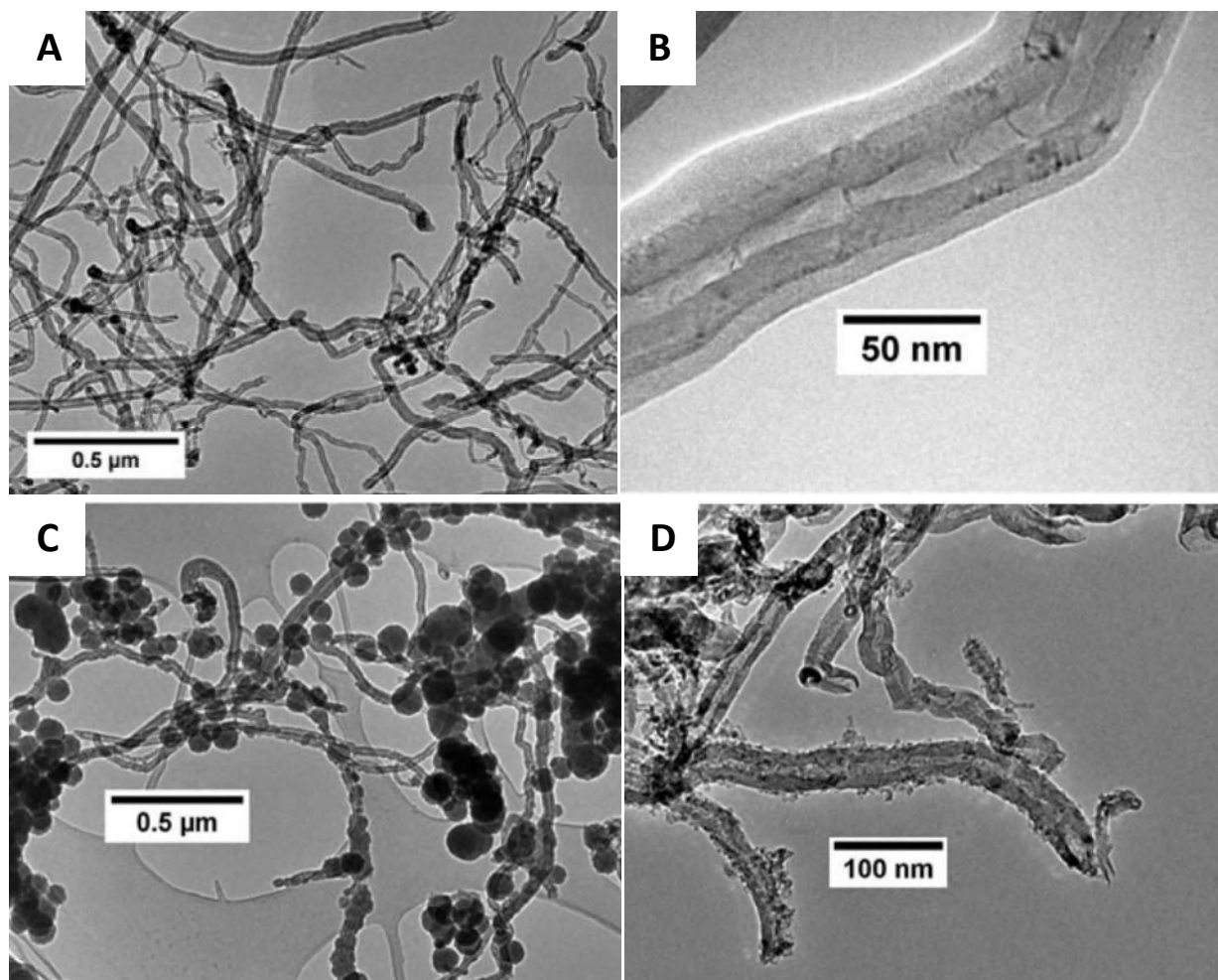
Rysunek nr 1 Mikrografia TEM MWCNTs pokrytych SDS (Reprinted from Carbon, Volume 45, Issue 3, March 2007, [\(Yu i in., 2007\)](#), Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution, Pages No. 618-623, Copyright (2007), with permission from Elsevier – Dodatek B)

Edri i Regev wykorzystali metodę cryo-TEM do analizy mechanizmu dyspergowania nanorurek węglowych w medium zawierającym surowiczą albuminę wołową (BSA), znaną jako białko, którego konformacja zależna jest od pH roztworu. Badali oddziaływania pomiędzy BSA a SWCNTs, zwracając szczególną uwagę na dynamikę dyspergowania SWCNTs [\(Edri i Regev, 2009\)](#).

Parra-Vasquez i in. wykorzystali metodę cryo-TEM do obrazowania spontanicznego dyspergowania ultra długich SWCNTs (średnica 3,2 nm, długość 100 μm) i MWCNTs (średnica 5–15 nm, długość 500 μm) w kwasie chlorosulfonowym. Dzięki mikrografiom cryo-TEM wykazali, że w niskich stężeniach nanorurki węglowe w kwasie chlorosulfonowym są zdyspergowane do pojedynczych nanorurek węglowych i tworzą fazy ciekłokrystaliczne w wysokich stężeniach. Jako mechanizm stabilizacji Autorzy podali stabilizację elektrostatyczną poprzez odwracalne protonowanie ścianek bocznych nanorurek węglowych,

która nie zachodzi dla nanorurek węglowych o dużym odsetku wad i uszkodzeń struktury ścian bocznych (Parra-Vasquez i in., 2010).

Stynoski i in. analizowali wodne dyspersje MWCNTs oraz MWCNTs funkcjonalizowanych nanokrzemionką. Dzięki obrazowaniu TEM i cryo-TEM opisana została nanodispersja MWCNTs oraz morfologia nanokrzemionki. Mikrografie zamieszczono na Rysunku nr 2. Dzięki optymalizacji procesu funkcjonalizacji nanorurek węglowych otrzymano jednorodną warstwę nanokrzemionki, która pokrywała MWCNTs (Stynoski i in., 2013).

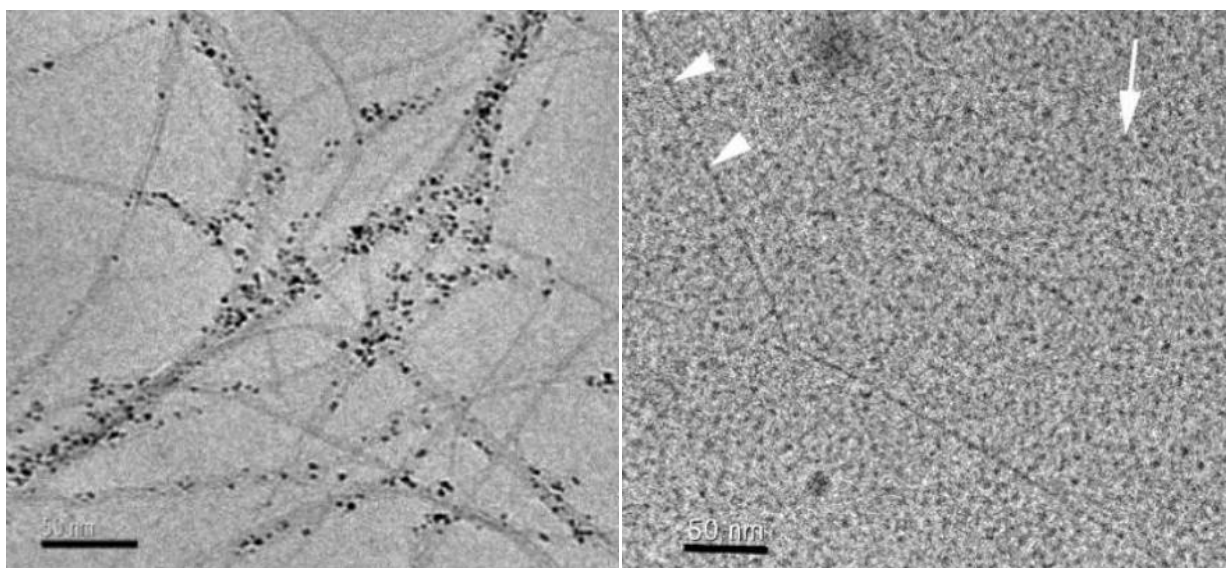


Rysunek nr 2 Mikrografia cryo-TEM MWCNTs funkcjonalizowanych krzemionką (A), mikrografia TEM MWCNTs pokrytej jednorodnie krzemionką (B), mikrografie TEM MWCNTs pokrytych „ziarnami” krzemionki (C), mikrografie TEM niejednorodnie pokryte krzeminką (D) ((Stynoski i in., 2013) Characterization of silica-functionalized carbon nanotubes dispersed in water, Journal of Nanoparticle Research, Volume 15, 1396, 2013, Reproduced with permission from Springer Nature – Dodatek B)

Józwiak i in. oraz Dzida i in. analizowali nanofluidy jonowe, czyli nanofluidy na bazie cieczy jonowych i różnych nanomateriałów węglowych, w tym SWCNTs i MWCNTs. Dzięki wykorzystaniu techniki cryo-TEM po raz pierwszy doświadczalnie potwierdzili

istnienie nanowarstwy cieczy jonowej na powierzchni, nanorurek węglowych. Nanowarstwa cieczy jonowej miała charakter izotropowy, a naukowcy po raz pierwszy określili rzeczywistą grubość tej warstwy (Józwiak i in., 2020) oraz wykazali, że rodzaj MWCNTs nie ma wpływu na grubość nanowarstwy cieczy jonowej (Dzida i in., 2022).

Moore i in. wykorzystując technikę cryo-TEM analizowali nanofluidy utworzone z wodnych roztworów surfaktantów anionowych (SDS, SDBS), kationowych (CTAB), niejonowych lub polimerów (Tween 85, PVP, Pluronic P 103) oraz SWCNTs. Na mikrografiach cryo-TEM przedstawili nanofluid zawierający wodny roztwór SDS z SWCNTs przed i po wirowaniu. W obrazie cryo-TEM po sonikacji widoczne były nanorurki węglowe zarówno pojedyncze jak i w formie agregatów, zawierające metaliczny katalizator, który zlokalizowany był częściej we wnętrzu zagregowanych nanorurek węglowych, a rzadziej występował w pojedynczych nanorurkach węglowych. Naukowcy wywnioskowali, że obecność katalizatora w poplątanych strukturach nanorurek węglowych zwiększa znacząco ich gęstość, stąd wirowanie takich układów jest zdecydowanie bardziej efektywne. Potwierdzeniem tezy był fakt, że na mikrografiach cryo-TEM cieczy znad osadu powstałego po wirowaniu nanofluidu, występowały wyłącznie pojedyncze, zdyspergowane nanorurki węglowe. Według naukowców surfaktant szczelnie pokrywał nanorurki węglowe, co nie było możliwe do zaobserwowania w stanie ciekłym, w analizie metodą cryo-TEM. Na mikrografiach przedstawionych na [Rysunku nr 3](#), widoczne są również micle SDS, zestalone *in situ* cryo-TEM (Moore i in., 2003).



Rysunek nr 3 Mikrografia cryo-TEM SWCNTs pokrytych SDS (A), mikrografia cryo-TEM SWCNTs po wirowaniu, widoczne zestalone *in situ* micle SDS (zaznaczone strzałkami) (B) (Reprinted with permission from (Moore i in., 2003). Copyright 2003 American Chemical Society – Dodatek B)

Duque i in. analizowali układy wodne zawierające SWCNTs w szerokim zakresie pH = 1–11. Jako surfaktant stosowali mieszaninę SDBS i PVP55. PVP55 było stosowane jako drugi surfaktant oraz przeprowadzali polimeryzację *in situ* jego monomeru – winylopirolidonu (VP), mającą na celu stabilizację miceli utworzonych przez SWCNTs i SDBS. Dzięki zastosowaniu PVP55 otrzymali stabilne dyspersje, które charakteryzowały się stałą fotoluminescencją w całym analizowanym zakresie pH. Występowanie pojedynczo zdyspergowanych nanorurek Autorzy potwierdzili wykonując mikrografie cryo-TEM otrzymanych nanofluidów. Naukowcy zaproponowali również model wyjaśniający sposób stabilizacji nanorurek węglowych w zależności od pH układu. W tym modelu PVP55 lub jego monomer VP ulega silnej adsorpcji do zewnętrznych warstw miceli SDBS, poprzez transfer ładunku pomiędzy grupą sulfonową SDBS a atomem azotu pochodzącym z PVP55 lub VP. Przy neutralnym pH sposób owijania się PVP55 wokół SWCNTs zaburza strukturę miceli SDBS, natomiast przy pH kwaśnym sposób owijania się PVP55 ulega zmianie, a polimer owija się wokół układu SDBS-SWCNTs, bez naruszania miceli SDBS (Duque i in., 2008).

Bandyopadhyaya i in. analizowali wodne układy zawierające SWCNTs stabilizowane GA. Mikroobrazowanie cryo-TEM wykonane zostało dla redyspergowanych w wodzie nanorurek węglowych pokrytych GA, otrzymanych w wyniku suszenia nanofluidu składającego się z 3% mas. SWCNTs w 15% mas. wodnym roztworze GA. Na mikroografiach cryo-TEM dobrze widoczne były pojedyncze nanorurki węglowe. Stabilność redyspergowanych stabilizowanych polimerem GA nanorurek węglowych potwierdza mechanizm sterycznej stabilizacji nanorurek węglowych w obecności polimeru. W tym mechanizmie, siła odpychania pomiędzy łańcuchami wykorzystywana jest do stabilizacji układu. W odpowiednim środowisku, które zapewnia ciecz bazowa, łańcuchy polimerowe mają tendencję do odpychania, aby nie ograniczać przestrzeni konformacyjnej każdego z nich. Dzięki temu powlekane polimerem nanorurki węglowe odpychają się od siebie, a dyspersja staje się długoterminowo stabilna (Bandyopadhyaya i in., 2002).

2.5. Badania cytotoksyczności

Intensywny rozwój nanotechnologii oraz szerokie zainteresowanie w zakresie możliwych aplikacji, kieruje uwagę na bezpieczeństwo stosowania nanocząstek i utworzonych z ich udziałem nanofluidów. Charakterystyka nanorurek węglowych w tym wyjątkowe właściwości mechaniczne, fizykochemiczne i termoelektryczne multiplikują liczbę możliwych aplikacji w obszarze przemysłowym, środowiskowym czy medycznym. W związku ze wzrostem liczby publikacji naukowych na temat nanorurek węglowych oraz

stale rosnącą światową produkcją nanorurek węglowych, istotnym jest poznanie ich wpływu na zdrowie ludzkie czy środowisko. Szeroko dyskutowana jest cytotoksyczność nanorurek węglowych zarówno *in vivo* (Lam, 2003; Shvedova i in., 2005; Warheit, 2006) jak i *in vitro* (Cui i in., 2005; Brown i in., 2007; Muller i in., 2008).

Jia i in. analizowali *in vitro* cytotoksyczność SWCNTs i MWCNTs oraz fulerenów. Badacze wykazali cytotoksyczność SWCNTs w makrofagach pęcherzykowych po 6-godzinnej ekspozycji *in vitro*. Makrofagi pęcherzykowe stanowią pierwszą linię obrony immunologicznej w płucach przeciwko inwazyjnym cząstkom, takim jak bakterie czy wirusy. W trakcie badań ustalono, że cytotoksyczność maleje odpowiednio dla SWCNTs, MWCNTs, fulerenów C₆₀ (Jia i in., 2005).

Kagan i in. podali, że niemodyfikowane chemicznie nanorurki węglowe nie są skutecznie rozpoznawane przez komórki odporności, takie jak makrofagi, a funkcjonalizacja chemiczna skutkuje zwiększoną rozpoznawalnością przez makrofagi, co m.in. wykorzystuje się w nanomedycynie. Nerozpoznane przez komórki odporności nanorurki węglowe nie mogą być skutecznie unieszkodliwione, przez co stają się toksyczne (Kagan i in., 2005).

Sato i in. analizowali jak długość wielościennych nanorurek węglowych wpływa na ich cytotoksyczność. W badaniu wykorzystana została linia komórkowa ludzkiej ostrej białaczki monocytowej THP-1 *in vitro* i odpowiedzi podskórnej *in vivo* na kontakt z nanorurkami węglowymi różnej długości. Stosowane nanorurki węglowe o długości 220 nm i 825 nm aktywowały ludzkie monocyty *in vitro*, chociaż odpowiedź była znacznie mniejsza niż w przypadku lipopeptydu i liposacharydu drobnoustrojowego. Nie stwierdzono różnic w aktywności w zależności od długości nanorurek węglowych. Jednakże w badaniach *in vivo*, stopień odpowiedzi zapalnej w tkance podskórnej szczurów po wprowadzeniu nanorurek węglowych o długości 220 nm był znacznie mniejszy niż w przypadku nanorurek węglowych o długości 825 nm. Prawdopodobnie, z uwagi na mniejszy rozmiar nanorurek węglowych o długości 220 nm, makrofagi w sposób skuteczny otoczyły nanorurkę węglową, doprowadzając do jej unieszkodliwienia. W trakcie prowadzenia badań, w wyniku działania nanorurek węglowych, nie stwierdzono ciężkiej odpowiedzi zapalnej typu martwica, zwyrodnienie czy infiltracji neuronów *in vivo* (Sato i in., 2005).

Pulskamp i in. analizowali cytotoksyczność komercyjnie dostępnych SWCNTs (średnica 1,1 nm, długość 5–15 μm, stopień czystości >90% mas.) i MWCNTs (średnica 10–20 nm, długość 10–30 μm, stopień czystości >95% mas. oraz średnica 30–50 nm, długość 10–20 μm, stopień czystości >95% mas.), a także SWCNTs (średnica b.d., długość b.d., stopień czystości b.d.) funkcjonalizowanych kwasem azotowym (V). Część analiz dla

SWCNTs zostało wykonanych na oczyszczonych SWCNTs, aby wykluczyć działanie toksyczne zanieczyszczeń i pozostałości katalizatora w nanorurkach węglowych. W badaniach wykorzystano linię komórkową makrofagów pęcherzyków płucnych szczura oraz linię komórek nabłonka ludzkiego pęcherzyka płucnego. Przedstawione w publikacji dane wskazują, że nanorurki węglowe mają zdolność do przenikania przez błonę komórkową makrofagów szczura, a zatem mogą mieć wpływ na fizjologię komórki i jej funkcjonalność. Nie zaobserwowano żadnej ostrej toksyczności dla żywotności komórek po inkubacji przez 24 godziny ze wszystkimi analizowanymi typami nanorurek węglowych. Żaden z typów nanorurek węglowych nie indukował mediatorów zapalnych NO (tlenek azotu (II)), TNF- α (czynnik martwicy nowotworów - alfa) oraz IL-8 (interleukina-8). W wyniku kontaktu z nanorurkami węglowymi zaobserwowano natomiast rosnącą tendencję do uwalniania TNF z komórek primowanych LPS (lipopolisacharydem bakteryjnym). W badaniach wykryto, zależny od dawki i czasu kontaktu, wzrost wewnątrzkomórkowych reaktywnych form tlenu oraz spadek potencjału błony mitochondrialnej w wyniku kontaktu z komercyjnie dostępnymi nanorurkami węglowymi. Inkubacja z oczyszczonymi nanorurkami nie dała powyższego efektu, co pozwala wnioskować, że za efekty biologiczne komercyjnych nanorurek węglowych odpowiedzialne były zawarte w nich śladowe ilości metali (Pulskamp i in., 2007).

Patlolla i in. analizowali wpływ MWCNTs (średnica 15–30 nm, długość 15–20 μm , stopień czystości >95% mas.) na NHDF (normalne ludzkie fibroblasty skóry). Jako model *in vitro* zastosowano ludzkie komórki skóry, ponieważ w wyniku kontaktu z uszkodzoną skórą nanorurki węglowe mogą przedostawać się do układu naczyniowego człowieka. Komórki fibroblastów biorą też udział w odbudowie uszkodzonej skóry oraz odpowiadają za zachowanie integralności skórnej. Przed badaniem MWCNTs zostały oczyszczone poprzez wygrzewanie w temperaturze 2300 K w atmosferze argonu (2L/min.) w celu usunięcia pozostałości katalitycznego żelaza oraz poddane funkcjonalizacji z użyciem mieszaniny kwasu siarkowego (VI) i kwasu azotowego (V). W wyniku funkcjonalizacji otrzymano nanorurki węglowe zawierające na powierzchni 2–7% mas. grup karboksylowych. Analizowano nanofluidy zawierające 40, 200 i 400 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ MWCNTs otrzymując zdolność do przeżycia komórek po 72 godzinach odpowiednio na poziomie 60, 40 i 30%. W wyniku badania stwierdzono znaczną cytotoksyczność, uszkodzenia DNA, apoptozę ludzkich fibroblastów skóry. W pracy Autorzy wykazali, że struktura molekularna i topologia nanomateriału zawierającego węgiel jest kluczowa dla tego charakterystyki pod kątem cytotoksyczności (Patlolla i in., 2010).

Analizując cytotoksyczność nanofluidów pod uwagę należy wziąć także ciecze bazowe. 1,2-etanodiol stanowi substancję toksyczną dla ludzi i organizmów wodnych. W organizmie człowieka w ścieżce metabolizmu 1,2-etanodiolu bierze udział dehydrogenaza alkoholowa i dehydrogenaza kwasu glikolowego, a produkty metabolizmu są silnie trujące, prowadzą do kwasicy nieodechowej i powikłań narządowych (Winek i in., 1978). Z uwagi na toksyczność 1,2-etanodiolu proponowane są jego nietoksyczne zamienniki takie jak np. 1,2-propanodiol (LaKind i in., 1999). 1,2-propanodiol jest związkiem szeroko stosowanym w kosmetyce, farmaceutyce, przemyśle chłodniczym, zwłaszcza, kiedy medium chłodzące może mieć kontakt z wodą pitną. Toksyczność 1,2-propanodiolu była szeroko analizowana *in vivo*, nie stwierdzono działania toksycznego przy długotrwałym, sięgającym dwóch lat podawaniu doustnym u szczurów (Gaunt i in., 1972). Wykazano również, że 1,2-propanodiol może być podawany jako substytut węglowodanów w diecie szczurów i młodych kurczaków (Ruddick, 1972). 1,3-propanodiol analizowany pod kątem toksyczności nie wykazał działania niekorzystnego na stan kliniczny zwierząt, nie stwierdzono zaburzeń hematologicznych ani parametrów chemicznych surowicy krwi (Gingell i in., 2000). 1,3-propanodiol nie wykazał również toksycznego działania przy narażeniu wziewnym, co ma duże znaczenie w przypadku długotrwałego narażenia na opary i areozole tego związku chemicznego (Scott i in., 2005). Jednakże w badaniu, w którym przez 2–3 miesiące podawano szczurom do picia 15% roztwór wodny 1,3-propanodiolu wykazano zmiany w strukturze wątroby. Zmiany obejmowały hepatocyty, które charakteryzowały się mieszaną populacją małych i powiększonych mitochondrii ze słabo rozwiniętymi cristami (fałdami po wewnętrznej stronie mitochondrium) (Wakabayashi i in., 1991). Podobne wyniki otrzymano dla 30% roztworu wodnego 1,2,3-propanotriolu podawanego szczurom do picia przez okres 2–3-miesiący (Wakabayashi i in., 1991). 1,2,3-propanotriol jest uznawany za związek chemiczny, którego właściwości wpisują się w założenia zielonej chemii, a jego światowa podaż wzrosła z uwagi na regulacje związane z produkcją biodiesla (Gu i Jérôme, 2010). Pod względem toksyczności nie wykazuje działania nieporządanego w kontakcie ze skórą, oczami czy w podaniu doustnym, stanowi również odpowiedni rozpuszczalnik dla innych związków chemicznych w testach toksyczności (Sanderson, 2011).

Literatura przedmiotu szeroko opisuje właściwości cytotoksyczne nanorurek węglowych, jednak analiza toksyczności nanofluidów zawierających nanorurki węglowe nie była szeroko prowadzona, a jest to istotny aspekt w przypadku ich przemysłowego zastosowania (Kumar i in., 2022). Największy problemem przy badaniu cytotoksyczności nanorurek węglowych wynika z braku ich rozpuszczalności w wodzie. Pożywki hodowlane

w większości stanowią roztwory wodne soli mineralnych i związków organicznych. W większości testów toksyczności badaną próbkę rozpuszcza się w pożywce hodowlanej lub w niewielkiej ilości (0,3% mas.) dimetylosulfotlenku DMSO, a następnie w pożywce. Tak przygotowane roztwory podaje się do komórek i inkubuje przez odpowiedni czas. Brak rozpuszczalności MWCNTs w wodzie i ich agregacja oraz opadanie utrudnia znacząco prawidłowe przeprowadzenie testu. W przypadku nanofluidów bazujących na poliolach mieszających się z wodą bez utraty stopnia zdyspergowania, wykonanie badania toksyczności jest możliwe i powinno być wykonywane dla sprawdzenia bezpieczeństwa ich stosowania.

3. Zastosowania nanofluidów

Właściwości charakteryzujące nanofluidy, powodują, że istnieje wiele potencjalnych możliwości ich zastosowania w różnych obszarach takich jak inżynieria przemysłowa, produkcja chemiczna, produkcja energii, w tym ciepła, motoryzacja, produkcja żywności, medycyna, przemysł wojskowy czy branża HVAC. W niniejszej analizie zwrócono szczególną uwagę na zastosowanie nanofluidów w obszarze związanym z zarządzaniem ciepłem. Rozwój technologii, elektromobilność oraz miniaturyzacja urządzeń wymagają znacznej poprawy przewodnictwa cieplnego w porównaniu do konwencjonalnych płynów wymieniających ciepło. Efektywne zarządzanie ciepłem jest niezbędne dla rozwoju wielu obszarów przemysłowych, takich jak produkcja energii ze źródeł odnawialnych, elektryfikacja, produkcja wielkoskalowa, obniżenie śladu węglowego procesów produkcyjnych i transportu.

Nanofluidy mogą znaleźć zastosowanie w instalacjach solarnych takich jak przydomowe instalacje służące do podgrzewania wody czy nawet w elektrowniach skoncentrowanej energii słonecznej (CSP – ang. *Concentrated Solar Power*). Wynika to z wielu zalet jakie posiadają nanofluidy w porównaniu do konwencjonalnych cieczy przenoszących ciepło, takich jak wyższe przewodnictwo cieplne, dzięki obecności zdyspergowanych nanocząstek, możliwość pracy w układach mikrokanalowych bez ryzyka ich zatykania (Murshed i Nieto de Castro, 2012; Tawfik, 2017; Sekhar i in., 2021), optyczną selektywność pozwalającą na wysoką absorpcję światła słonecznego przy jednoczesnym uzyskaniu niskiej emisji w podczerwieni (Arthur i Karim, 2016). Nanocząstki w cieczy bazowej poprzez bezpośrednią absorpcję energii promieniowania słonecznego, minimalizują różnicę temperatury pomiędzy absorberem a medium wymieniającym ciepło, co w konsekwencji zmniejsza straty emisyjne i zwiększa wydajność systemów (Lenert i Wang, 2012). Interesujący obszar zastosowania nanofluidów stanowią również instalacje

fotowoltaiczno-termiczne (PV/T), które oprócz produkcji energii elektrycznej mogą generować energię cieplną pochodzącą z chłodzenia paneli (Ahmadlou i in., 2023; Jiao i in., 2024; K. Liu i in., 2024). Zwiększenie wydajności i efektywności urządzeń (Bioucas i in., 2018) oraz równomierne przekazywanie ciepła, może być osiągnięte dzięki dostosowaniu rodzaju i stężenia nanocząstek oraz typu cieczy bazowej (Arthur i Karim, 2016; Das, 2024). Istnieje możliwość projektowania właściwości fizykochemicznych układu, np. poprzez mieszanie nanofluidów o różnych właściwościach optycznych lub wykorzystanie nanododatków hybrydowych składających się z kilku rodzajów nanocząstek (Vallejo i in., 2019). Celem zastosowania nanofluidów hybrydowych jest dalsza poprawa właściwości termicznych oraz znalezienie kompromisu pomiędzy zaletami i wadami nanofluidów zawierających tylko jeden rodzaj nanocząstek (Minea i Moldoveanu, 2018). Udoskonalenia w odbiorze energii promieniowania słonecznego poprzez zastosowanie nanofluidów, mogą przyczynić się do rozwoju wydajnych systemów skoncentrowanej energii słonecznej (Lenert i Wang, 2012), a ponadto przynieść znaczące korzyści ekonomiczne w porównaniu z konwencjonalnymi cieczami przenoszącymi ciepło (Taylor i in., 2011).

Kolejnym rodzajem zastosowania nanofluidów mogą być generatory pary wodnej wykorzystujące energię słoneczną (Sani i in., 2018). Produkcja pary wodnej ma duże znaczenie dla wielu obszarów, takich jak wytwarzanie energii elektrycznej, produkcja chemiczna, odsalanie wody czy sterylizacja. Wzrost wydajności urządzeń służących do generowania pary wodnej może stanowić rozwiązanie dla obszarów pozbawionych wody pitnej, w obszarach ubogich w zasoby czy pozbawionych dostępu do sieci energetycznej (Sani i in., 2018).

Kryzys energetyczny i polityka paliwowa, a także stopniowe odejście od paliw kopalnych zmusza korporacje motoryzacyjne do poszukiwania nowych rozwiązań w zakresie mobilności. Zwrot w kierunku elektromobilności pomoże zmniejszyć emisję dwutlenku węgla, co wpływa na poszukiwanie bardziej wydajnych metod zarządzania ciepłem w bateriach samochodów elektrycznych (EV – ang. *Electric Vehicles*) i samochodach elektrycznych napędzanych przez ogniwa paliwowe (FCEV – ang. *Fuel Cell Electric Vehicles*). Przemysł motoryzacyjny potrzebuje układów chłodzenia o mniejszej masie płynu chłodzącego i wyższej efektywności (Murshed i Nieto de Castro, 2011). Rosnące zapotrzebowanie na systemy chłodzenia o ultrawysokiej wydajności powoduje, że nanofluidy są coraz częściej rozważane jako potencjalne chłodziwa nowej generacji w przemyśle motoryzacyjnym (Bigdeli i in., 2016). Odpowiednie zarządzanie ciepłem, a w szczególności ograniczanie ryzyka przegrzewania i przechładzania baterii, może przyczynić się do zwiększenia ich wydajności w EV, a co za tym idzie wydłużenie maksymalnego czasu jazdy

w ramach jednego ładowania. Lepsze przewodnictwo cieplne nanofluidów umożliwi również zmniejszenie objętości płynu chłodniczego w EV, tym samym obniżenie masy samochodu (Devendiran i Amirtham, 2016; Chaichan i in., 2023). Możliwość miniaturyzacji systemów wymieniających ciepło i obniżenie wydatku energetycznego na pompowanie (Murshed i Nieto de Castro, 2012), to jedne z zalet jakie niesie za sobą zastosowanie nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło. Ponadto niektórzy autorzy wskazali, że powierzchnia czołowa chłodnicy może zostać zmniejszona nawet o 10% dzięki zastosowaniu nanofluidów, to z kolei może prowadzić do zmniejszenia oporu aerodynamicznego i oszczędności paliwa nawet o 5% (Tawfik, 2017). W obszarze motoryzacji, zastosowanie mogą mieć także nanofluidy na bazie olejów, w szczególności tam, gdzie oprócz właściwości przewodzących ciepło istotne znaczenie mają również właściwości smarne (Asadi i in., 2019).

Nanofluidy mogą znaleźć również zastosowanie jako medium chłodzące w obszarze elektroniki i mikroelektroniki MEMS (ang. *Micro-Electromechanical Systems*) (Murshed i in., 2012; Sekhar i in., 2021). Ponieważ konwekcyjne przekazywanie ciepła jest odwrotnie proporcjonalne do hydraulicznej średnicy kanału, bardzo wysoką wydajność wymiany ciepła można osiągnąć stosując mikrokanały o dowolnym rodzaju przepływu (Murshed i Nieto de Castro, 2017). Jednak główne ograniczenie wydajności chłodzenia mikrokanalowego w rzeczywistości wynika z niskiej zdolności wymiany ciepła konwencjonalnych płynów chłodzących, a nanofluidy mogą znacznie zwiększyć wydajność przenoszenia ciepła w tego typu systemach chłodzenia (Jang i Choi, 2006). Kilka grup badawczych testowało zastosowanie nanofluidów w rurkach cieplnych służących do chłodzenia urządzeń elektrycznych, gdzie zaobserwowano wzrost wydajności chłodzenia (Kang i in., 2006; Liu i Zhu, 2011; Mousa, 2011). Wysokie przewodnictwo cieplne nanofluidów przekłada się na wyższą efektywność energetyczną, lepszą wydajność urządzeń i niższe koszty operacyjne (Murshed i Nieto de Castro, 2012).

Rozwój nanofluidów i rzeczywiste ich zastosowanie jest nadal hamowane przez kilka czynników takich jak brak długoterminowej stabilności sedymentacyjnej, brak uniwersalnego teoretycznego modelu przewidującego właściwości fizykochemiczne, brak wyjaśnienia mechanizmu stabilizacji oraz przewodzenia ciepła oraz złożoność i koszt otrzymywania nanofluidów w skali przemysłowej (Minea i Moldoveanu, 2018; Ali i Salam, 2020). Obecne badania nanofluidów powinny skupiać się na rozwiązaniu powyższych problemów.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Metody badawcze

4.1. Pomiary gęstości

Gęstość 1,2-etanodiolu, 1,2-propanodiolu, 1,3-propanodiolu, 1,2,3-propanotriolu oraz równomolowych mieszanin 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 została zmierzona gęstościomierzem oscylacyjnym Anton Paar DMA 5000M, a gęstość nanofluidów zmierzono gęstościomierzem oscylacyjnym Anton Paar DMA 5000. Przyrządy firmy Anton Paar (Austria) to gęstościomierze z wibrującą rurką oraz automatyczną korekcją lepkości. Urządzenia kalibrowano suchym powietrzem i wodą redestylowaną o przewodnictwie elektrycznym $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ w temperaturze 298,15 K. Wykorzystano metodę rozszerzonej kalibracji, która polega na wykonaniu pomiarów dla wzorca w całym zakresie temperatury. Korektę lepkości wykonano automatycznie. Niepewność pomiaru gęstości wynosiła $\pm 5 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ i $\pm 3 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ odpowiednio dla Anton Paar DMA 5000M i Anton Paar DMA 5000, a niepewność pomiaru temperatury wynosiła $\pm 0,02 \text{ K}$ ([Brzóska i in., 2021](#)). Pomiar gęstości dla pięciu nanofluidów (1,2-propanodiol+k-MWCNTs) wykonał mgr Łukasz Scheller.

4.2. Pomiary przewodnictwa cieplnego

Przewodnictwo cieplne cieczy bazowych i nanofluidów zmierzono za pomocą aparatu Transient Hot Wire (THW-L2, Thermtest Instruments, Europe), miernika przewodnictwa cieplnego techniką gorącego drutu zgodnie z normą ASTM D 7896-19. Metoda gorącego drutu to technika oparta na pomiarze wzrostu temperatury w określonej odległości od liniowego źródła ciepła (gorący drut o długości 60 mm) umieszczonego w badanej próbce. Drut czujnika jest podgrzewany za pomocą źródła prądu stałego, a wzrost temperatury rejestrowany jest poprzez monitorowanie zmiany rezystancji elektrycznej drutu. Temperaturę próbek utrzymywano za pomocą termostatycznej łaźni powietrznej o stabilności temperatury $\pm 0,1 \text{ K}$. Wyniki kalibracji i pomiarów testowych zostały opublikowane w pracy Brzóska i in. ([Brzóska i in., 2021](#)). Przed pomiarem, przyrząd został wykalibrowany przy użyciu ultrafiltrowanej dejonizowanej wody jako wzorca ($0,6065 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ w 298,15 K ([Nieto de Castro i in., 1986](#))). Cieczami wzorcowymi były bezwodna gliceryna (Fluka, stopień czystości 99,5% mas., zawartość wody 150 ppm), toluen (POCH, stopień czystości 99,5% mas., zawartość wody 200 ppm) oraz *n*-heptan (Merck, stopień czystości

99,5% mas., zawartość wody 27 ppm) ([Brzóška i in., 2021](#)). Przyrząd był również testowany przy użyciu 2-propanolu (Sigma-Aldrich, stopień czystości 99,9% mas., zawartość wody 230 ppm), 1-butanolu bezwodnego (Sigma-Aldrich, stopień czystości 99,8% mas., zawartość wody 260 ppm) i 1,2-propanodiolu (Fluka, stopień czystości 99,5% mas., zawartość wody 190 ppm) ([Brzóška i in., 2021](#)). Różnice między przewodnictwem cieplnym uzyskanym w niniejszej pracy dla cieczy wzorcowych a danymi literaturowymi wynoszą 0,00% dla gliceryny; 0,10% dla toluenu; 0,16% dla *n*-heptanu; 3,1% i -2,2% dla 2-propanolu; 3,4%, 0,00%, i -0,33% dla 1-butanolu; i 2,0% oraz 0,00% dla 1,2-propanodiolu ([Brzóška i in., 2021](#)). Szczegółowe wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A1](#) w dodatku A. Niepewność pomiaru przewodnictwa cieplnego oszacowano na $\pm 5\%$.

4.3. Pomiar izobarycznej pojemności cieplnej

Izobaryczną pojemność cieplną mierzono za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego typu Tian-Calvet μ SC-2c (SETARAM, Francja). Aparatura została wykalibrowana w oparciu o efekt Joule'a. Standardem odniesienia był 1-butanol (Sigma-Aldrich, SureSeal, bezwodny, stopień czystości 99,8% mas.). Aparatura została przetestowana przy użyciu *n*-heksanu (POCH, Polska, stopień czystości 99,9% mas.) i benzenu (Sigma-Aldrich, stopień czystości 99,8% mas.). Niepewność pomiaru izobarycznej pojemności cieplnej wynosiła $\pm 2\%$. Izobaryczna pojemność cieplna określa ilość ciepła jaką należy dostarczyć do układu w warunkach izobarycznych, aby temperaturę układu podnieść o 1 K, wówczas jednostką jest $J \cdot K^{-1}$. Jest to wielkość charakterystyczna dla danej substancji, którą można odnieść do 1 kg tej substancji – właściwa izobaryczna pojemność cieplna, wyrażona w jednostkach $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ lub do 1 mola substancji – molowa izobaryczna pojemność cieplna, wyrażona w jednostkach $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Izobaryczna pojemność cieplna jest właściwością substancji istotną z punktu widzenia wielu zastosowań, w szczególności jako układów do magazynowania energii ([Brzóška i in., 2021](#); [Cwynar i in., 2023](#)).

Izobaryczną pojemność cieplną zmierzono również skaningowym kalorymetrem różnicowym typu Tian-Calvet Calprestad (Polska). Szczegółowy opis eksperymentu można znaleźć w pracach Zorębskiego i in. ([Zorębski i in., 2017, 2018](#)). Stała czasowa wynosiła 9,2 s. Próbkę o objętości $2,7 \text{ cm}^3$ przygotowano masowo z niepewnością $\pm 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ kg}$ (półmikrowaga laboratoryjna Sartorius Cubis MSU225S) z wykorzystaniem gęstości próbki. W każdym przypadku (dla pustej celki, celki z próbką referencyjną i celki z próbką mierzoną) stosowano trzystopniowy program temperaturowy. Przebieg pomiaru kalorymetrycznego rozpoczął się od fazy izotermicznej ($5 \cdot 10^3 \text{ s}$) w temperaturze 288,15 K. W kolejnym kroku

stosowano skaning temperaturowy z szybkością ogrzewania $1 \text{ mK}\cdot\text{s}^{-1}$, a ostatnim krokiem była ponownie izoterma ($5\cdot 10^3 \text{ s}$) w temperaturze końcowej 323,15 K. Zarówno celka referencyjna, jak i celka pomiarowa (celki o stałej objętości ok. 3 cm^3) zostały wykonane z odpornej na korozję stali Hastelloy C22. Jako wzorzec odniesienia stosowano benzen (Sigma Aldrich, stopień czystości 99,8% mas.), a pomiary kontrolne przeprowadzono z 1-butanołem (Sigma Aldrich, stopień czystości >99% mas.). Wartości odniesienia dla benzenu porównano z wartością literaturową opublikowaną przez Páramo i in. (Páramo i in., 2006), natomiast wartości otrzymane dla 1-butanolu porównano z danymi literaturowymi opublikowanymi przez Zorębskiego i Góralskiego (Zorębski i Góralski, 2007). Podczas pomiarów utrzymywano stałą temperaturę w laboratorium w granicach $\pm 1 \text{ K}$. Uwzględniając procedurę kalibracji, pomiary testowe, procedurę pomiarową, stopień czystości oraz pomijając poprawkę na przestrzeń parową, niepewność rozszerzoną pomiaru izobarycznej pojemności cieplnej oszacowano na $\pm 1\%$ (współczynnik rozszerzenia $k=2$, poziom ufności 95%) (Cwynar i in., 2023). Pomiary izobarycznej pojemności cieplnej wykonali mgr Adrian Golba i mgr Krzysztof Cwynar.

4.4. Pomiary lepkości dynamicznej

Lepkość czystych polioli zmierzono za pomocą urządzenia ViscoClock (SI Analytics, Niemcy) i wiskozymetrów Ubbelohde'a o stałych $K=0,09740 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$, $K=0,2934 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$ i $K=0,9510 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$ (SI Analytics, Niemcy). Dokładność pomiaru czasu wynosiła $\pm 0,01 \text{ s}$. Do stabilizacji temperatury na poziomie $\pm 0,01 \text{ K}$ stosowano termostat CT 72/2-TT (SI Analytics, Niemcy). Niepewność pomiarów lepkości wynosiła $\pm 1\%$. Lepkość dynamiczną czystych polioli obliczono jako iloczyn lepkości kinematycznej i gęstości cieczy w danej temperaturze.

Właściwości reologiczne nanofluidów zostały zmierzone za pomocą wiskozymetru rotacyjnego LV DV2T (Brookfield Engineering, USA) z adapterem do małych próbek i wrzecionem SC4-18. Do stabilizacji temperatury próbki na poziomie $\pm 0,07 \text{ K}$ zastosowano niskoprofilowy cyrkulator chłodniczy (PolyScience MX7LR-20, USA) zawierający mieszaninę wody z 1,2-etanodiolem. Niepewność pomiarów lepkości wynosiła $\pm 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Brzóska i in., 2021).

4.5. Pomiary w mikroskopii optycznej

Obserwacje struktury morfologicznej nanofluidów przeprowadzono konwencjonalną metodą jasnego pola przy użyciu mikroskopu optycznego CH30 (Olympus, Japonia) wyposażonego w obiektyw MPlan N $50\times/0,75$ i kamerę 5,1 MP ODC 832 (Kern, Niemcy).

Kroplę 0,1 ml każdej próbki umieszczono pomiędzy standardowymi szkiełkami mikroskopowymi. Pomiary widm w mikroskopii optycznej wykonał dr inż. Bertrand Jóźwiak.

4.6. Badania technikami TEM i cryo-TEM

Mikrografie TEM i cryo-TEM uzyskano wysokorozdzielczym mikroskopem Tecnai F20 X-TWIN (firma FEI, Hillsboro, Oregon, USA) wyposażonym w działo elektronowe z emisją polową (FEG – ang. *Field Emission Gun*), pracującym pod napięciem przyspieszającym 200 kV. Obrazy zostały zarejestrowane za pomocą kamery Gatan Rio 16 CMOS 4k (Gatan Inc., Pleasanton, Kalifornia, USA) i przetworzane za pomocą oprogramowania Gatan Microscopy Suite (GMS) (Gatan Inc., Pleasanton, Kalifornia, USA). Przygotowanie próbek przeprowadzono przez witrafikację próbek na siatkach węglowych (Quantifoil R 2/2; Quantifoil Micro Tools GmbH, Großlobichau, Niemcy). Przed użyciem, siatki aktywowano przez 15 sekund w plazmie tlenowej za pomocą środka do czyszczenia plazmowego Femto (Diener Electronic, Ebhausen, Niemcy). Próbki do analizy cryo-TEM przygotowano przez naniesienie kropli (3 μ l) nanofluidu na siatkę, blotowanie bibułą filtracyjną i natychmiastowe zamrażanie w ciekłym etanie przy użyciu w pełni zautomatyzowanego urządzenia do blottingu, Vitrobot Mark IV (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA). Po przygotowaniu zeszlone próbki były przechowywane w ciekłym azocie, dopóki nie zostały włożone do uchwytu kriogenicznego, Gatan 626 (Gatan Inc., Pleasanton, USA) i poddane analizie w transmisyjnym mikroskopie elektronowym w temperaturze 95 K ([Brzóska i in., 2021](#)).

4.7. Pomiary widm Ramana

Do śledzenia oddziaływań między cząsteczkami cieczy bazowych, cząsteczkami stabilizatora i MWCNTs zastosowano konfokalną mikroskopię ramanowską (CRM – ang. *Confocal Raman Microscope*) (WITec alfa 300R, Niemcy). Eksperyment Ramana przeprowadzono z użyciem lasera na ciele stałym pracującego przy długości fali wzbudzenia 532 nm i mocy wzbudzenia 15 mW na próbkę, sprzężonego z mikroskopem konfokalnym za pomocą światłowodu jednomodowego o średnicy 50 μ m. Padające i rozproszone promieniowanie laserowe przepuszczono przez obiektyw Olympus MPLAN 50x/0,76NA. Rozproszona linia została skupiona na światłowodzie wielomodowym o średnicy rdzenia 50 μ m i monochromatorze. Dla każdej próbki rejestrowano 10 widm, a każde z nich mierzono przy użyciu 20 akumulacji, z czasami całkowania 10 s i rozdzielczością 3 cm^{-1} . Monochromator spektrometru sprawdzono za pomocą położenia linii rozpraszania ramanowskiego płytki krzemowej (520,7 cm^{-1}). Przed wykonaniem właściwej analizy

usunięto artefakty pomiarowe, wykonano korekcję linii bazowej i uśrednianie widm dla poszczególnych próbek. Analizy przeprowadzono za pomocą oprogramowania WITecProjectFive Plus. Na koniec, tak przygotowane uśrednione widma poddano analizie dopasowania pasm z wykorzystaniem funkcji Gaussa-Lorentza przy użyciu pakietu oprogramowania Grams 9.2, w celu oszacowania rzeczywistej pozycji, intensywności, zintegrowanej intensywności (równej powierzchni) i szerokości pasma w połowie jego maksimum (FWHM – ang. *Full Width Half Maximum*). Badania wykonano w temperaturze $295,15 \pm 2$ K. Pomiary widm Ramana wykonał dr hab. Mateusz Dulski, prof. UŚ.

4.8. Badania cytotoxyczości

Badania cytotoxyczości nanofluidów przeprowadzono na ludzkich prawidłowych fibroblastach skóry z PromoCell. Do oceny cytotoxyczości wykorzystano MTS, czyli barwną sól 3-(4,5-dimetylotioazol-2-yl)-5-(3-karboksymetoksyfenylo)-2-(4-sulfofenylo)-2H-tetrazol w tak zwanym kolorymetrycznym teście MTS. Procent żywych komórek obliczono porównując wartość absorbancji, dla długości fali wynoszącej 490 nm, próbek badanych z wartością absorbancji próbki kontrolnej i przedstawiono jako wartości średnie z odchyleniem standardowym. Absorbancję próbki kontrolnej przyjęto za 100%. Każdy związek badano indywidualnie w trzech powtórzeniach w jednym eksperymencie, a każdy eksperyment powtórzono cztery razy. Szczegółowy opis eksperymentu został zamieszczony w pracy Brzóska i in. ([Brzóska i in., 2021](#)). Analiza cytotoxyczości została wykonana przez dr. Michała Kuczaka oraz dr hab. Annę Mrozek-Wilczkiewicz, prof. UŚ.

4.9. Badania stabilności

Stabilność sedymentacyjna analizowano w temperaturze 297 ± 2 K z dostępem i bez dostępu światła słonecznego oraz w temperaturze $343,0 \pm 0,1$ K bez dostępu światła słonecznego, przy użyciu ciepłarki laboratoryjnej (Mettler, Niemcy). Przygotowane nanofluidy (50 cm^3) umieszczano w szczelnie zamkniętych, szklanych buteleczkach i przechowywano w określonej temperaturze. Próbki z dostępem do światła były przechowywane w buteleczkach szklanych bezpośrednio wystawionych na działanie światła słonecznego. Obserwacje prowadzono w systemie tygodniowym, analizując wizualnie proces sedymentacji MWCNTs w nanofluidach, świadczący o agregacji MWCNTs i destabilizacji dyspersji.

Stabilność analizowano również poprzez pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego w temperaturze $298,15$ K. Do pomiaru pobierano górną warstwę próbki, przechowywanej

w danych warunkach przez określony czas, tak aby nie nastąpiło wymieszanie dolnej i górnej warstwy próbki.

Kolejnym sposobem analizy stabilności była metoda wirowania przy różnych prędkościach obrotowych (wirówka MiniSpin Eppendorf). Badania przeprowadzono odważając, w oparciu o wyznaczoną gęstość, 1,4 cm³ każdej z próbek, które następnie poddano wirowaniu przy prędkościach obrotowych od 800 do 13 400 obr./min. W zakresie 2 000–8 000 obr./min. stosowano krok co 1 000 obr./min., a następnie 13 400 obr./min. Po wirowaniu analizowano wizualnie dyspersje, oceniano oznaki sedymentacji i agregacji nanocząstek. Próbki odważono z niepewnością $\pm 0,0001$ g (Acculab ATL-224-V). Badania stabilności metodą wirowania wykonał mgr Adrian Golba ([Brzóska i in., 2021](#)).

5. Charakterystyka odczynników

5.1. Ciecze bazowe

1,2-etanodiol stanowi główny składnik płynów chłodniczych, płynów przenoszących ciepło, środków odładzających oraz znajduje zastosowanie w innych gałęziach przemysłu ([Fuller, 1924](#); [Woodward i Gershun, 1993](#); [Yue i in., 2012](#)). 1,2-etanodiol jest również szeroko analizowany przez wiele grup naukowych jako ciecz bazowa w nanofluidach ([Xie i in., 2003](#); [Liu i in., 2005](#); [Harish i in., 2012](#); [Camarano i in., 2016](#); [Sani i in., 2018](#); [Żyła, Vallejo, i Lugo, 2018](#); [Zeroual i in., 2020](#); [Brzóska i in., 2020](#)). Z uwagi na toksyczne właściwości 1,2-etanodiolu ([LaKind i in., 1999](#)) poszukuje się substancji, które mogłyby go skutecznie zastąpić w wielu obszarach. 1,2-etanodiol otrzymywany jest głównie w wyniku przetwórstwa ropy naftowej, co stanowi kolejny powód, przemawiający za potrzebą poszukiwania jego zamienników. Glikole propylenowe, poza pochodzeniem petrochemicznym, są otrzymywane na masową skalę również ze źródeł odnawialnych, dzięki czemu stanowią dobrą alternatywę dla 1,2-etanodiolu. Wpływ nanofluidów na organizm człowieka nie jest całkowicie wyjaśniony, dlatego poszukiwanie „zielonych” nanofluidów stało się jeszcze bardziej istotne ([Pereira i in., 2022](#)). 1,2-propanodiol otrzymywany jest z 1,2,3-propanotriolu w wyniku reakcji katalitycznego uwodornienia. 1,2,3-propanotriol stanowi odpad przy produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczonych, czyli paliwa typu biodiesel, co wpływa na poziom zrównoważenia 1,2-propanodiolu otrzymywanego w tym procesie ([Monteiro i in., 2018](#)). W Europie największa produkcja 1,2-propanodiolu ze źródeł odnawialnych odbywa się w zakładzie ORLEN Południe w Trzebini ([Główka i Krawczyk, 2023](#)). 1,2-propanodiol otrzymywany z 1,2,3-propanotriolu posiada o 80% niższy ślad węglowy (od wytworzenia do dostarczenia – ang. „*cradle do gate*”) od 1,2-propanodiolu

produkowanego w wyniku rafinacji ropy naftowej. Alternatywą może być również 1,3-propanodiol, który charakteryzuje się niższą niż 1,2-propanodiol lepkością w niskich temperaturach. Proces otrzymywania 1,3-propanodiolu ze źródeł odnawialnych opracowany przez firmę DuPont Tate i Lyle Bio Products generuje o 56% mniejszą emisję gazów cieplarnianych i o 42% niższe zużycie energii z nieodnawialnych źródeł w porównaniu do procesu produkcji 1,3-propanodiolu pochodzenia petrochemicznego (DuPont Tate i Lyle Bio Products Company, LLC, 2016; [Brzóska i in., 2021](#)). Oba propanodiole są nietoksyczne, a ich właściwości fizykochemiczne pozwalają na wykorzystanie w wielu produktach takich jak płyny chłodnicze, środki do odladzania czy ciecze przenoszące ciepło. Propanodiole charakteryzują się niską temperaturą krystalizacji oraz wysoką podatnością na biodegradację.

Jako ciecz bazową analizowano również 1,2,3-propanotriol, z uwagi na najwyższe przewodnictwo cieplne spośród rozważanych polioli. Jednakże, 1,2,3-propanotriol posiada wysoką lepkość, co znacząco ogranicza możliwość zastosowania go jako medium bazowe w cieczach przenoszących ciepło lub wymaga stosowania dodatku związku upłynniającego (Gu i Jérôme, 2010). Wysoka lepkość 1,2,3-propanotriolu wpływa na wzrost wydatku energetycznego w trakcie tłoczenia lub pompowania go jako medium w układach chłodniczych, ponadto 1,2,3-propanotriol posiada silne właściwości higroskopijne, co w przypadku wielu aplikacji może wykluczać go z zastosowania z uwagi na niestabilność właściwości fizykochemicznych. Dodatkowo 1,2,3-propanotriol w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia ulega degradacji, a w wyniku jego rozkładu powstają różnorodne produkty, takie jak akroleina, aldehyd octowy, aldehyd propionowy, alkohol allilowy, metanol, etanol, formaldehyd, kwas mlekowy, kwas mrówkowy, 1,2-propanodiol, glikolipidy, produkty gazowe (Qadariyah i in., 2011).

W [Tablicy nr 7](#) zamieszczono nazwy, numery CAS, wzory sumaryczne i masy molowe oraz akronimy badanych polioli, a [Tablica nr 8](#) zawiera stopień czystości, zawartość wody oraz gęstość (ρ), współczynnik załamania światła (n_D), lepkość dynamiczną (η), i przewodnictwo cieplne (λ) badanych polioli w temperaturze 298,15 K. W dalszej części pracy wykorzystywane będą nazwy zwyczajowe lub akronimy cieczy bazowych.

Poliole zostały osuszone w wyparce obrotowej Hei-VAP Advantage Heidolph podłączonej do pompy próżniowej w zakresie ciśnienia do $2,0 \cdot 10^5$ Pa, w temperaturze do 378,15 K, po osuszeniu ciecze przechowywane były w szczelnie zamkniętych butelkach nad sitami molekularnymi 4A (Chempur, Polska). Współczynnik załamania światła zmierzono za pomocą przystawki refraktometrycznej do gęstościomierza Abbemat RXA 170 (Anton Paar, Austria) z niepewnością pomiarową $\pm 5 \cdot 10^{-4}$.

Tablica nr 7 Charakterystyka analizowanych polioli

Nazwa zwyczajowa	Nazwa wg IUPAC	CAS	Wzór sumaryczny	Masa molowa, g·mol ⁻¹	Akronim
1,2-etanodiol	etano-1,2-diol	107-21-1	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	MEG
1,2-propanodiol	propano-1,2-diol	57-55-6	C ₃ H ₈ O ₂	76,09	MPG
1,3-propanodiol	propano-1,3-diol	504-63-2	C ₃ H ₈ O ₂	76,09	PDO
gliceryna	propano-1,2,3-triol	56-81-5	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	G

Tablica nr 8 Charakterystyka badanych polioli. Stopień czystości, gęstość, współczynnik załamania światła, lepkość dynamiczna, przewodnictwo cieplne w 298,15 K i zawartość wody w cieczach bazowych

Ciecz bazowa	Stopień czystości* (% mas.)	ρ (kg·m ⁻³)	n_D (-)	η (mPa·s)	Zawartość wody po suszeniu (ppm)	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
MEG	99,9	1109,84 ¹	1,4313	17,10 ¹	180	0,247 ¹
MPG	99,5	1032,61 ²	1,4320	43,80 ²	200	0,201 ²
PDO	99,7	1049,53 ²	1,4391	40,12 ²	240 ²	0,222 ²
G	99,5	1258,91	1,4744	925,95	500	0,283

* - stopień czystości deklarowany przez producenta

¹([Brzóška i in., 2020](#)), ²([Brzóška i in., 2021](#))

W celu potwierdzenia czystości polioli wyniki pomiarów właściwości fizykochemicznych porównano z dostępną literaturą. W przypadku gęstości 1,2-etanodiolu uzyskano bardzo dobrą zgodność z danymi literaturowymi. Dla wyników opublikowanych przez Matsumoto i in. ([Matsumoto i in., 1977](#)), Zemánková i in. ([Zemánková i in., 2013](#)), Zorębskiego i Lubowiecką-Kostkę ([Zorębski i Lubowiecka-Kostka, 2009](#)) otrzymano zgodność o odchyleniu względnym równym odpowiednio $RD=-0,0045\%$, $RD=0,0045\%$, $RD=0,0036\%$. Najlepszą zgodność otrzymano z danymi literaturowymi opublikowanymi przez Douheret i Pal ([Douheret i Pal, 1988](#)) o odchyleniu względnym $RD=0,0018\%$. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A2](#) w dodatku A.

Podobną analizę dla 1,2-etanodiolu przeprowadzono dla wyników współczynnika załamania światła. Uzyskano dobrą zgodność wyników z danymi literaturowymi opublikowanymi przez Jiménez i in. ([Jiménez i in., 2001](#)), Rodrigues i Francesconi ([Rodrigues i Francesconi, 2011](#)) oraz Zorębskiego i Waligórę ([Zorębski i Waligóra, 2008](#)) otrzymano zgodność o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=0,062\%$, $RD=0,034\%$ i $RD=0,026\%$. Najlepszą zgodność z danymi literaturowymi otrzymano dla wyników

opublikowanych przez Tsierkezos i Molinou (Tsierkezos i Molinou, 1998) o odchyleniu względnym $RD=0,020\%$. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A2](#) w dodatku A.

W przypadku gęstości 1,2-propanodiolu uzyskano dobrą zgodność z danymi literaturowymi. Dla wyników opublikowanych przez Zemánková i in. (Zemánková i in., 2013), Romero i in. (Romero i in., 2008) oraz Zorębskiego i in. (Zorębski i in., 2008) otrzymano zgodność o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=-0,0097\%$, $RD=-0,024\%$, $RD=0,0068\%$. Najlepszą zgodność z danymi literaturowymi otrzymano dla wyników opublikowanych przez Bajić i in. (Bajić i in., 2013) o odchyleniu względnym $RD=0,0021\%$. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A2](#) w dodatku A.

Podobną analizę dla 1,2-propanodiolu przeprowadzono dla wyników współczynnika załamania światła. Uzyskano dobrą zgodność wyników danymi literaturowymi dla wyników opublikowanych przez Bajić i in. (Bajić i in., 2013), Fontao i Iglesias (Fontao i Iglesias, 2002), otrzymano zgodność o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=0,074\%$ i $RD=0,069\%$. Najlepszą zgodność z danymi literaturowymi otrzymano dla wyników opublikowanych przez George i Sastry (George i Sastry, 2003) o odchyleniu względnym $RD=0,041\%$ oraz Rodrigues i Francesconi (Rodrigues i Francesconi, 2011) o odchyleniu względnym $RD=0,041\%$. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A2](#) w dodatku A.

W przypadku gęstości 1,3-propanodiolu uzyskano dobrą zgodność z danymi literaturowymi. Dla wyników opublikowanych przez Romero i in. (Romero i in., 2008), Zorębskiego i in. (Zorębski i in., 2008), Bajić i in. (Bajić i in., 2013), otrzymano zgodność o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=-0,080\%$, $RD=-0,024\%$ i $RD=-0,022\%$. Najlepszą zgodność z danymi literaturowymi otrzymano dla wyników opublikowanych przez Zemánková i in. (Zemánková i in., 2013) o odchyleniu względnym $RD=0,014\%$. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A2](#) w dodatku A.

Podobną analizę dla 1,3-propanodiolu przeprowadzono dla wyników współczynnika załamania światła. Uzyskano dobrą zgodność z danymi literaturowymi dla wyników opublikowanych przez Bajić i in. (Bajić i in., 2013), Fontao i Iglesias (Fontao i Iglesias, 2002) oraz Rodrigues i Francesconi (Rodrigues i Francesconi, 2011), otrzymano zgodność o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=0,079\%$, $RD=0,081\%$ i $RD=0,040\%$. Najlepszą zgodność z danymi literaturowymi otrzymano dla wyników opublikowanych przez George i Sastry (George i Sastry, 2003) o odchyleniu względnym $RD=0,033\%$. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A2](#) w dodatku A.

W przypadku gęstości 1,2,3-propanotriolu uzyskano dobrą zgodność z danymi literaturowymi. Dla wyników opublikowanych przez Romero i in. (Romero i in., 2008), Belda

Maximino i in. (Belda Maximino, 2009), Prieto i in. (Prieto i in., 2016), otrzymano zgodność o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=0,014\%$, $RD=0,074\%$ i $RD=0,040\%$. Najlepszą zgodność z danymi literaturowymi otrzymano dla wyników opublikowanych przez Li i in. (Li i in., 2007) o odchyleniu względnym $RD=0,080\%$. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A2](#) w dodatku A.

Podobną analizę dla 1,2,3-propanotriolu przeprowadzono dla wyników współczynnika załamania światła. Uzyskano dobrą zgodność z danymi literaturowymi dla wyników opublikowanych przez Spangler i Davies (Spangler i Davies, 1943), Cháfer i in. (Cháfer i in., 2014) i Uosaki i in. (Uosaki i in., 2004) otrzymano zgodność o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=0,15\%$, $RD=0,12\%$ i $RD=0,15\%$. Najlepszą zgodność z danymi literaturowymi otrzymano dla wyników opublikowanych przez Moreira i in. (Moreira i in., 2009) o odchyleniu względnym $RD=0,058\%$. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr A2](#) w dodatku A.

Pośród analizowanych polioli, kolejno najwyższe po 1,2,3-propanotriolu przewodnictwo cieplne posiada 1,2-etanodiol, przy jednocześnie najniższej lepkości dynamicznej. Ponieważ 1,2-etanodiol jest najczęściej stosowanym układem bazowym w cieczech przenoszących ciepło, istotnym było, aby zaproponować ciecz bazową o zbliżonej wartości przewodnictwa cieplnego. Zbliżone wartości przewodnictwa cieplnego do 1,2-etanodiolu ($0,247 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze 298,15 K) ([Brzóska i in., 2020](#)) uzyskano dla mieszaniny równomolowej MPG+G oraz PDO+G wynoszące odpowiednio $0,243 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ oraz $0,253 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze 298,15 K. Zastosowanie równomolowych mieszanin biopolioli pozwoliło na otrzymanie układów o porównywalnym przewodnictwie cieplnym do 1,2-etanodiolu przy jednocześnie względnie niskiej lepkości dynamicznej cieczy bazowych. Płyny przenoszące ciepło powinny charakteryzować się wysokim przewodnictwem cieplnym i względnie niską lepkością dynamiczną ([Vallejo i in., 2019b](#)).

W badaniach wykorzystano 7 różnych układów bazowych (1,2-propanodiol i 1,3-propanodiol pochodzące ze źródeł odnawialnych, 1,2,3-propanotriol pochodzenia roślinnego oraz równomolowe mieszaniny 1,2-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem oraz 1,3-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem, w ramach porównania, badano układy na bazie 1,2-etanodiolu pochodzenia petrochemicznego oraz na bazie mieszaniny równomolowej 1,2-etanodiolu z 1,2,3-propanotriolem). 1,2-etanodiol i 1,2-propanodiol zostały zakupione z firmy Orlen S.A. 1,3-propanodiol pochodził z firmy DuPont Tate i Lyle Bio Products Company, LLC, a 1,2,3-propanotriol pochodził z firmy Wratislavia Biodiesel S.A.

Składy poszczególnych układów bazowych oraz ich podstawowe właściwości fizykochemiczne przedstawiono w [Tablicy nr 9](#).

Układy bazowe posłużyły do przygotowania nanofluidów z dwoma rodzajami nanorurek węglowych, co ostatecznie pozwoliło na przygotowanie 14 typów nanofluidów o wzrastającym udziale nanorurek węglowych.

Tablica nr 9 Składy i charakterystyka badanych układów bazowych w temperaturze 298,15 K

Układ bazowy	Ułamek molowy	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
MEG	1	1109,84 ¹	17,10 ¹	0,247 ¹
MPG	1	1032,61 ²	43,80 ²	0,201 ²
PDO	1	1049,53 ²	40,12 ²	0,222 ²
G	1	1257,91	925,95	0,283
MEG-G	0,5/0,5	1194,73	120,95	0,269
MPG-G	0,5/0,5	1148,39	225,60	0,243
PDO-G	0,5/0,5	1156,26	161,93	0,253

¹[\(Brzóska i in., 2020\)](#), ²[\(Brzóska i in., 2021\)](#)

5.2. Wielościenne nanorurki węglowe

W niniejszej pracy do badań wykorzystano wielościenne nanorurki węglowe o różnych rozmiarach i stopniu czystości. Krótkie wielościenne nanorurki węglowe (k-MWCNTs) stanowiły produkt komercyjny i zostały zakupione z firmy Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. Mikrografię SEM k-MWCNTs zamieszczono na [Rysunku nr 4A](#), a właściwości charakteryzujące k-MWCNTs zamieszczono w [Tablicy nr 10](#).

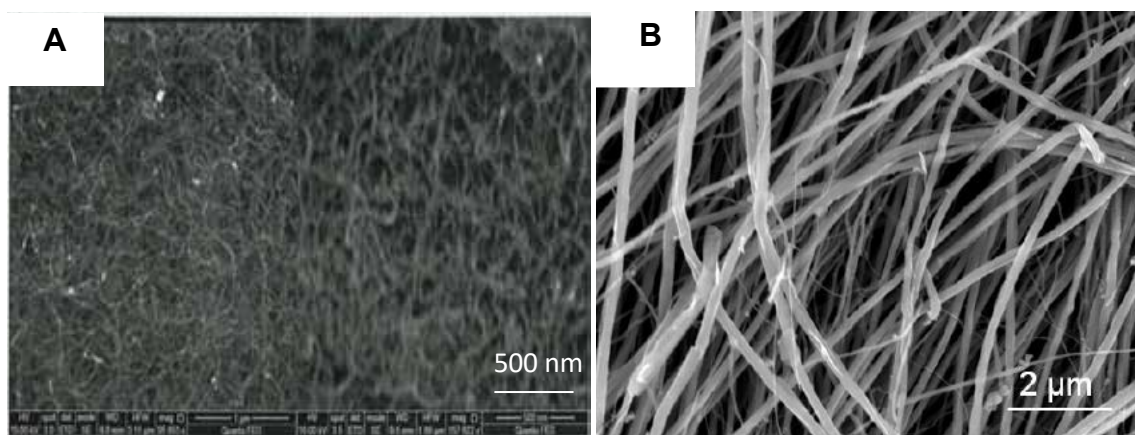
Długie nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs (d-MWCNTs) stanowiły nanorurki węglowe zsyntetyzowane metodą katalitycznego osadzania z fazy gazowej (c-CVD) przez grupę prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Metoda otrzymywania d-MWCNTs została opisana w pracy Kolanowskiej i in. ([Kolanowska i in., 2017](#)). Proces prowadzony jest w wysokich temperaturach, rzędu 1030 K w obecności gazu obojętnego i katalizatora na bazie żelaza (FeCp_2 ferrocenu), polega na rozkładzie związków będących prekursorami węgla (toluen), które w kolejnym kroku tworzą nanorurki węglowe ([Kolanowska i in., 2017](#)). Symbol 16h odnosi się do czasu trwania procesu otrzymywania metodą c-CVD wynoszącego 16 godzin. Mikrografię SEM d-MWCNTs opublikowano w pracy Brzóska i in. ([Brzóska i in., 2020](#)) oraz zamieszczono na [Rysunku nr 4B](#). Właściwości charakteryzujące d-MWCNTs zamieszczono w [Tablicy nr 10](#).

Nanorurki węglowe k-MWCNTs i d-MWCNTs różniły się przede wszystkim długością (l), która dla k-MWCNTs wynosiła od 0,5 do 2,0 μm , a dla d-MWCNTs wynosiła 770 μm . W trakcie oceny wizualnej nanorurek węglowych wyraźnie widoczne były różnice w obrazie makroskopowym, k-MWCNTs stanowiły zwarte sproszkowane ciało stałe, o wyższej gęstości nasypowej, natomiast d-MWCNTs stanowiły lekkie aglomeraty o zdecydowanie niższej gęstości nasypowej.

Tablica nr 10 Charakterystyka wielościennych nanorurek węglowych wykorzystanych w badaniach

MWCNTs	Zawartość węgla (% mas.)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Powierzchnia właściwa ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Zewnętrzna średnica (nm)	Wewnętrzna średnica (nm)	l (μm)
k-MWCNTs	>95 ¹	2,1·10 ³ ¹	>40 ¹	50–80 ¹	5–15 ¹	0,5–2,0 ¹
d-MWCNTs	98 ²	2,1·10 ³ ²	22 ²	60–80 ²	–	770 ²

¹(Brzóska i in., 2021), ²(Brzóska i in., 2020)



Rysunek nr 4 Mikrografie SEM k-MWCNTs (A) i d-MWCNT (B) (Brzóska i in., 2020)

Mikrografie TEM pierwotnych nanorurek węglowych

Wykonano mikrografie TEM pierwotnych nanorurek węglowych k-MWCNTs i d-MWCNTs, które przedstawiono na Rysunkach 5-17. Otrzymane mikrografie pozwalają stwierdzić, że analizowane szarże są stosunkowo niejednorodne i charakteryzują się różnorodnością struktury krystalograficznej. Na Rysunku nr 5A zamieszczono mikroografię TEM aglomeratu k-MWCNTs, a na Rysunku 5B mikroografię TEM aglomeratu d-MWCNTs. Wyraźnie widoczne są splątane struktury węglowe, a obrazy pojedynczych nanorurek

węglowych nakładają się na siebie. Na obrzeżach aglomeratów możliwe jest zaobserwowanie pojedynczych nanorurek węglowych o nieregularnych kształtach i wymiarach. Na [Rysunku nr 6A](#) zamieszczono mikroografię TEM przedstawiającą układ składający się z trzech równoległych złączonych k-MWCNTs, a na [Rysunku nr 6B](#) widoczna jest para złączonych d-MWCNTs składająca się z dobrze wykształconej wielościennej nanorurki węglowej i nanorurki węglowej o znacząco mniejszej liczbie ścian. Nanorurki węglowe ściśle przylegają do siebie wzdłuż ścian bocznych. Na [Rysunku nr 7A](#) zamieszczono mikroografię TEM przedstawiającą dwie nanorurki węglowe k-MWCNTs owinięte spiralnie wokół siebie, a na [Rysunku 7B](#) spiralnie owinięte wokół siebie nanorurki węglowe d-MWCNTs.

Na [Rysunku 8A](#) i [8B](#) zamieszczono mikrografie pojedynczych nanorurek węglowych odpowiednio k-MWCNTs i d-MWCNTs. W przypadku obu rodzajów nanorurek węglowych, wyraźnie widoczny jest wewnętrzny rdzeń i zewnętrzna ściana, umożliwiające określenie średnicy wewnętrznej i zewnętrznej nanorurek węglowych. W przypadku k-MWCNTs, które stanowią produkt dostępny komercyjnie, producent podał wymiary wewnętrznej średnicy w zakresie 5–15 nm, a wymiar zewnętrznej średnicy w zakresie 50–80 nm. Na podstawie mikrografii można określić wewnętrzną średnicę k-MWCNTs na ok. 10 nm, a zewnętrzną średnicę na ok. 50 nm. Oba wymiary potwierdzają zatem dane podane przez producenta nanomateriału. Nanorurki węglowe d-MWCNTs otrzymane przez grupę prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, zostały scharakteryzowane przez naukowców jedynie wymiarem zewnętrznej średnicy, którą oszacowano na 60–80 nm. Na podstawie mikrografii TEM można oszacować wymiar zewnętrznej średnicy na ok. 60 nm, potwierdzając tym samym wartość podaną przez twórców, a wymiar wewnętrznej średnicy na ok. 20 nm.

Na [Rysunku nr 9A](#) i [9B](#) zamieszczono mikrografie TEM nanorurek węglowych odpowiednio k-MWCNTs i d-MWCNTs z widocznymi pozostałościami katalizatora metalicznego na bazie żelaza. Katalizator metaliczny wykorzystywany do otrzymywania MWCNTs ma wymiar ok. 10–50 nm. Pozostałości katalizatora na mikroografiach TEM przedstawiających MWCNTs zaobserwowało wiele grup badawczych ([Moodley i in., 2009](#); [Čaplovičová i in., 2010](#); [Feng i in., 2011](#); [Boncel i in., 2014](#)).

Pomimo ciągłego doskonalenia metod otrzymywania nanorurek węglowych, w procesie dochodzi do powstawania defektów w skali atomowej, które przekładają się na defekty w skali mikroskopowej. Na [Rysunkach nr 10A](#) i [10B](#) zamieszczono mikrografie TEM przedstawiające odpowiednio k-MWCNTs i d-MWCNTs przypominające łańcuszki. Čaplovičová i in. zaobserwowali podobne łańcuchowe struktury MWCNTs zbudowane

z wydrążonych struktur przypominających pierścienie lub ogniwa łańcucha, zawierających nanocząstki katalizatora, połączonych ze sobą (Čaplovičová i in., 2010). Pierścienie łańcucha węglowego mogą różnić się od siebie wymiarami i przybierać kształt eliptyczny, sękowy lub sercowaty. Na Rysunkach 11A i 11B zamieszczono mikrografie TEM przedstawiające k-MWCNTs przypominające pędy bambusa. Budowę nanorurek węglowych przypominających pędy bambusa determinuje zewnętrzna ściana nanorurki, ponieważ pozostaje ciągła wzdłuż całej nanorurki. Podobne struktury zaobserwowali Feng i in. (Feng i in., 2008). Jia i in. w pracy przeglądowej przytoczyli różne metody kontrolowanego selektywnego otrzymywania nanorurek węglowych przypominających pędy bambusa, przedstawiając je na mikrografiach TEM (Jia i in., 2017). Lin i in. za pomocą mikrografii TEM zarejestrowali dynamikę tworzenia się struktur przypominających pędy bambusa oraz opisali mechanizm tego procesu (Lin i in., 2007).

Zaszczepienie defektu we wzrastającej nanorurce węglowej może skutkować pojawieniem się struktur w formie supełków lub spirali. Na Rysunku nr 12A i 12B zamieszczono mikrografie TEM przedstawiające defekty pierwotne w postaci supełków odpowiednio dla k-MWCNTs i d-MWCNTs. Możliwe jest również zawijanie się nanorurek węglowych w spirale, za co odpowiedzialne są defekty w skali atomowej, takie jak topologia, występowanie pierścieni pięciowęglowych i siedmiowęglowych, kąt zniekształcenia hybrydyzacji sp^2 w kierunku hybrydyzacji sp^3 czy odchylenia od współosiowości orbitali π . Na Rysunku nr 13A i 13B zamieszczono mikrografie TEM nanorurek węglowych zwiniętych spiralnie. W przypadku spiralnie zwiniętych nanorurek węglowych, zewnętrzna ściana może oddziaływać z samą sobą, tworząc trudne do zdyspergowania aglomeraty.

Mikrografie TEM przedstawiające nanorurki k-MWCNTs i d-MWCNTs zakończone w formie iglic zamieszczono odpowiednio na Rysunku nr 14A i 14B. Jako jedni z pierwszych, stosując obrazowanie TEM, zaobserwowali to Iijima i in. wyjaśniając, że stożkowo zakończona nanorurka węglowa przechodzi w formę cylindryczną poprzez wady w budowie, które wywołują negatywną krzywiznę, a za wadę w topologii uznali pojedynczy pięciowęglowy pierścień (Iijima, 1991). Tsang i in. otrzymali podobne mikrografie TEM nanorurek węglowych, które traktowano stężonym kwasem azotowym (V) w celu otwarcia zakończeń nanorurek węglowych. Naukowcy wykazali, że kwas azotowy (V) oddziaływał z tymi obszarami nanorurek węglowych, gdzie występowały defekty topologiczne, w szczególności pierścienie inne niż sześciowęglowe (Tsang i in., 1994).

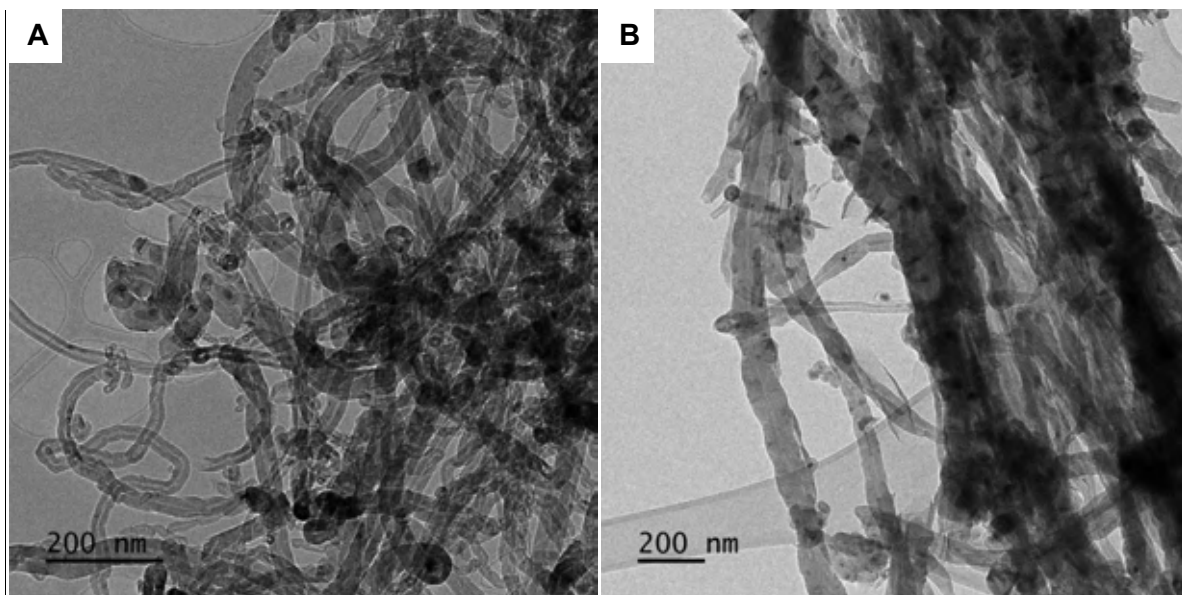
Na Rysunku nr 15A i 15B zamieszczono mikrografie TEM przedstawiające efekt teleskopowy dla d-MWCNTs. Cumings i Zettl analizowali efekt teleskopowy MWCNTs

w sposób kontrolowany i odwracalny wykorzystując obrazowanie TEM. Wykazali, że wielokrotne wysuwanie i wsuwanie wewnętrznych rdzeni wielościennych nanorurek węglowych nie ujawniło zużycia lub zmęczenia materiału w skali atomowej (Cumings i Zettl, 2000). Moore i in. za pomocą obrazowania TEM zarejestrowali powstanie efektu teleskopowego *in situ* dla MWCNTs. Naukowcy w pierwszym kroku dokonali zaostrzenia zakończenia nanorurki węglowej poprzez zbliżenie do niej sterowanej piezoelektrycznie końcówki wolframowej i podanie impulsu napięcia elektrycznego. W wyniku tego doszło do lokalnego i kontrolowanego złuszczenia się zewnętrznej ściany nanorurki węglowej dając tym samym początek efektu teleskopowego. W kolejnym kroku poprzez wolframową końcówkę, wewnętrzne ściany MWCNTs były wysuwane na zewnątrz i wsuwane do środka nanorurki węglowej przy ciągłych pomiarach przewodnictwa elektrycznego (Moore i in., 2016). W analizowanych przypadkach spontanicznego i kontrolowanego powstawania efektu teleskopowego, przed etapem wysunięcia rdzenia następuje etap eksfoliacji zewnętrznej warstwy zakończenia nanorurki węglowej. Spontaniczne powstawanie efektu teleskopowego może być efektem uszkodzenia nanorurki w wyniku stresu wywołanego obciążeniem rozciągającym (Gojny i in., 2003).

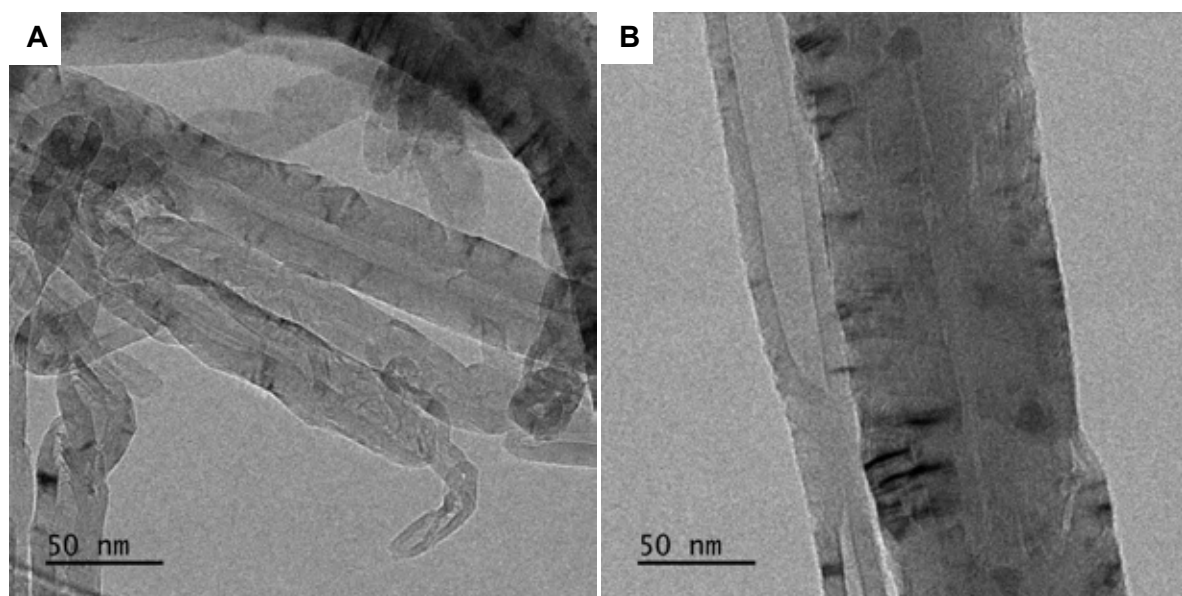
Na [Rysunku nr 16A](#) zamieszczono mikroografię TEM nanorurek węglowych d-MWCNTs z widoczną od frontu nanorurką o otwartym zakończeniu. Takie zakończenia nanorurek węglowych łatwo ulegają funkcjonalizacji lub często postępującej dalszej eksfoliacji warstw zewnętrznych nanorurki węglowej, co może być początkiem defektu w postaci efektu antenowego. Na [Rysunku nr 16B](#) zamieszczono mikrografie TEM d-MWCNTs z zaznaczonymi miejscami widocznej eksfoliacji zewnętrznych ścian nanorurek węglowych, zarówno w obszarze terminalnym jak i w obszarze środkowym.

Pomimo opracowania wielu metod otrzymywania nanorurek węglowych nie udało się opracować metody idealnej, pozwalającej na selektywne otrzymywanie nanorurek o jednakowych wymiarach i właściwościach. W trakcie syntezy nanorurek węglowych powstają również amorficzne formy węglowe oraz krótkie otwarte struktury przypominające rurki, które mogą osadzać się na powierzchni nanorurek węglowych (Heister i in., 2010) i wpływać na ich stabilizację (Brzóska i in., 2021). Na [Rysunku nr 17A](#) i [17B](#) zamieszczono mikrografie przedstawiające amorficzne formy węgla na powierzchni nanorurek węglowych odpowiednio k-MWCNTs i d-MWCNTs. Amorficzne i przypominające krótkie rurki formy węgla występujące na powierzchni nanorurek węglowych mogą wpływać na ich właściwości mechaniczne takie jak wytrzymałość i elastyczność oraz właściwości fizykochemiczne takie jak przewodnictwo cieplne i elektryczne, czy właściwości korozyjne (Moseenkov i in., 2023).

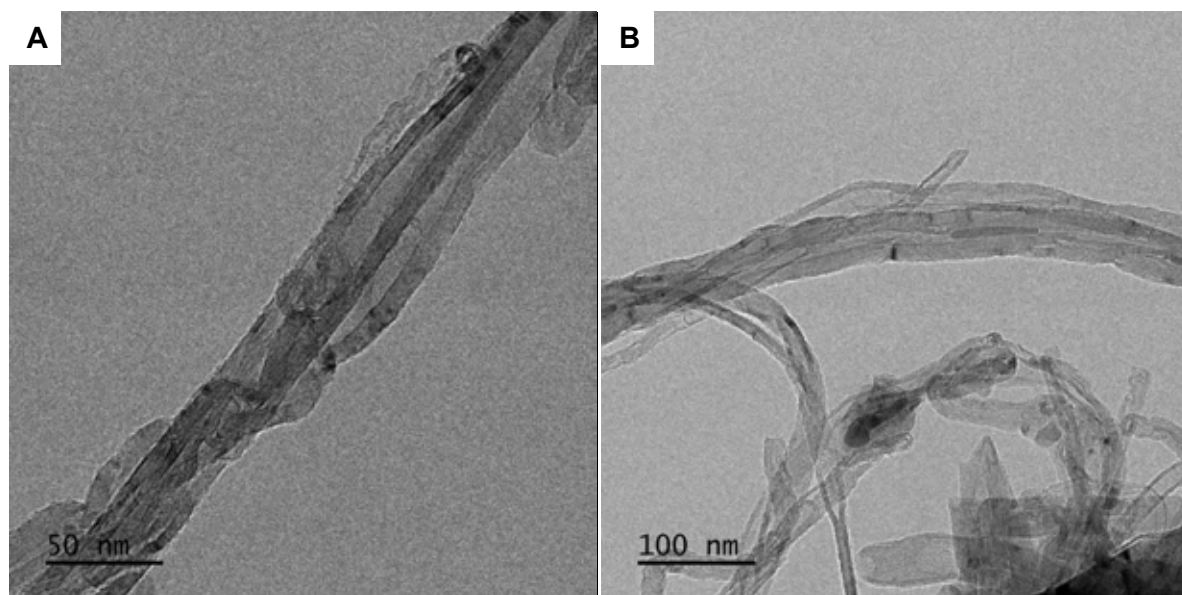
Moseenkov i in. analizowali występowanie amorficznych form węgla na powierzchni materiałów nanowęglowych w tym MWCNTs. Do badań wykorzystali wiele technik analitycznych takich jak TEM, rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS – ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, spektroskopia Ramana i dyfrakcja rentgenowska (XRD – ang. *X-Ray Diffraction*). Wykazali, że ogrzewanie MWCNTs wpływa na zmniejszenie ilości węgla amorficznego na ich powierzchni (Moseenkov i in., 2023).



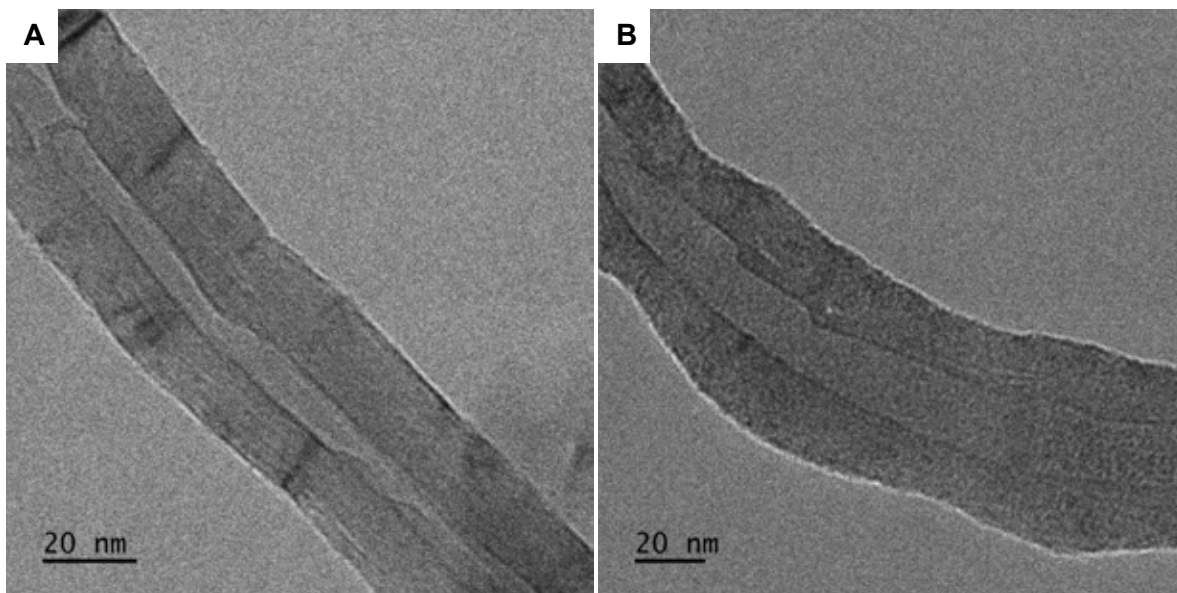
Rysunek nr 5 Mikrografie TEM aglomeratów k-MWCNTs (A) i d-MWCNTs (B)



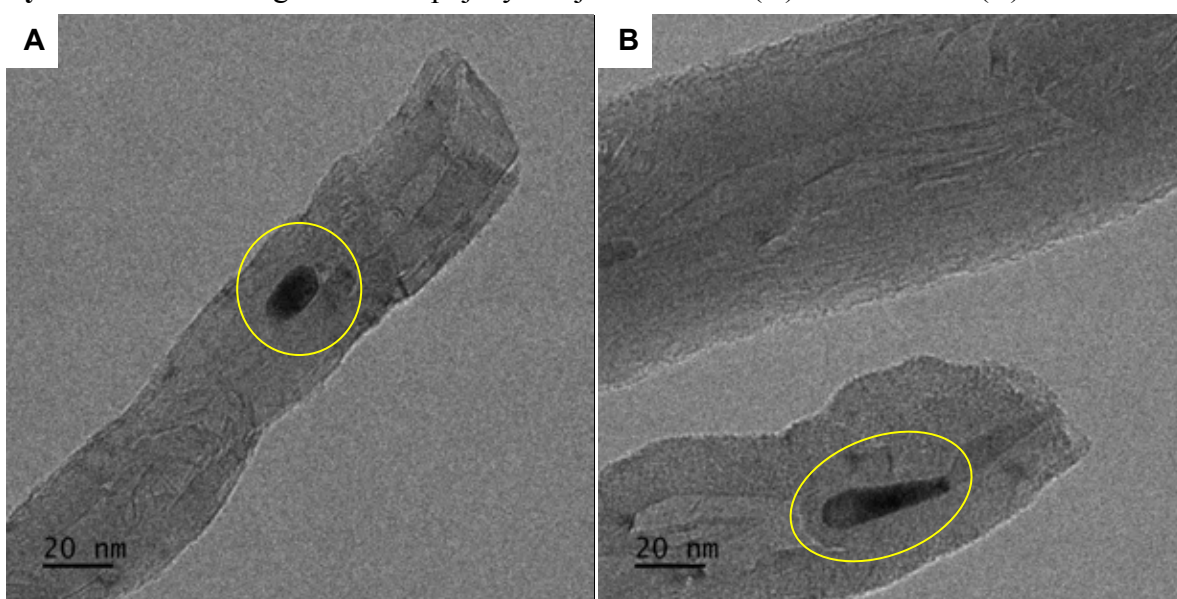
Rysunek nr 6 Mikrografie TEM nanorurek węglowych, konglomerat trzech k-MWCNTs (A) i para d-MWCNTs (B)



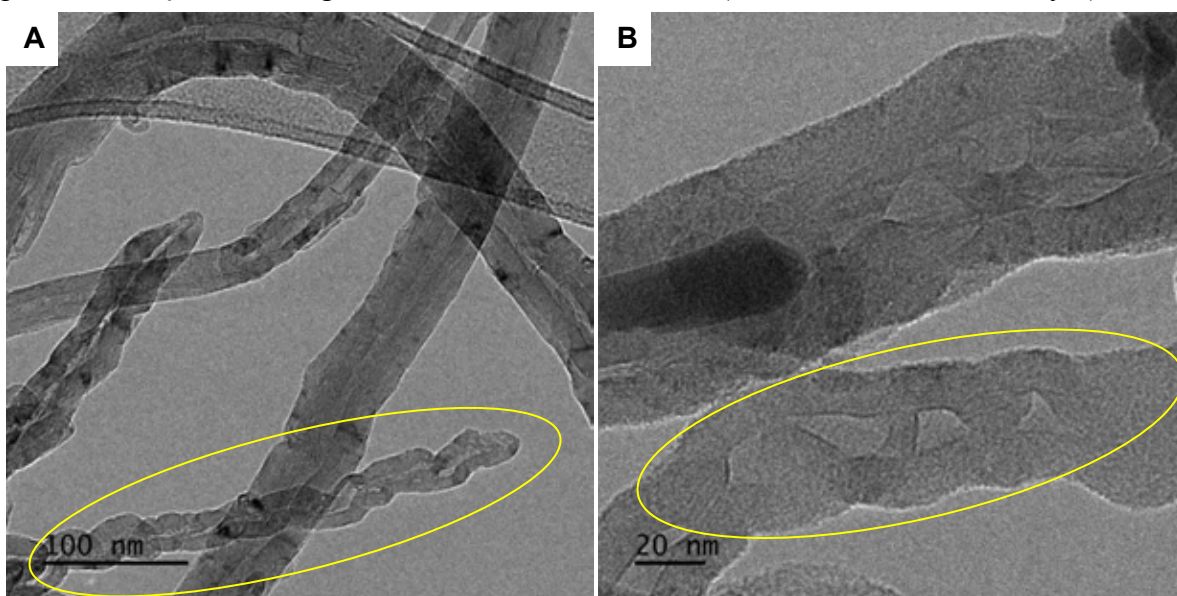
Rysunek nr 7 Mikrografie TEM nanorurek węglowych, aglomerat spiralnie zwiniętych k-MWCNTs (A) i para spiralnie zwiniętych d-MWCNTs (B)



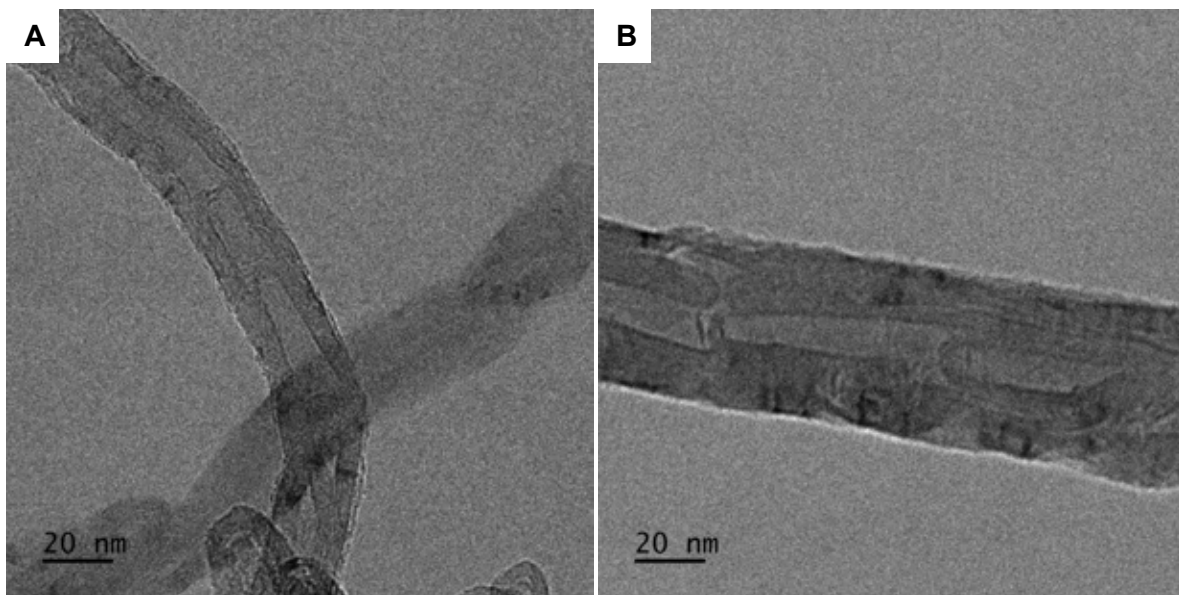
Rysunek nr 8 Mikrografie TEM pojedynczej k-MWCNT (A) i d-MWCNT (B)



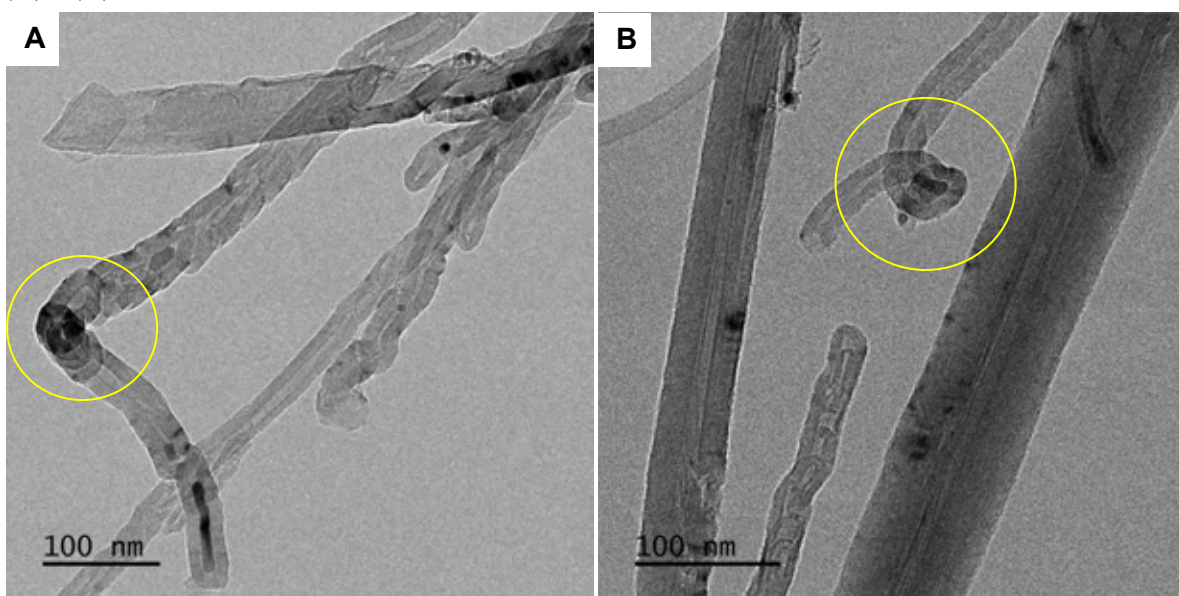
Rysunek nr 9 Mikrografie TEM pojedynczej k-MWCNT (A) i d-MWCNT (B) z widoczną pozostałością metalicznego katalizatora na bazie żelaza (zaznaczono kolorem żółtym)



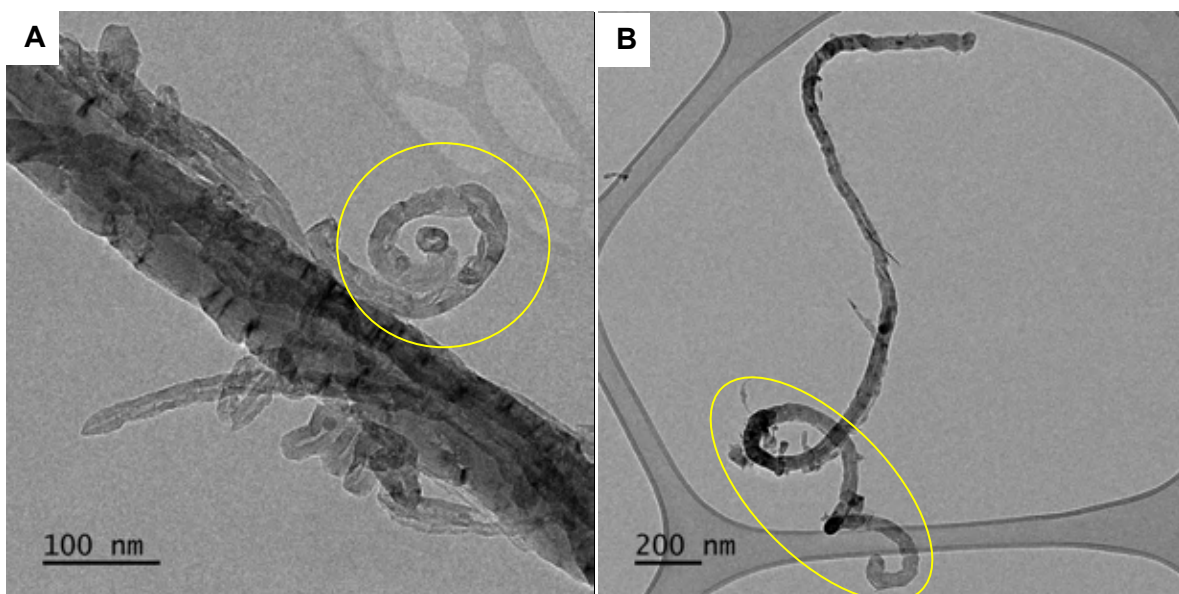
Rysunek nr 10 Mikrografie TEM k-MWCNTs (A) i d-MWCNTs (B) z widocznymi defektami pierwotnymi w postaci łańcuszków (zaznaczono kolorem żółtym)



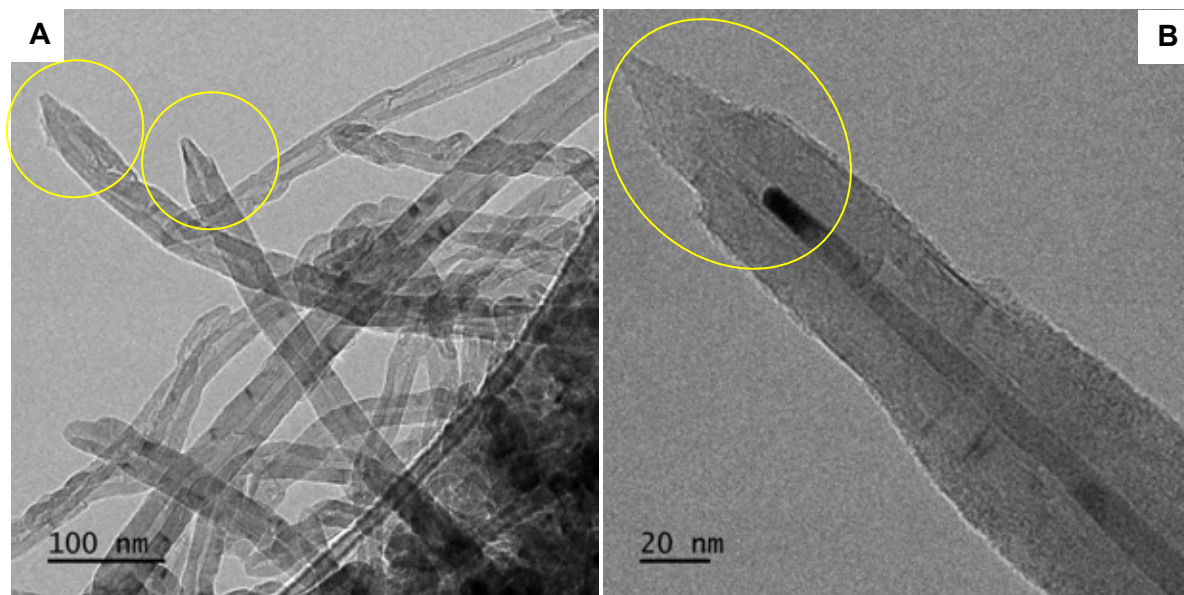
Rysunek nr 11 Mikrografie TEM k-MWCNTs o strukturze przypominającej pędy bambusa (A) i (B)



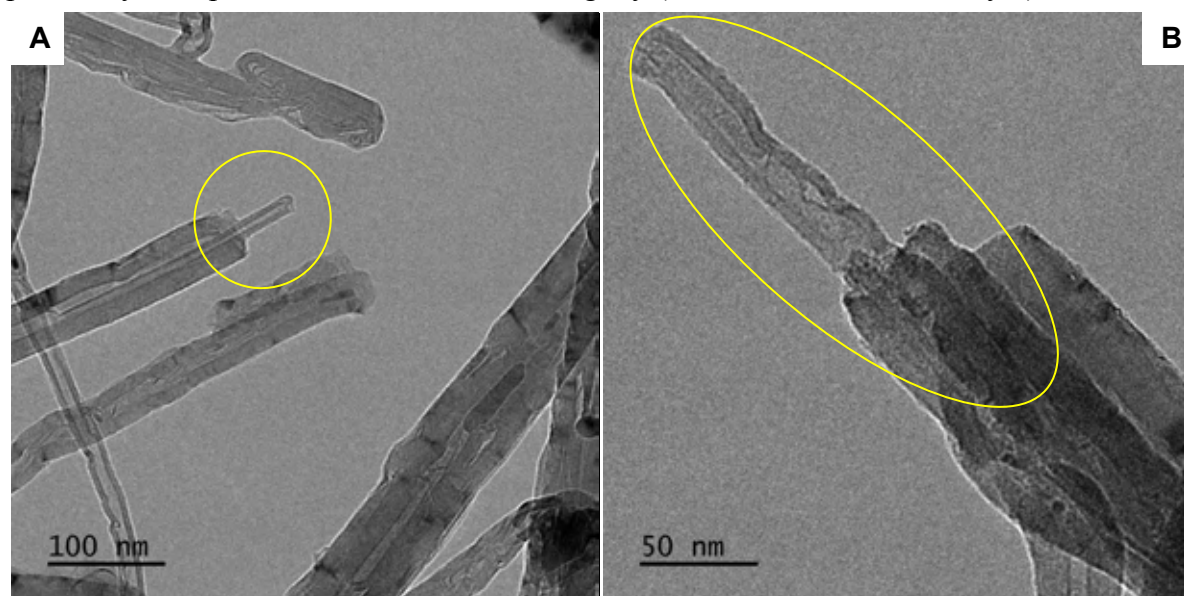
Rysunek nr 12 Mikrografie TEM k-MWCNTs (A) i d-MWCNTs (B) z widocznymi defektami pierwotnymi w postaci supełków (zaznaczono kolorem żółtym)



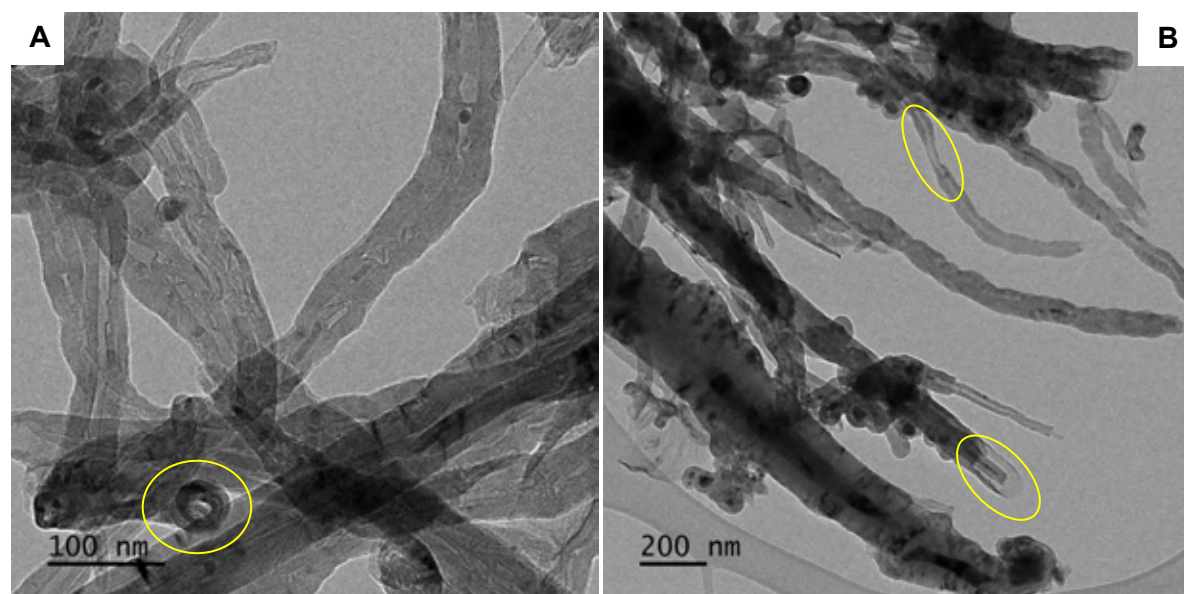
Rysunek nr 13 Mikrografie TEM k-MWCNTs (A) i d-MWCNTs (B) ze spiralnie zwiniętymi nanorurkami (zaznaczono kolorem żółtym)



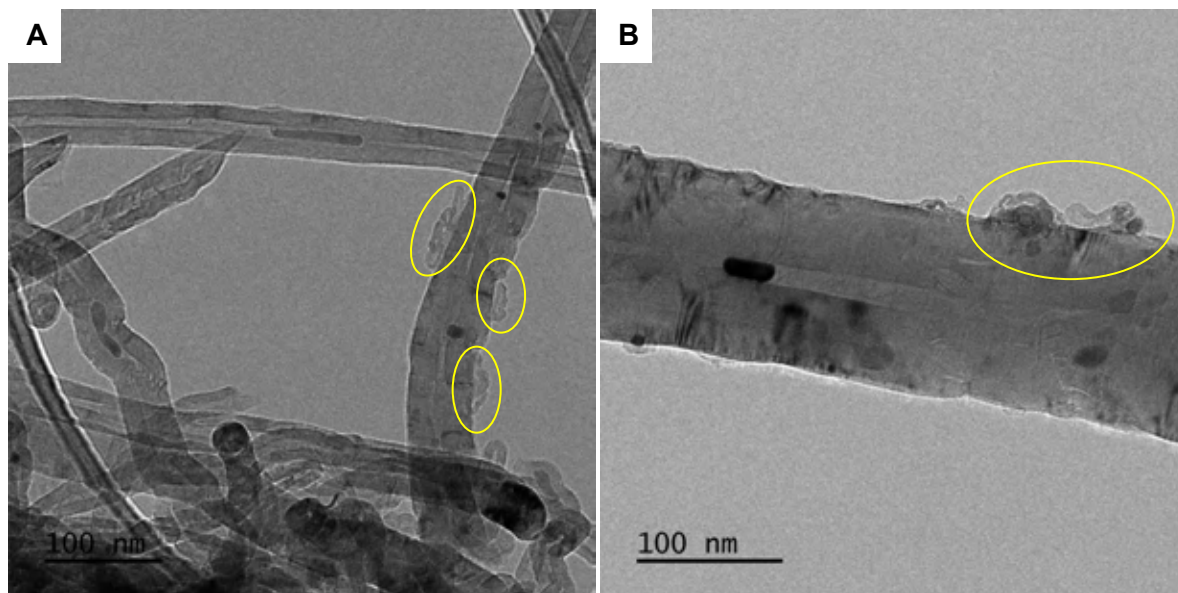
Rysunek nr 14 Mikrografie TEM k-MWCNTs (A) i d-MWCNTs (B) z defektami pierwotnymi w postaci zakończeń w formie iglicy (zaznaczono kolorem żółtym)



Rysunek nr 15 Mikrografie TEM d-MWCNTs (A) i (B) z defektami w postaci efektu teleskopowego (zaznaczono kolorem żółtym)



Rysunek nr 16 Mikrografie TEM d-MWCNTs, (A) nanorurka węglowa widziana od frontu, (B) eksfoliacja zewnętrznych ścian nanorurek węglowych (zaznaczono kolorem żółtym)

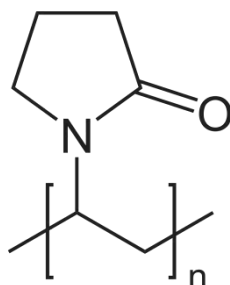


Rysunek nr 17 Mikrografie TEM k-MWCNTs (A) i d-MWCNT (B) z amorficznymi formami węgla na powierzchni nanorurek (zaznaczono kolorem żółtym)

5.3. Stabilizator

W niniejszej pracy stabilną dyspersję nanorurek węglowych otrzymano poprzez połączenie homogenizacji ultradźwiękowej z doбором odpowiedniego stabilizatora. Jako stabilizator zastosowano poli(*N*-winylopirolidon) (Sigma Aldrich, USA) – liniowy nietoksyczny polimer o średniej masie cząsteczkowej wynoszącej 40 kDa (PVP40) (Nair, 1998). Badano również PVP o masie cząsteczkowej wynoszącej 10 kDa (PVP10) oraz 360 kDa (PVP360), jednakże jedynie w przypadku PVP40 otrzymano oczekiwany stopień zdespergowania MWCNTs oraz długoterminową stabilność dyspersji. Wyniki badań z PVP10 i PVP360 nie zostały przedstawione w niniejszej pracy. Cechą charakterystyczną PVP jest jego dobra rozpuszczalność w wodzie i wielu rozpuszczalnikach organicznych, takich jak alkohole, aminy, kwasy i chlorowane węglowodory, amidy i laktamy (Haaf i in., 1985). PVP dobrze rozpuszcza się również w MEG, MPG, PDO, G oraz w ich mieszaninach, dzięki czemu możliwe było zastosowanie tego związku jako stabilizatora w niniejszej pracy. Ważną cechą PVP jest obecność w jego strukturze tlenu karbonylowego, który może tworzyć wiązania wodorowe z cząsteczkami rozpuszczalników lub hydrożele (Cai i in., 2005). Dodatkowo PVP w szerokim zakresie pH nie wpływa istotnie na zmianę właściwości fizykochemicznych układu, co umożliwia stosowanie go jako stabilizatora i dyspergatora w różnorodnych mediach bazowych bez zmiany ich charakteru chemicznego (Koczurk i in., 2015). PVP wpływa na zmniejszenie siły oddziaływań van der Waalsa pomiędzy nanocząstkami, dzięki czemu poprawia stopień ich zdyspergowania. Za efekt stabilizacji nanocząstek odpowiedzialne są hydrofobowe łańcuchy węglowe, które orientują się w stronę rozpuszczalników i oddziałują ze sobą tworząc efekt przeszkody sterycznej (Si i in., 2006).

Również długość łańcucha PVP odgrywa rolę w stabilizacji nanocząstek zdyspergowanych w medium bazowym (Kyrychenko i in., 2015). Budowę PVP przedstawiono na Rysunku nr 18, a charakterystykę PVP40 w Tabelicy nr 11.



Rysunek nr 18 Budowa poli(*N*-winylopirolidonu) (PVP)

Tabelica nr 11 Charakterystyka poli(*N*-winylopirolidonu)*

Nazwa	Akronim	CAS	Średnia masa cząsteczkowa (kDa)	Zawartość wody** (% mas.)	Liczba K^{***}	η 40% mas. r-ru wodnego, (mPa·s) 298,15 K
poli(<i>N</i> -winylopirolidon)	PVP40	9003-39-8	40	<5	28–32	355

*wg specyfikacji producenta

**Metoda Karla Fischera

***Liczba Fikentschera – stała, niezależna od stężenia roztworu polimeru będąca miarą stopnia polimeryzacji (ISO 1628, 2021)

PVP jest szeroko wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu takich jak przemysł spożywczy, kosmetyczny, farmaceutyczny czy rolniczy (Nair, 1998). PVP w nanofluidach może pełnić rolę odczynnika pokrywającego, dyspergującego, zwiększającego lepkość i adhezję (Koczur i in., 2015), a także stabilizatora lub środka dyspergującego nanocząstki metali lub tlenków metali (Zhu i in., 2004; Wang i in., 2005; Singh i Raykar, 2008; Shahrul i in., 2016; Yaqoob i in., 2020). PVP znajduje także zastosowanie jak stabilizator nanorurek węglowych w różnych mediach bazowych. Wang i in. zastosowali PVP jako stabilizator MWCNTs w wodzie jako medium bazowym. PVP wpłynęło na zmniejszenie oddziaływań sił Van der Waalsa pomiędzy nanorurkami węglowymi, co wywołało poprawę stopnia zdyspergowania w medium bazowym. PVP jako niejonowy związek amfifilowy może adsorbować się pomiędzy dwiema niemieszającymi się fazami, jak faza stała – nanorurki węglowe i faza ciekła – medium bazowe, wpływając na obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy faz. Drugą cechą PVP jest możliwość jego akumulacji w strukturach supramolekularnych co korzystnie wpływa na tworzenie stabilnych dyspersji

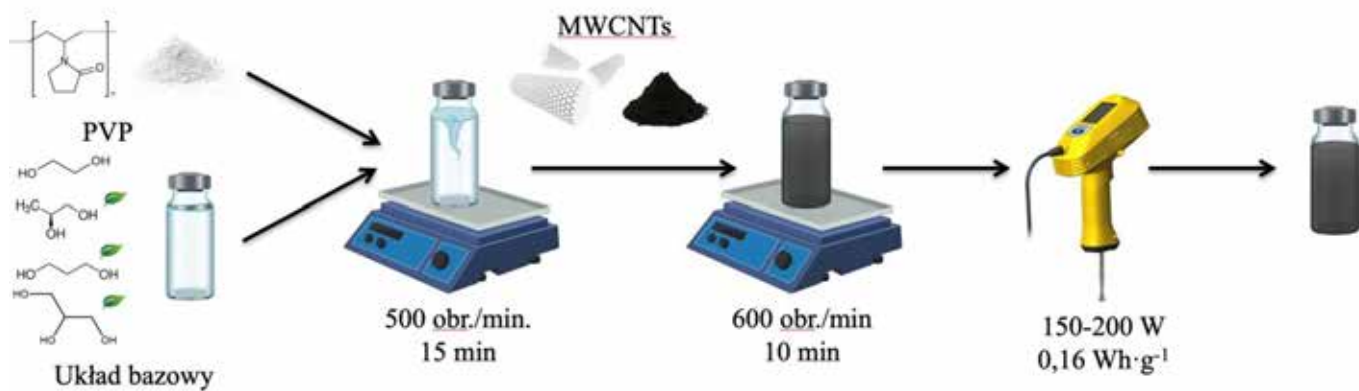
(Wang i in., 2014). O'Connel i in. zastosowali PVP jako stabilizator dla SWCNTs w wodzie z dodatkiem SDS oraz pokazali możliwość przygotowania odwracalnej dyspersji nanorurek węglowych w wodzie poprzez zmianę układu rozpuszczalników (O'Connell i in., 2001). Fadhillahanafi i in. zastosowali PVP jako stabilizator MWCNTs w medium bazowym, które stanowiła woda, raportując wyższą stabilność dyspersji z dodatkiem PVP niż bez dodatku stabilizatora. Nie zaobserwowano wyraźnej sedymentacji MWCNTs po dodaniu stabilizatora jakim był PVP (Fadhillahanafi i in., 2013). Almanassra i in. porównywali stabilność dyspersji MWCNTs w nanofluidach z różnymi stabilizatorami (GA, SDS, PVP), gdzie jako medium bazowe stosowano wodę. Naukowcy wykazali, że odpowiedni stosunek nanorurek węglowych i stabilizatora (1:0,5) i (1:1) pozwala na otrzymanie stabilnych dyspersji nanorurek węglowych w wodzie. Stabilność dyspersji określono na powyżej 6 miesięcy (Almanassra i in., 2020). Mohd Saidi i in. zastosowali PVP jako stabilizator wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych mieszaniną kwasu siarkowego (VI) i kwasu azotowego (V) w stosunku objętościowym 3:1. Mieszaninę umieszczano w łaźni ultradźwiękowej przez 30 minut (MWCNTs-MA), 2 godziny (MWCNTs-MB) i 6 godzin (MWCNTs-MC). W przypadku MWCNTs-MA dodatkowo mieszaninę wygrzewano w temperaturze 423 K przez 3 godziny pod chłodnicą zwrotną. Jako medium bazowe stosowano wodę dejonizowaną. Dodatek PVP zapobiegał agregacji i koagulacji nanofluidów oraz wpływał pozytywnie na ich przewodnictwo cieplne (Mohd Saidi i in., 2022).

PVP jako stabilizator i dyspergator nanorurek węglowych w środowisku polioli lub mieszaniny polioli z wodą nie był dotąd szeroko analizowany. Rudyak i Tretiakov analizowali PVP jako dyspergator SWCNTs w środowisku 1,2-etanodiolu i wody. Badali wzrastające stężenia PVP (0–4% mas.), a otrzymane nanofluidy analizowali pod kątem reologii, wykazując, że nanofluidy zawierające SWCNTs charakteryzuje nienewtonowska natura płynięcia, odmiennie do mieszaniny 1,2-etanodiolu z dodatkiem 4,0% mas. PVP (Rudyak i Tretiakov, 2019). Abdullah i in. analizowali wpływ PVP na stabilność dyspersji nanorurek węglowych funkcjonalizowanych grupami hydroksylowymi (MWCNTs-OH) w wodzie i 1,2-etanodiolu jako medium bazowym. Zbadali stabilność, lepkość i przewodnictwo cieplne otrzymanych układów (Abdullah i in., 2016, 2018, 2019). PVP jako stabilizator wykorzystali też Leong i in. (Leong i in., 2016), Bai i in. (Bai i in., 2020) oraz Wang i in. (Wang i in., 2023).

6. Przygotowanie próbek

6.1. Przygotowanie nanofluidów

Przygotowanie nanofluidów w niniejszej pracy przeprowadzono metodą dwuetapową. Każdorazowo przygotowano próbki nanofluidów o masie 50 g z niepewnością $\pm 0,0001$ g (Ohaus PR214C, USA). W pierwszym kroku do układów bazowych stanowiących diole lub mieszaniny dioli z 1,2,3-propanotriolem dodawano odpowiednią ilość stabilizatora PVP40 i mieszano mieszadłem magnetycznym do całkowitego rozpuszczenia (500 obr./min, 15 min.). Rozpuszczanie PVP40 w układzie bazowym przeprowadzano bez grzania układu. Następnie dodawano właściwą ilość k-MWCNT (0,50%, 1,00%, 1,50% i 2,00% mas.) lub d-MWCNTs (0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00% mas.). Dyspersje mieszano mieszadłem magnetycznym przy 600 obr./min. przez 10 min. (Wigo MS11, Polska). W przypadku nanofluidów zawierających k-MWCNTs już po etapie mieszania mieszadłem magnetycznym otrzymywano wizualnie jednorodne zawiesiny, w których nanorurki węglowe sedymentowały po kilku godzinach. Na tym samym etapie d-MWCNTs, były wyraźnie niejednorodnie zdyspergowane i tworzyły lokalnie większe agregaty. Próbki nanofluidów poddawano sonikacji przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego Hielscher UP200Ht 200 W z sonotrodą o średnicy 15 mm (Hielscher, Niemcy). W trakcie sonikacji, aby zapobiec przegrzewaniu próbki, stosowano łaźnię lodową. Energia dostarczana do każdej próbki podczas sonikacji wynosiła ok. $0,16 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1}$. Składy nanofluidów zamieszczono w [Tablicy nr 12](#), schemat metody otrzymywania nanofluidów zamieszczono na [Rysunku nr 19](#), a zdjęcia przykładowych nanofluidów na [Rysunku nr 20](#). W wyniku tak przeprowadzonej procedury otrzymano jednorodnie zdyspergowane nanofluidy, które poddano badaniom właściwości fizykochemicznych i stabilności. Powyższą metodę otrzymywania nanofluidów zastosowano również w pracach Brzóška i in. ([Brzóška i in., 2020, 2021](#)). W dalszej części pracy nanofluidy opisane będą akronimami.



Rysunek nr 19 Schemat metody otrzymywania nanofluidów



Rysunek nr 20 Zdjęcia nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs (A) i 1,00% mas. d-MWCNTs (B) na bazie (od lewej) MEG, MPG, PDO, G, MEG-G, MPG-G, PDO-G

Tablica nr 12 Składy przygotowanych nanofluidów stanowiących przedmiot badań

L.p.	Oznaczenie nanofluidu	Oznaczenie cieczy bazowej	Zawartość k-MWCNTs (% mas.)	Zawartość PVP40 (% mas.)
1	MEG+0,50% mas. k-MWCNTs	MEG	0,50	0,62
2	MEG+1,00% mas. k-MWCNTs		1,00	1,25
3	MEG+1,50% mas. k-MWCNTs		1,50	1,88
4	MEG+2,00% mas. k-MWCNTs		2,00	2,50
5	MPG+0,50% mas. k-MWCNTs	MPG	0,50	0,62
6	MPG+1,00% mas. k-MWCNTs		1,00	1,25
7	MPG+1,50% mas. k-MWCNTs		1,50	1,88
8	MPG+2,00% mas. k-MWCNTs		2,00	2,50
9	PDO+ 0,50% mas. k-MWCNTs	PDO	0,50	0,62
10	PDO+1,00% mas. k-MWCNTs		1,00	1,25
11	PDO+1,50% mas. k-MWCNTs		1,50	1,88
12	PDO+2,00% mas. k-MWCNTs		2,00	2,50
13	G+0,50% mas. k-MWCNTs	G	0,50	0,62
14	G+1,00% mas. k-MWCNTs		1,00	1,25
15	G+1,50% mas. k-MWCNTs		1,50	1,88
16	G+2,00% mas. k-MWCNTs		2,00	2,50
17	MEG-G+0,50% mas. k-MWCNTs	MEG-G 1:1 mol	0,50	0,62
18	MEG-G+1,00% mas. k-MWCNTs		1,00	1,25
19	MEG-G+1,50% mas. k-MWCNTs		1,50	1,88
20	MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs		2,00	2,50
21	MPG-G+0,50% mas. k-MWCNTs	MPG-G 1:1 mol	0,50	0,62
22	MPG-G+1,00% mas. k-MWCNTs		1,00	1,25
23	MPG-G+1,50% mas. k-MWCNTs		1,50	1,88
24	MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs		2,00	2,50
25	PDO-G+0,50% mas. k-MWCNTs	PDO-G 1:1 mol	0,50	0,62
26	PDO-G+1,00% mas. k-MWCNTs		1,00	1,25
27	PDO-G+1,50% mas. k-MWCNTs		1,50	1,88
28	PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs		2,00	2,50

c.d. Tablica nr 12 Składy przygotowanych nanofluidów stanowiących przedmiot badań

L.p.	Oznaczenie nanofluidu	Oznaczenie cieczy bazowej	Zawartość d-MWCNTs (% mas.)	Zawartość PVP40 (% mas.)
29	MEG+0,25% mas. d-MWCNTs	MEG	0,25	0,31
30	MEG+0,50% mas. d-MWCNTs		0,50	0,62
31	MEG+0,75% mas. d-MWCNTs		0,75	0,94
32	MEG+1,00% mas. d-MWCNTs		1,00	1,25
33	MPG+0,25% mas. d-MWCNTs	MPG	0,25	0,31
34	MPG+0,50% mas. d-MWCNTs		0,50	0,62
35	MPG+0,75% mas. d-MWCNTs		0,75	0,94
36	MPG+1,00% mas. d-MWCNTs		1,00	1,25
37	PDO+0,25% mas. d-MWCNTs	PDO	0,25	0,31
38	PDO+0,50% mas. d-MWCNTs		0,50	0,62
39	PDO+0,75% mas. d-MWCNTs		0,75	0,94
40	PDO+1,00% mas. d-MWCNTs		1,00	1,25
41	G+0,25% mas. d-MWCNTs	G	0,25	0,31
42	G+0,50% mas. d-MWCNTs		0,50	0,62
43	G+0,75% mas. d-MWCNTs		0,75	0,94
44	G+1,00% mas. d-MWCNTs		1,00	1,25
45	MEG-G+0,25% mas. d-MWCNTs	MEG-G 1:1 mol	0,25	0,31
46	MEG-G+0,50% mas. d-MWCNTs		0,50	0,62
47	MEG-G+0,75% mas. d-MWCNTs		0,75	0,94
48	MEG-G+1,00% mas. d-MWCNTs		1,00	1,25
49	MPG-G+0,25% mas. d-MWCNTs	MPG-G 1:1 mol	0,25	0,31
50	MPG-G+0,50% mas. d-MWCNTs		0,50	0,62
51	MPG-G+0,75% mas. d-MWCNTs		0,75	0,94
52	MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs		1,00	1,25
53	PDO-G+0,25% mas. d-MWCNTs	PDO-G 1:1 mol	0,25	0,31
54	PDO-G+0,50% mas. d-MWCNTs		0,50	0,62
55	PDO-G+0,75% mas. d-MWCNTs		0,75	0,94
56	PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs		1,00	1,25

7. Prezentacja i omówienie wyników

Bezpośrednio po przygotowaniu nanofluidów zmierzono gęstość, przewodnictwo cieplne, izobaryczną pojemność cieplną i lepkość dynamiczną. Następnie wykonano mikrografie optyczne, TEM i cryo-TEM oraz widma Ramana wybranych nanofluidów. Dokonano oceny stabilności długoterminowej wykorzystując do tego metodę sedymentacyjną, wirowanie oraz pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego. Dla wybranych nanofluidów wykonano ocenę działania toksycznego na ludzkie prawidłowe fibroblasty skóry.

7.1. Gęstość

Dokonano pomiaru gęstości w zakresie temperatury 278,15–348,15 K z krokiem co 5 K. Wartości gęstości zmierzone dla analizowanych w niniejszej pracy nanofluidów zamieszczono na [Rysunku nr 21](#) i [Rysunku nr 22](#). Na [Rysunku nr 21](#) zamieszczono gęstość cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji temperatury. Różnice gęstości dla tego samego stężenia nanorurek węglowych w tej samej temperaturze były większe dla nanofluidów, gdzie fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs. Na [Rysunku nr 22](#) zamieszczono gęstość cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji wzrastającego stężenia nanorurek węglowych. Wzrost gęstości w zależności od stężenia nanorurek węglowych ma charakter liniowy zarówno dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs jak i d-MWCNTs, niezależnie od rodzaju zastosowanego medium bazowego. Nachylenie prostej jest większe w przypadku nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs. Szczegółowe wyniki pomiarów gęstości zamieszczono w [Tablicach nr A3–A16](#) w dodatku A. Temperaturową zależność gęstości cieczy bazowych i nanofluidów opisano równaniem drugiego stopnia:

$$\rho = \sum_{i=0}^2 a_i \cdot (T - 278,15)^i. \quad (12)$$

Współczynniki a_i wielomianu obliczone metodą najmniejszych kwadratów oraz średnie odchylenia od linii regresji (δ_ρ) zawarto w [Tablicy nr A17](#) w dodatku A.

Przyrost gęstości w temperaturze 298,15 K był podobny dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs, w których ciecz bazową stanowiły MEG, MPG i PDO oraz MEG-G, MPG-G i PDO-G, a różnił się dla nanofluidów, w których ciecz bazową stanowiła G. Największy przyrost gęstości charakteryzował nanofluidy, w których ciecz bazową stanowiły diole, a najniższy nanofluidy bazujące na G.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową MEG w stosunku do gęstości czystego MEG wynosi 0,4%, 0,7%, 1,0%, 1,2% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A3](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową MPG w stosunku do gęstości czystego MPG wynosi 0,3%, 0,7%, 1,1%, 1,4% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A5](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową PDO w stosunku do gęstości czystego PDO wynosi 0,4%, 0,8%, 1,0%, 1,4% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A7](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową G w stosunku do gęstości czystego G wynosi 0,1%, 0,3%, 0,4%, 0,7% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A9](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina MEG-G w stosunku do gęstości czystej mieszaniny MEG-G wynosi 0,4%, 0,5%, 0,7%, 0,9% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A11](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina MPG-G w stosunku do gęstości czystej mieszaniny MPG-G wynosi 0,3%, 0,5%, 0,8%, 1,0% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A13](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina PDO-G w stosunku do gęstości czystej mieszaniny PDO-G wynosi 0,2%, 0,5%, 0,7%, 1,0% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A15](#) w dodatku A.

Dla układów z d-MWCNTs, obserwuje się analogiczną zależność. Przyrost gęstości był podobny dla nanofluidów zawierających d-MWCNTs, w których ciecz bazową stanowiły MEG, MPG i PDO oraz MEG-G, MPG-G i PDO-G, a różnił się dla nanofluidów, w których ciecz bazową stanowiła G. Ponownie największy przyrost gęstości charakteryzował nanofluidy, w których ciecz bazową stanowiły diole, a najniższy nanofluidy bazujące na G.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową MEG w stosunku do gęstości czystego MEG wynosi 0,1%, 0,3%, 0,4%, 0,6% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A4](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową MPG w stosunku do gęstości czystego MPG wynosi 0,2%, 0,3%, 0,5%, 0,7% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A6](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową PDO w stosunku do gęstości czystego PDO wynosi 0,2%, 0,3%, 0,5%, 0,7% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A8](#) w dodatku A.

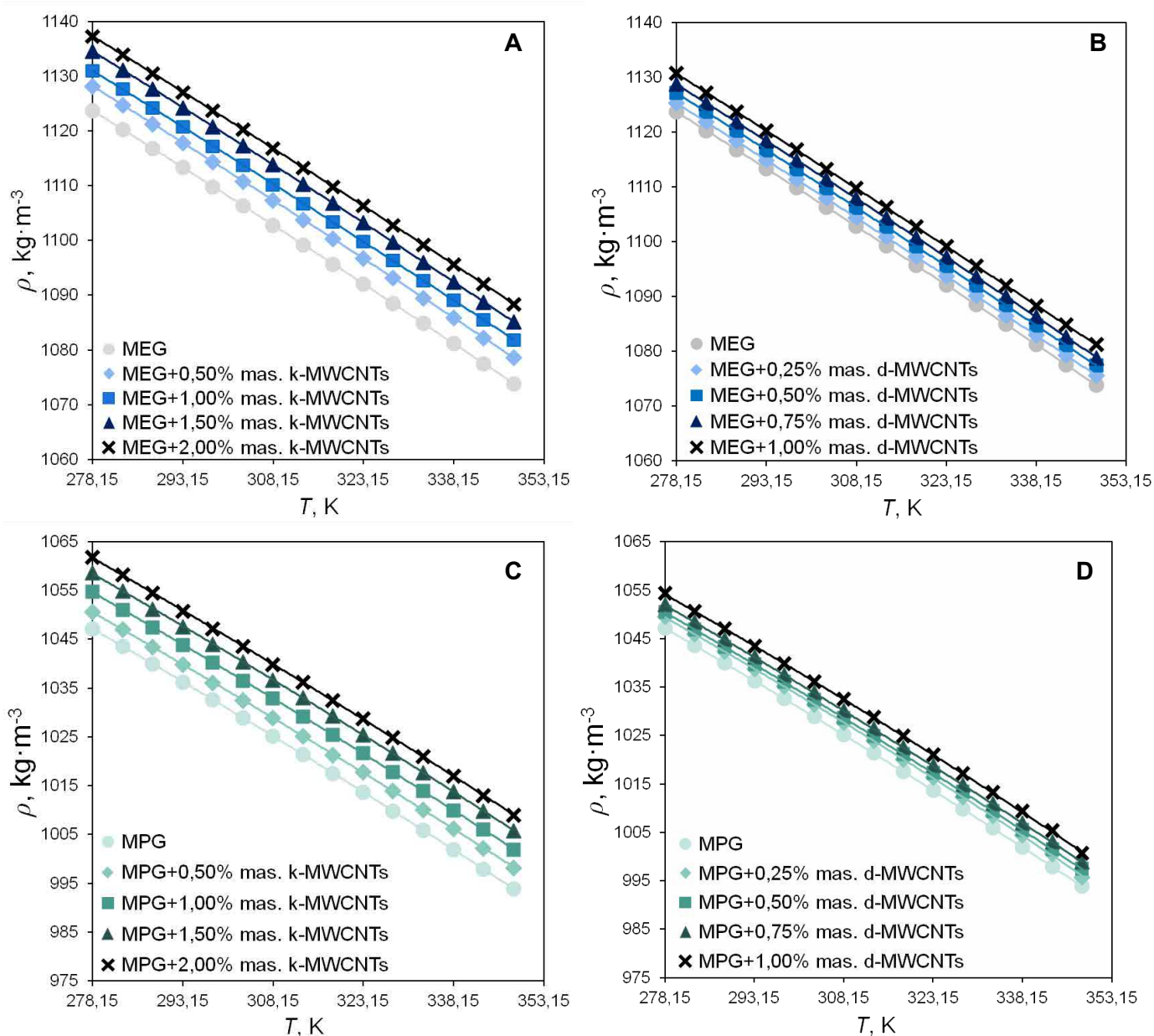
W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową G w stosunku do gęstości czystej G wynosi 0,02%, 0,06%, 0,3%, 0,4% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A10](#) w dodatku A.

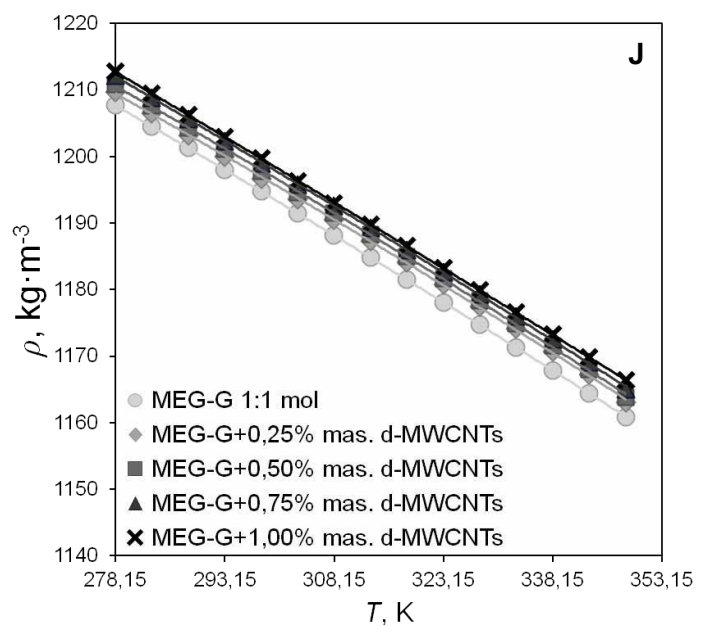
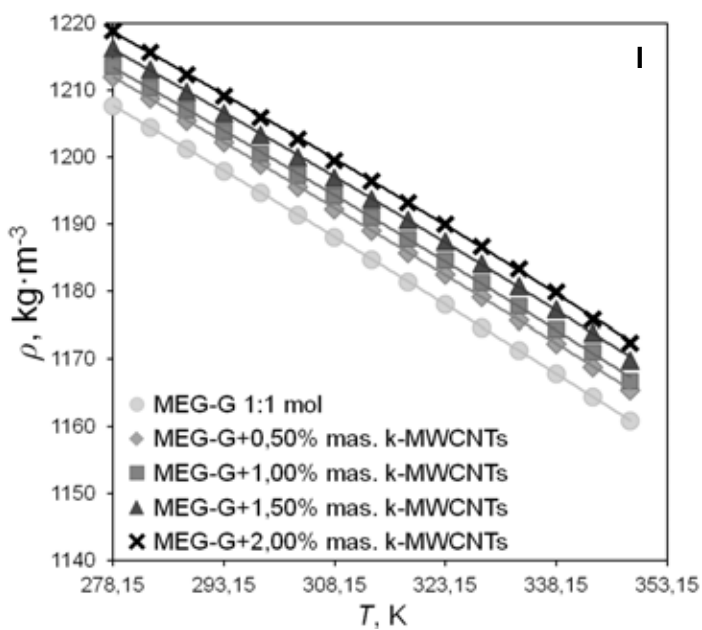
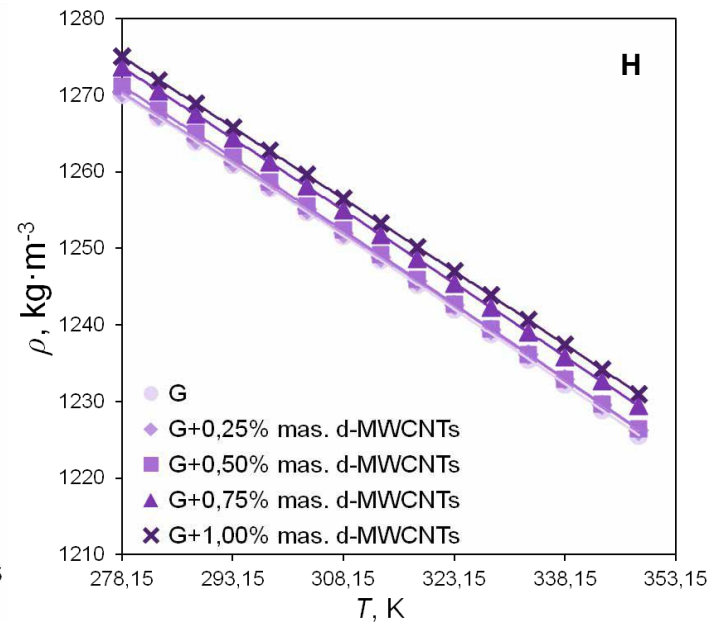
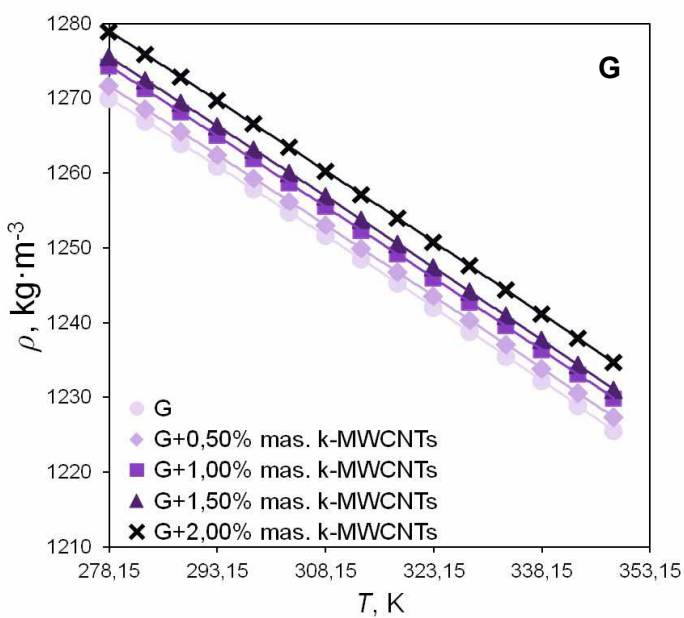
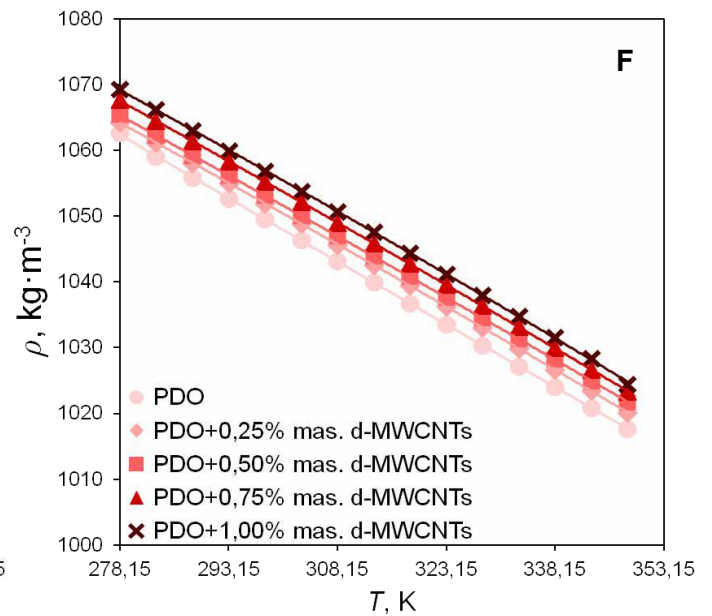
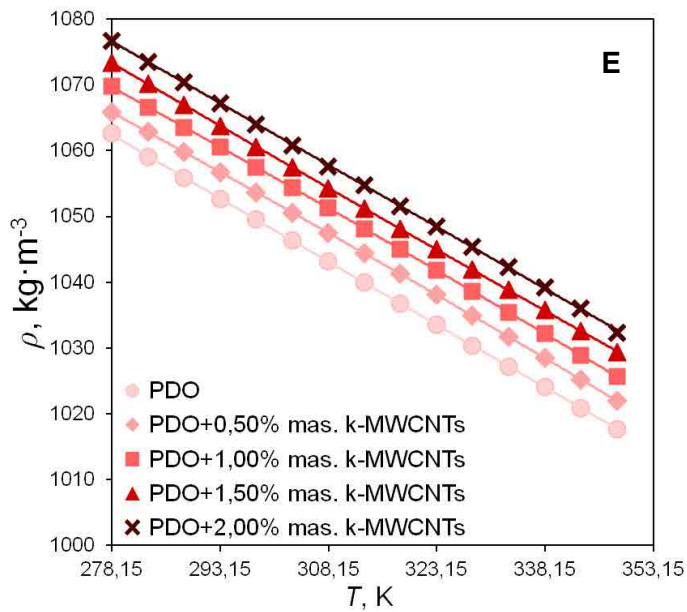
W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina MEG-G w stosunku do gęstości czystej mieszaniny MEG-G wynosi 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,4% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A12](#) w dodatku A.

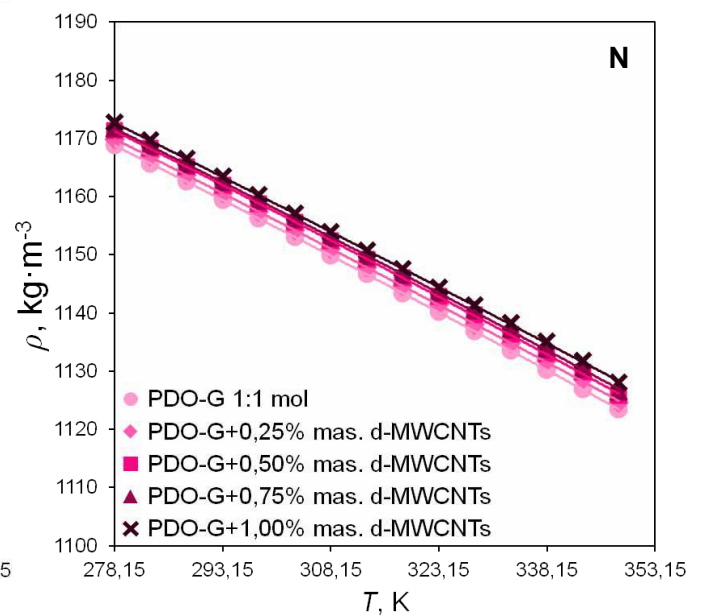
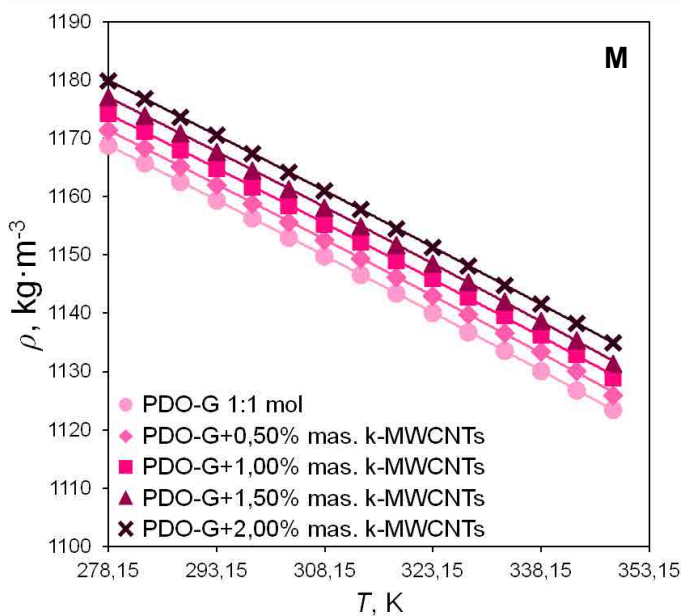
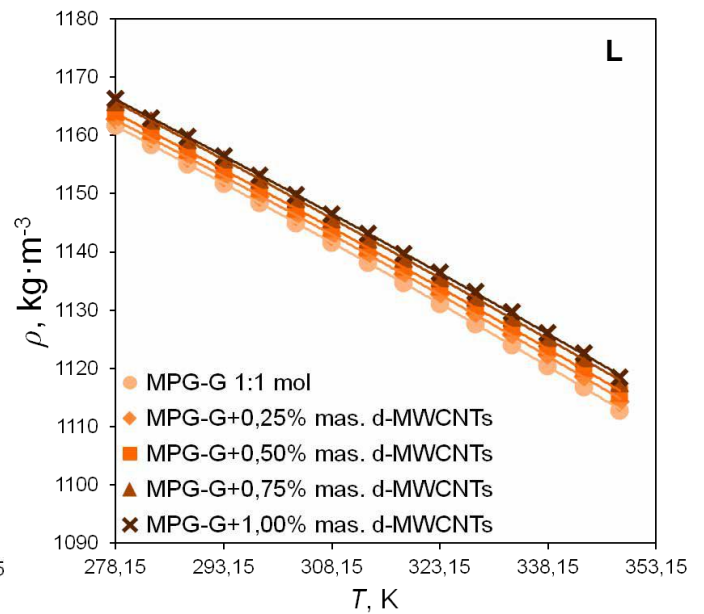
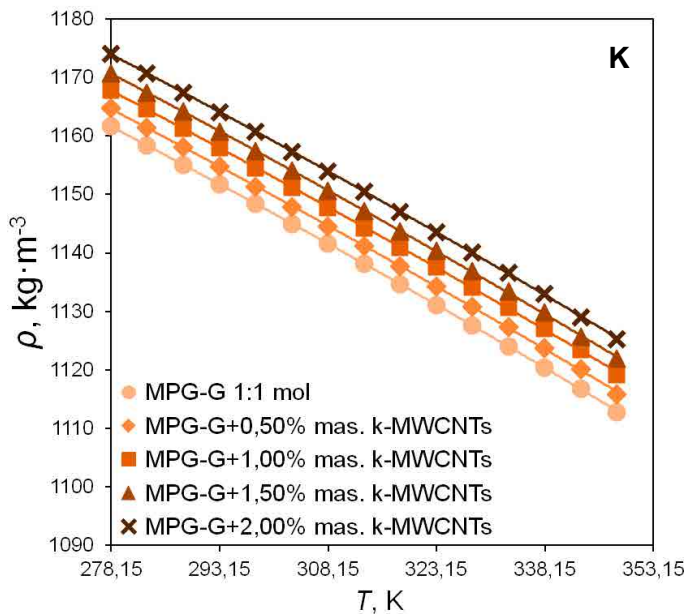
W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina MPG-G w stosunku do gęstości czystej mieszaniny MPG-G wynosi 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,4% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A14](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost gęstości nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina PDO-G w stosunku do gęstości czystej mieszaniny PDO-G wynosi 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Pozostałe dane zamieszczono w [Tablicy nr A16](#) w dodatku A.

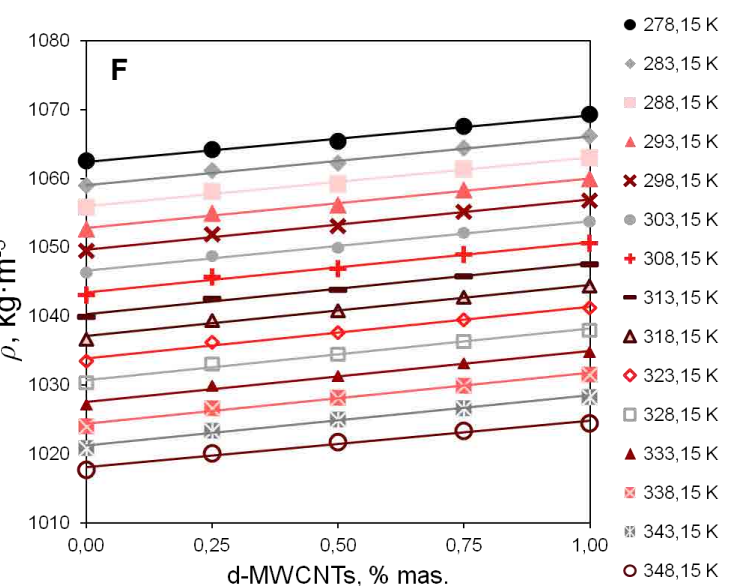
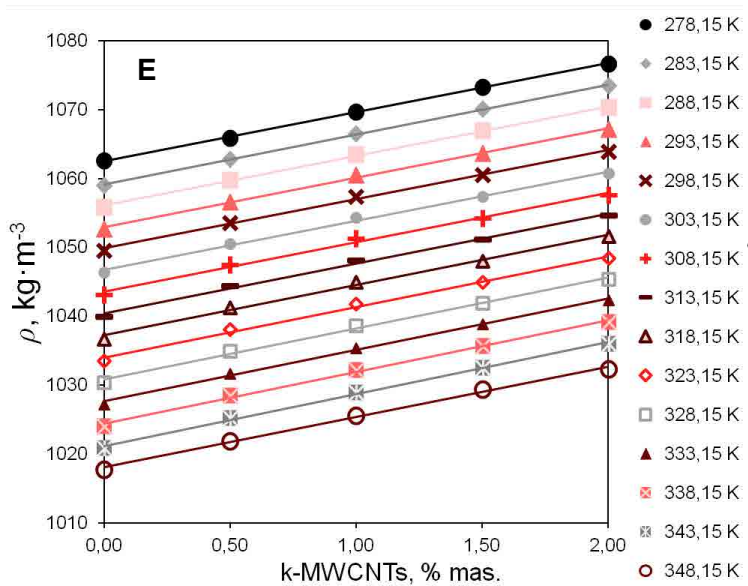
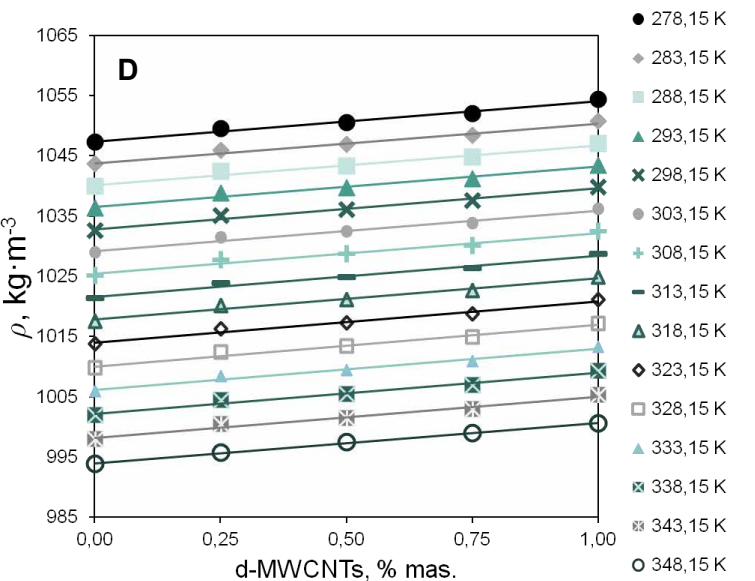
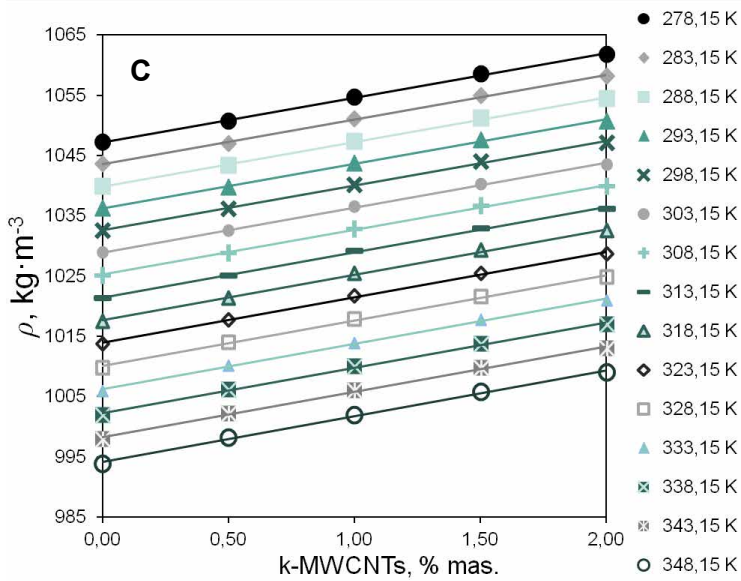
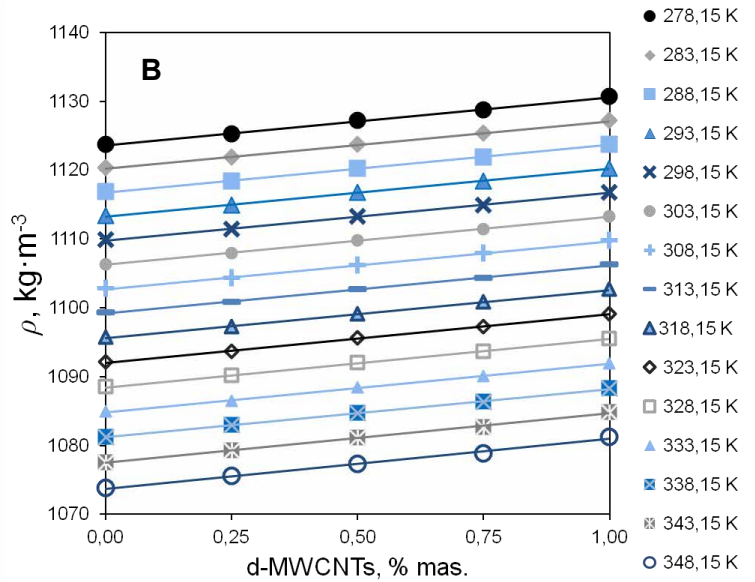
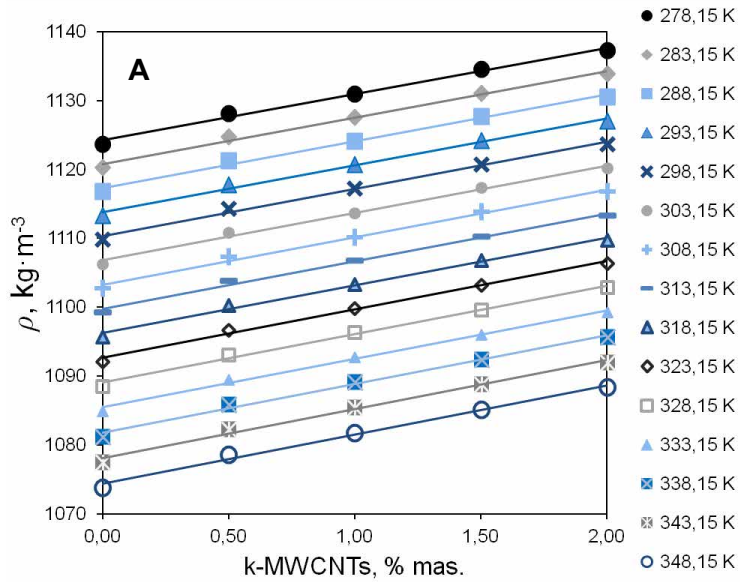
Dla nanofluidów zawierających d-MWCNTs, w których ciecz bazową stanowiły MEG, MPG i PDO otrzymano podobny przyrost gęstości co dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs, w których ciecz bazową stanowiła G.

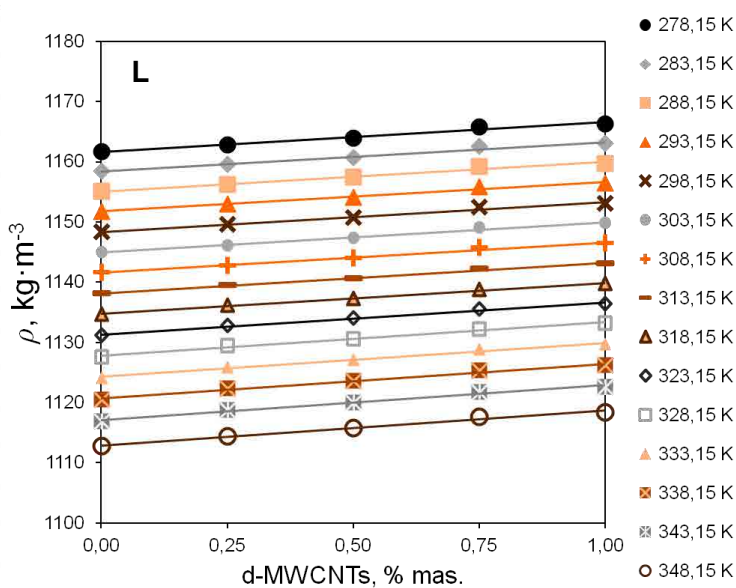
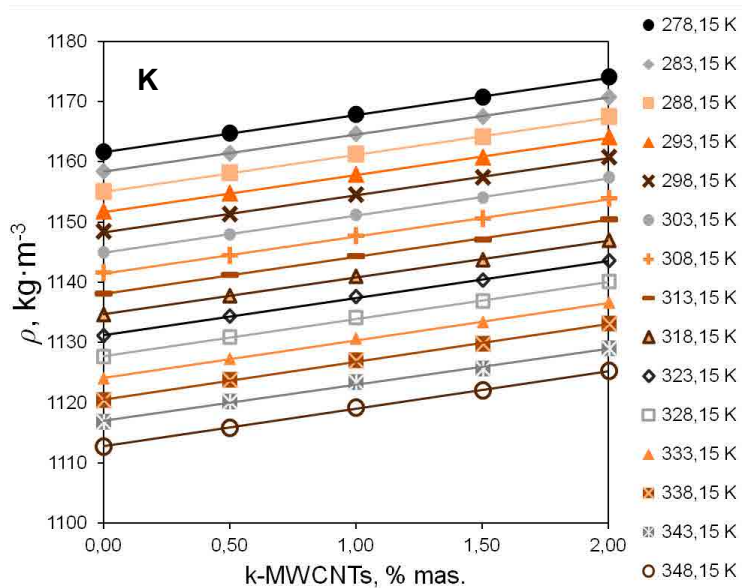
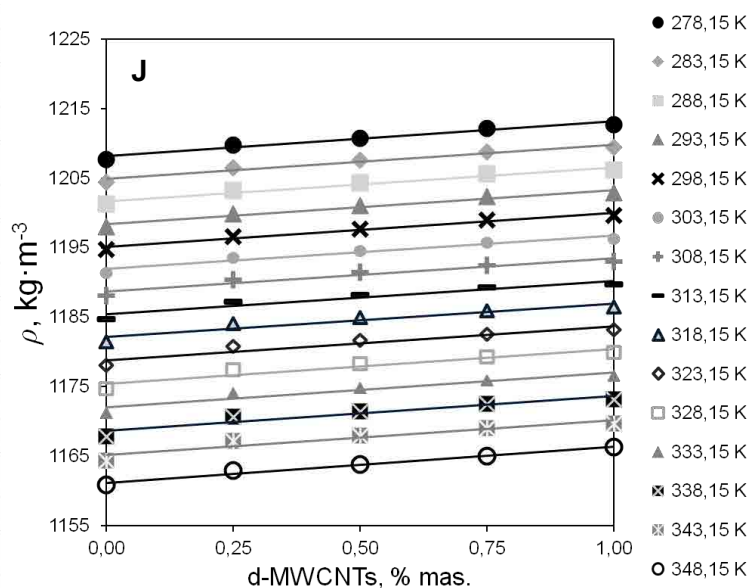
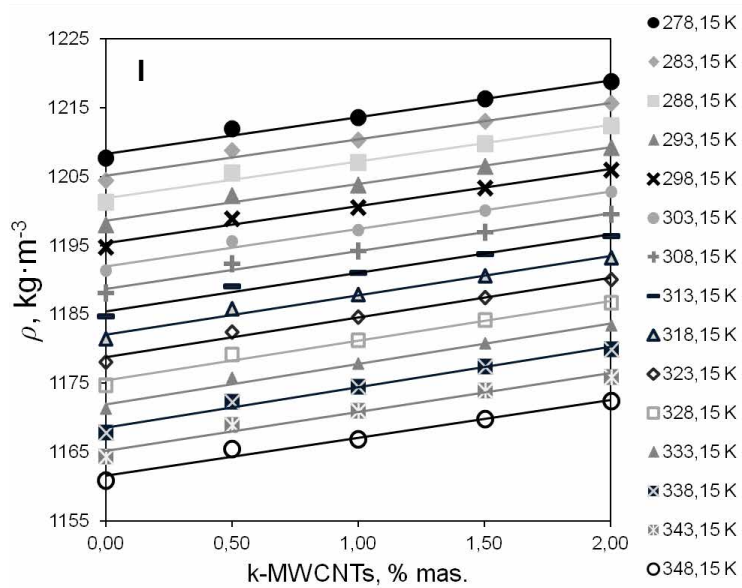
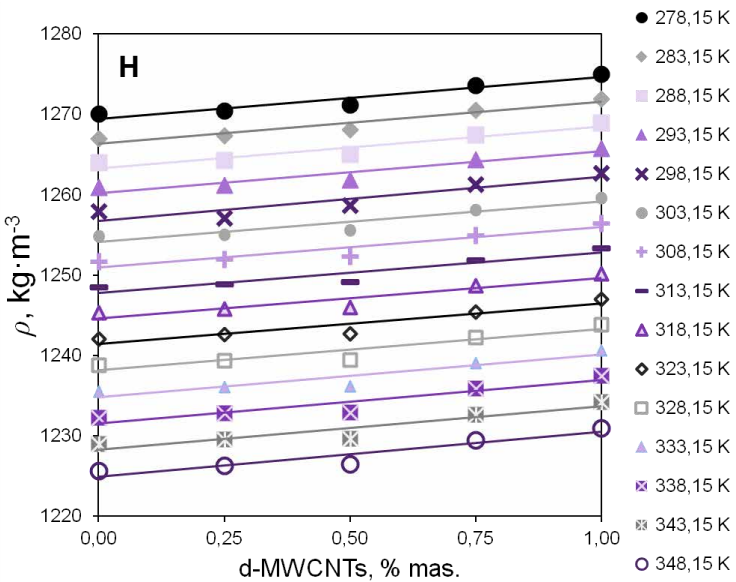
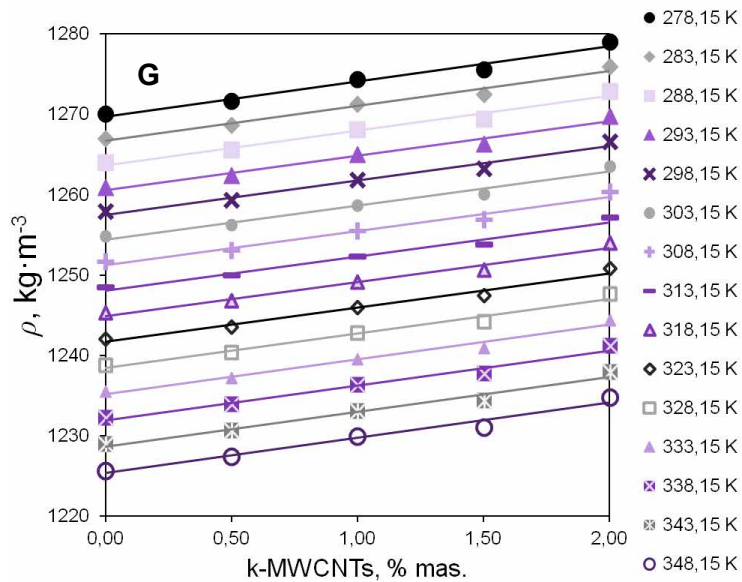


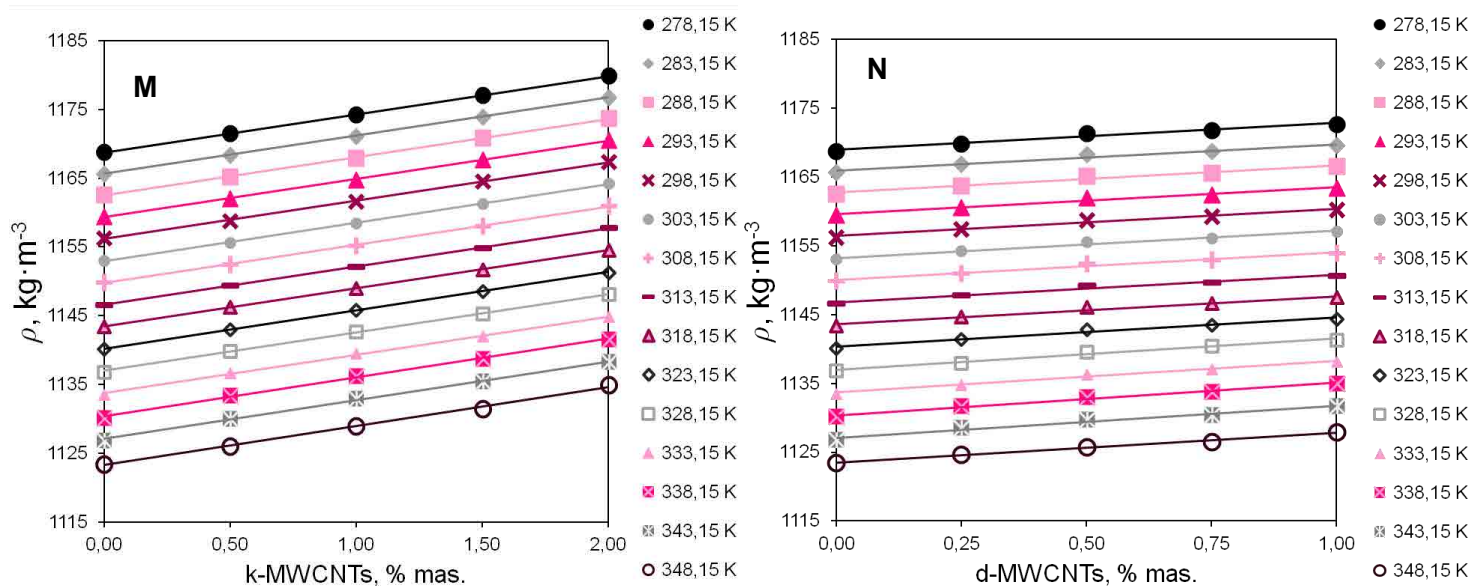




Rysunek nr 21 Gęstość cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji temperatury w zakresie 278,15–348,15 K dla A – MEG (Brzóska i in., 2020), MEG+k-MWCNTs, B – MEG (Brzóska i in., 2020), MEG+d-MWCNTs (Brzóska i in., 2020), C – MPG (Brzóska i in., 2021), MPG+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), D – MPG (Brzóska i in., 2021), MPG+d-MWCNTs, E – PDO (Brzóska i in., 2021), PDO+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), F – PDO (Brzóska i in., 2021), PDO+d-MWCNTs, G – G, G+k-MWCNTs, H – G, G+d-MWCNTs, I – MEG-G 1:1 mol., MEG-G+k-MWCNTs, J – MEG-G 1:1 mol., MEG-G+d-MWCNTs, K – MPG-G 1:1 mol., MPG-G+k-MWCNTs, L – MPG-G 1:1 mol., MPG-G+d-MWCNTs, M – PDO-G 1:1 mol., PDO-G+k-MWCNTs, N – PDO-G 1:1 mol., PDO-G +k-MWCNTs





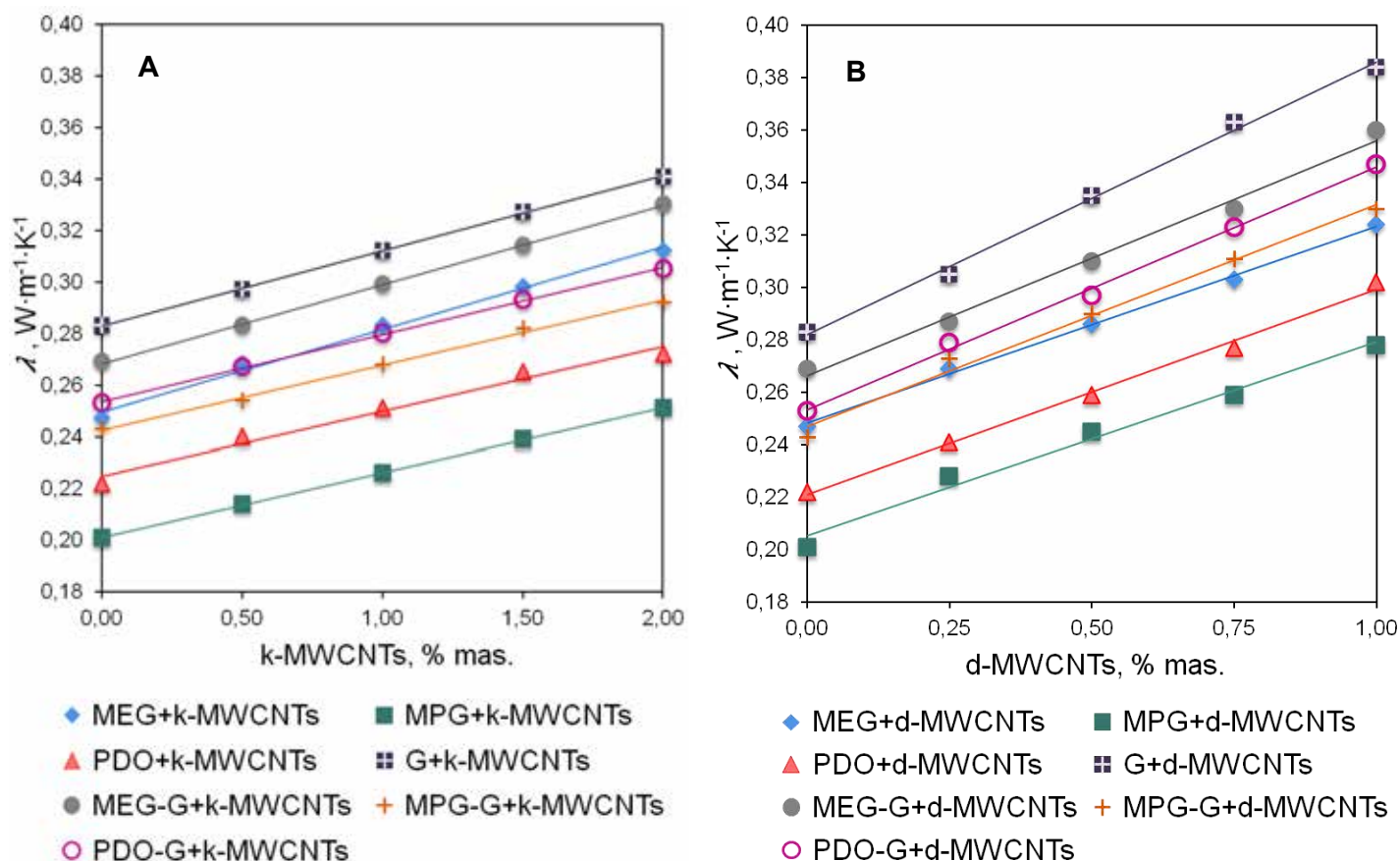


Rysunek nr 22 Gęstość cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji zawartości MWCNTs i temperatury w zakresie 278,15–348,15 K dla A – MEG (Brzóska i in., 2020), MEG+k-MWCNTs, B – MEG (Brzóska i in., 2020), MEG+d-MWCNTs (Brzóska i in., 2020), C – MPG (Brzóska i in., 2021), MPG+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), D – MPG (Brzóska i in., 2021), MPG+d-MWCNTs, E – PDO (Brzóska i in., 2021), PDO+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), F – PDO (Brzóska i in., 2021), PDO+d-MWCNTs, G – G, G+k-MWCNTs, H – G, G+d-MWCNTs, I – MEG-G 1:1 mol., MEG-G+k-MWCNTs, J – MEG-G 1:1 mol., MEG-G+d-MWCNTs, K – MPG-G 1:1 mol., MPG-G+k-MWCNTs, L – MPG-G 1:1 mol., MPG-G+d-MWCNTs, M – PDO-G 1:1 mol., PDO-G+k-MWCNTs, N – PDO-G 1:1 mol., PDO-G +k-MWCNTs

7.2. Przewodnictwo cieplne

W pierwszej kolejności zmierzono przewodnictwo cieplne cieczy bazowych w temperaturze 298,15 K, a wyniki zamieszczono w [Tablicy nr 9](#). Zmierzone przewodnictwo cieplne cieczy bazowych uszeregowane rosnąco wynosi: 0,201 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla MPG (Brzóska i in., 2021), 0,222 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla PDO (Brzóska i in., 2021), 0,243 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla mieszaniny równomolowej MPG-G, 0,247 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla MEG (Brzóska i in., 2020), 0,253 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla mieszaniny równomolowej PDO-G, 0,269 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla mieszaniny równomolowej MEG-G, 0,283 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla G. W kolejnym kroku zmierzono przewodnictwo cieplne przygotowanych nanofluidów w temperaturze 298,15 K. Wartości zamieszczono na [Rysunku nr 23](#), a szczegółowe dane w [Tablicach nr A18 i A19](#) w dodatku A. Dla przykładowych nanofluidów zmierzono również przewodnictwo cieplne w temperaturze 313 K i 343 K i stwierdzono, że przewodnictwo cieplne nanofluidów jest niezależne od

temperatury, dane zamieszczono w [Tablicach nr A18 i A19](#) w dodatku A. Badania ograniczono do temperatury 298,15 K.



Rysunek nr 23 Przewodnictwo cieplne cieczy bazowych i nanofluidów w temperaturze 298,15 K w funkcji zawartości MWCNTs dla A – k-MWCNTs, B – d-MWCNTs

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową MEG w stosunku do przewodnictwa cieplnego czystego MEG wynosi 8,5%, 15%, 21%, 26% odpowiednio dla 0,50% mas., dla 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A18](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową MPG w stosunku do przewodnictwa cieplnego czystego MPG wynosi 6,5%, 12%, 19%, 25% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A18](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową PDO w stosunku do przewodnictwa cieplnego czystego PDO wynosi 8,1%, 13%, 19%, 22% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A18](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową G w stosunku do przewodnictwa cieplnego czystej G wynosi 5,0%, 10%, 16%, 20% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A18](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina MEG i G w stosunku przewodnictwa cieplnego czystej równomolowej mieszaniny MEG-G wynosi 5,2%, 11%, 17%, 23% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A18](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina MPG-G w stosunku przewodnictwa cieplnego czystej równomolowej mieszaniny MPG-G wynosi 4,5%, 10%, 16%, 20% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A18](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina PDO-G w stosunku przewodnictwa cieplnego czystej równomolowej mieszaniny PDO-G wynosi 5,5%, 11%, 16%, 21% odpowiednio dla 0,50% mas., 1,00% mas., 1,50% mas., 2,00% mas. k-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A18](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową MEG w stosunku do przewodnictwa cieplnego czystego MEG wynosi 8,9%, 16%, 23%, 31% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A19](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową MPG w stosunku do przewodnictwa cieplnego czystego MPG wynosi 13%, 22%, 29%, 38% odpowiednio dla

0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A19](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową PDO w stosunku do przewodnictwa cieplnego czystego PDO wynosi 8,6%, 17%, 25%, 36% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A19](#) w dodatku A.

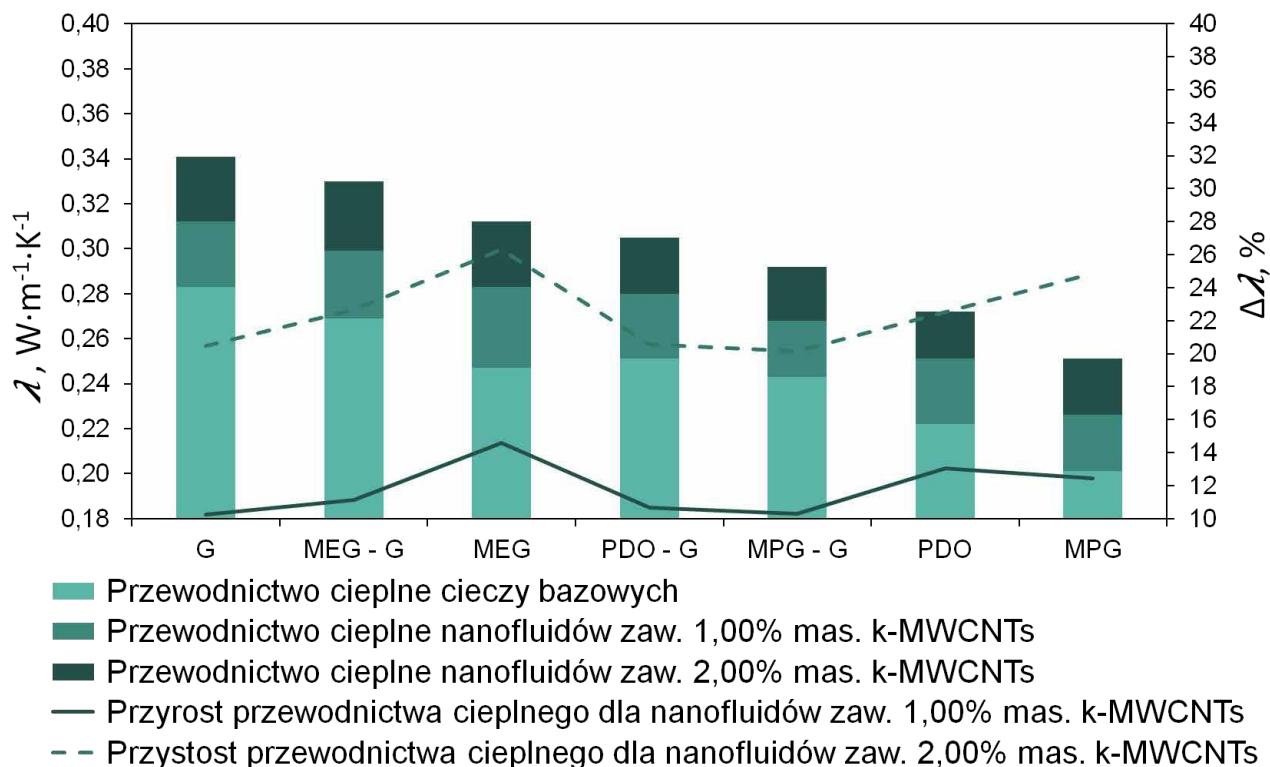
W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową G w stosunku do przewodnictwa cieplnego czystej G wynosi 7,8%, 18%, 28%, 36% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A19](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina MEG-G w stosunku przewodnictwa cieplnego czystej równomolowej mieszaniny MEG-G wynosi 6,7%, 15%, 23%, 34% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A19](#) w dodatku A.

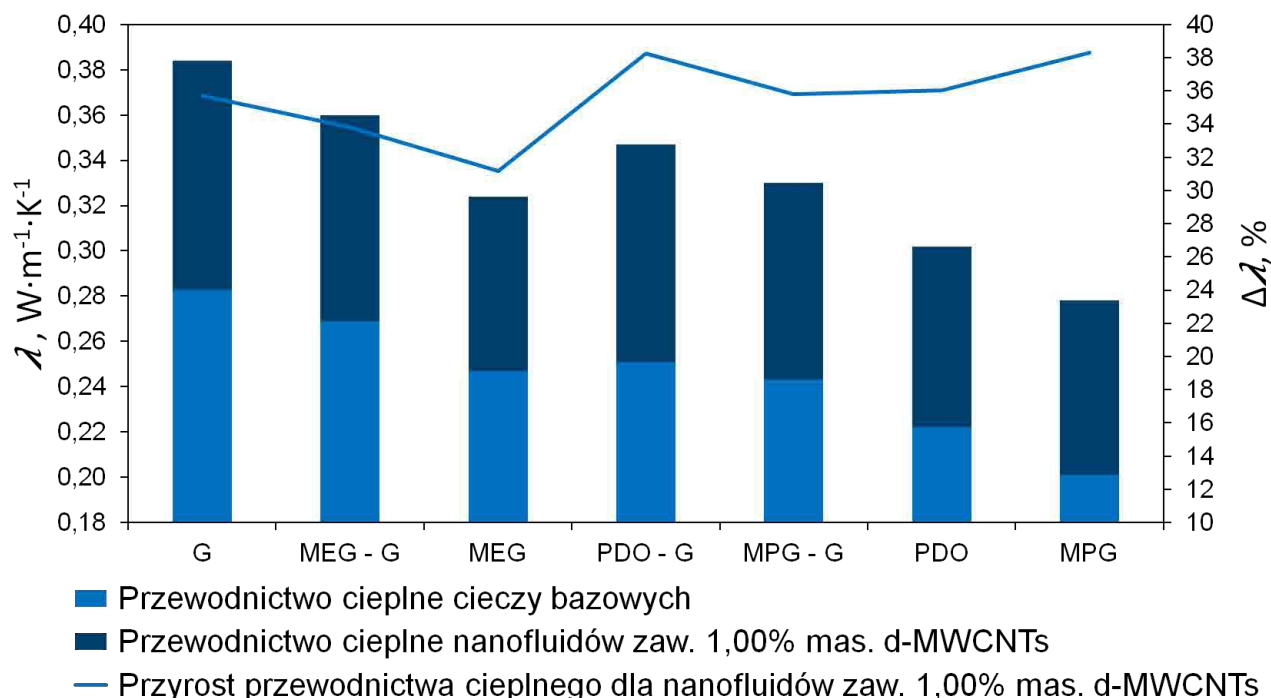
W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina MPG-G w stosunku przewodnictwa cieplnego czystej równomolowej mieszaniny MPG-G wynosi 12%, 19%, 28%, 36% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A19](#) w dodatku A.

W temperaturze 298,15 K przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs, a ciecz bazową równomolowa mieszanina PDO-G w stosunku przewodnictwa cieplnego czystej równomolowej mieszaniny PDO-G wynosi 10%, 17%, 28%, 37% odpowiednio dla 0,25% mas., 0,50% mas., 0,75% mas., 1,00% mas. d-MWCNTs. Dane zamieszczono w [Tablicy nr A19](#) w dodatku A.

Pod względem aplikacyjnym, oprócz procentowego przyrostu przewodnictwa cieplnego nanofluidu względem układu bazowego, istotna jest wartość zmierzonego przewodnictwa cieplnego. Jest to jedną z najważniejszych właściwości fizykochemicznych umożliwiających spełnienie wymagań stawianych nanofluidom, jako nowoczesnym cieczom przenoszącym ciepło. Porównanie przewodnictwa cieplnego cieczy bazowych i wybranych nanofluidów w temperaturze 298,15 K zamieszczono na [Rysunkach nr 24 i 25](#).



Rysunek nr 24 Przewodnictwo cieplne cieczy bazowych i nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs (1,00% mas i 2,00% mas.) (wykres kolumnowy) oraz przyrost przewodnictwa cieplnego dla nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły k-MWCNTs (1,00% mas i 2,00% mas.) w stosunku do cieczy bazowych (wykres liniowy) w temperaturze 298,15 K ([Brzóska i in., 2021](#))



Rysunek nr 25 Przewodnictwo cieplne cieczy bazowych i nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs (1,00% mas.) (wykres kolumnowy) oraz przyrost przewodnictwa cieplnego dla nanofluidów, w których fazę zdyspergowaną stanowiły d-MWCNTs (1,00% mas.) w stosunku do cieczy bazowych (wykres liniowy) w temperaturze 298,15 K ([Brzóska i in., 2020](#))

Na [Rysunku nr 24](#) przewodnictwo cieplne w temperaturze 298,15 K uszeregowano zgodnie z jego malejącymi wartościami dla nanofluidów zawierających 2,00% mas. i 1,00% mas. k-MWCNTs. Wśród nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs, najwyższe przewodnictwo cieplne charakteryzuje układ, w którym medium bazowe stanowiła G ($0,341 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). G, która z uwagi na wysoką lepkość i niestabilność termiczną nie jest uniwersalną cieczą bazową dla nanofluidów. Następne w kolejności były nanofluidy, w których ciecz bazową stanowiła równomolowa mieszanina MEG-G ($0,330 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) oraz MEG ($0,312 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Jednak z uwagi na toksyczność MEG poszukuje się jego alternatyw dla układów bazowych nanofluidów. Czwartą z kolei wartość przewodnictwa cieplnego otrzymano dla nanofluidu, w którym cieczą bazową była równomolowa mieszanina PDO-G ($0,305 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ostatnia przytoczona ciecz bazowa stanowi potencjalną alternatywę dla MEG, ponieważ charakteryzuje się zbliżonym przewodnictwem cieplnym do MEG, jest nietoksyczna, a jej lepkość jest znacząco niższa niż lepkość G i nie stanowi wady w aplikacji. Kolejny pod względem przewodnictwa cieplnego był nanofluid, w którym ciecz bazową stanowiła mieszanina równomolowa MPG-G ($0,292 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Pomimo zbliżonego przewodnictwa cieplnego do MEG i do równomolowej mieszaniny PDO-G, charakteryzuje się niższym przyrostem przewodnictwa cieplnego dla nanofluidu zawierającego 2,00% mas. k-MWCNTs. Następne w kolejności pod kątem przewodnictwa cieplnego były nanofluidy, w których układ bazowy stanowił PDO ($0,272 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([Brzóska i in., 2021](#))) i MPG ($0,251 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([Brzóska i in., 2021](#))). Układy te stanowią dobrą alternatywę dla MEG z uwagi na nietoksyczny charakter oraz profil reologiczny, jednak niższe przewodnictwo cieplne samych układów bazowych, zmniejsza prawdopodobieństwo ich aplikacji.

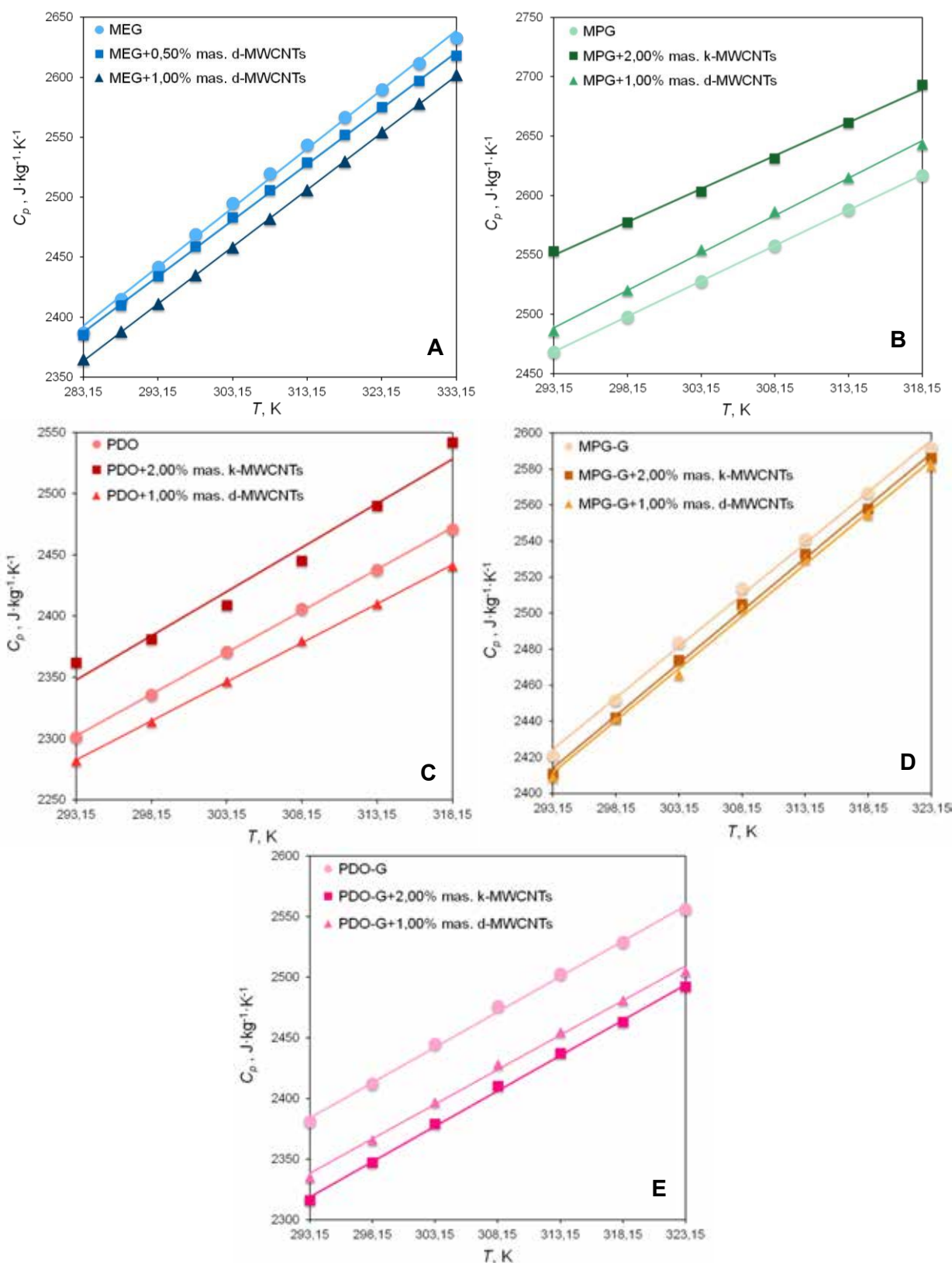
Na [Rysunku nr 24](#) przedstawiono również wartości przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K charakteryzujące nanofluidy zawierające 1,00% mas. k-MWCNTs, uszeregowane analogicznie jak dla układów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs. Najwyższe wartości przewodnictwa cieplnego charakteryzują nanofluidy, w których ciecz bazową stanowiła G ($0,312 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) i równomolowa mieszanina MEG-G ($0,299 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Jako trzecią w kolejności wartość przewodnictwa cieplnego uzyskano dla nanofluidu, w którym układ bazowy stanowił MEG ($0,283 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Następną wartość zmierzono dla nanofluidu, w którym układ bazowy stanowiła równomolowa mieszanina PDO-G ($0,280 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Najniższe wartości przewodnictwa cieplnego charakteryzują nanofluidy, w których ciecz bazową stanowiła równomolowa mieszanina MPG-G ($0,268 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), PDO ($0,251 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([Brzóska i in., 2021](#))) i MPG ($0,226 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([Brzóska i in., 2021](#))).

Na [Rysunku nr 25](#) przedstawiono wartości przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K charakteryzujące nanofluidy zawierające 1,00% mas. d-MWCNTs, które uszeregowano w analogicznej kolejności jak na [Rysunku nr 24](#). Ponownie najwyższe wartości przewodnictwa cieplnego charakteryzują nanofluidy, w których ciecz bazową stanowiła G ($0,384 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) i równomolowa mieszanina MEG-G ($0,360 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Kolejne układy o wysokim przewodnictwie cieplnym to nanofluid, w którym ciecz bazową stanowiła równomolowa mieszanina PDO-G ($0,347 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) oraz nanofluid, w którym ciecz bazową stanowiła równomolowa mieszanina MPG-G ($0,330 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). W zastawieniu najniższe wartości przewodnictwa cieplnego zostały zmierzone dla nanofluidów, w których medium bazowe stanowił MEG ($0,324 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([Brzóska i in., 2020](#))), PDO ($0,302 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) i MPG ($0,278 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Różnice we wzroście przewodnictwa cieplnego nanofluidów zawierających 1,00% mas. k-MWCNTs i 1,00% mas. d-MWCNTs mogą wynikać z różnic w mechanizmie przewodzenia ciepła, długości nanorurek węglowych i ich jakości, ilości defektów na ich powierzchni oraz ilości zanieczyszczeń. Przewodnictwo cieplne nanorurek węglowych wzrasta ze wzrostem ich długości co opisali Fasano i in. ([Fasano i in., 2015](#)), Mingo i Broido ([Mingo i Broido, 2005](#)) oraz Kumanek i Janas ([Kumanek i Janas, 2019](#)). Ma to bezpośredni związek z mechanizmem przewodzenia ciepła, którego wyjaśnienie zostanie zaproponowane w niniejszej pracy.

7.3. Izobaryczna pojemność cieplna

Izobaryczną pojemność cieplną w funkcji temperatury zmierzono dla wybranych nanofluidów: MEG (+0,50% mas. d-MWCNTs; +1,00% mas. d-MWCNTs); MPG (+2,00% mas. k-MWCNTs; +1,00% mas. d-MWCNTs); PDO (+2,00% mas. k-MWCNTs; +1,00% mas. d-MWCNTs); MPG-G (+2,00% mas. k-MWCNTs; +1,00% mas. d-MWCNTs); PDO-G (+2,00% mas. k-MWCNTs; +1,00% mas. d-MWCNTs) oraz ich cieczy bazowych. W celu rozszerzenia charakterystyki termicznej do badań izobarycznej pojemności cieplnej wybrane zostały nanofluidy charakteryzujące się największym wzrostem przewodnictwa cieplnego, w stosunku do cieczy bazowej, spośród wszystkich analizowanych układów. Uzyskane wyniki przedstawiono na [Rysunku nr 26](#), a wartości liczbowe zamieszczono w [Tablicach nr A20-A24](#) w dodatku A.



Rysunek nr 26 Zależność temperaturowa właściwej izobarycznej pojemności cieplnej wybranych cieczy bazowych i nanofluidów, A – MEG ([Brzóska i in., 2020](#)), MEG+0,50% mas. d-MWCNTs ([Brzóska i in., 2020](#)) oraz MEG+1,00% mas. d-MWCNTs ([Brzóska i in., 2020](#)); B – MPG ([Ząbransky i in., 2010](#)), MPG+2,00% mas. k-MWCNTs ([Brzóska i in., 2021](#)) oraz MPG+1,00% mas. d-MWCNTs; C – PDO, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs ([Brzóska i in., 2021](#)) oraz PDO+1,00% mas. d-MWCNTs; D – MPG-G, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs; E – PDO-G, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs

Dokonano porównania otrzymanych wyników pomiarów izobarycznej pojemności cieplnej dla cieczy bazowych z danymi literaturowymi. Sobczak i in. uzyskali izobaryczną pojemność cieplną MEG w temperaturze 298,15 K wynoszącą $2424 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Sobczak i in., 2021), a Żyła i in. w temperaturze 298,15 K uzyskali wartość $2459 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Żyła i in. 2018). Otrzymano tym samym zgodność danych eksperymentalnych z literaturowymi o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=1,8\%$ i $0,4\%$.

Wartości izobarycznej pojemności cieplnej dla MPG zaczerpnięto z pracy Ząbranský i in. (Ząbranský i in., 2010). Zaripov i in. zmierzili izobaryczną pojemność cieplną MPG w temperaturze 298,15 K otrzymując wartość $2499 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Zaripov i in., 2020), Zemánková i in. zmierzili izobaryczną pojemność cieplną MPG w temperaturze 298,15 K otrzymując wartość $2514 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Zemánková i in., 2013). Otrzymano tym samym zgodność użytych danych z danymi literaturowymi o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=-0,04\%$ i $-0,64\%$.

Zorębski i in. otrzymali izobaryczną pojemność cieplną PDO w temperaturze 298,15 K, która wyniosła $2321,04 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Zorębski i in., 2008), a Zemánková i in. w temperaturze 298,15 K uzyskali $2324,94 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Zemánková i in., 2013). Otrzymano tym samym zgodność danych eksperymentalnych z literaturowymi o odchyleniu względnym odpowiednio $RD=0,64\%$ i $0,47\%$.

Pomiary izobarycznej pojemności cieplnej MEG i nanofluidów na bazie MEG wykonano w zakresie temperatury 283,15–333,15 K (Brzóška i in., 2020). Wartości C_p dla MEG i nanofluidów na bazie MEG mieszczą się w zakresie $2365\text{--}2633 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Brzóška i in., 2020). Dla nanofluidu zawierającego 0,50% mas. d-MWCNTs zmierzone wartości C_p są niższe w stosunku do cieczy bazowej o 0,1–0,6%. Dla nanofluidu zawierającego 1,00% mas. d-MWCNTs zmierzone wartości C_p są niższe w stosunku do cieczy bazowej o 0,9–1,5%.

Pomiary izobarycznej pojemności cieplnej MPG i nanofluidów na bazie MPG wykonano w zakresie temperatury 293,15–318,15 K (Brzóška i in., 2021). Wartości C_p dla MPG i nanofluidów na bazie MPG mieszczą się w zakresie $2468\text{--}2693 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Ząbranský i in., 2010). Dla nanofluidu zawierającego 2,00% mas. k-MWCNTs zmierzone wartości C_p są wyższe w stosunku do cieczy bazowej o 2,8–3,4%. Dla nanofluidu zawierającego 1,00% mas. d-MWCNTs zmierzone wartości C_p są wyższe w stosunku do cieczy bazowej o 0,7–1,1%.

Pomiary izobarycznej pojemności cieplnej PDO i nanofluidów na bazie PDO wykonane w zakresie temperatury 293,15–318,15 K opublikowano w (Brzóška i in., 2021). Wartości C_p dla PDO i nanofluidów na bazie PDO mieszczą się w zakresie $2282\text{--}2542 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Brzóška i in., 2021). Dla nanofluidu zawierającego 2,00% mas. k-MWCNTs zmierzone wartości C_p są wyższe

w stosunku do cieczy bazowej o 1,6–2,9%. Dla nanofluidu zawierającego 1,00% mas. d-MWCNTs zmierzone wartości C_p są niższe w stosunku do cieczy bazowej o 0,8–1,2%.

Pomiary izobarycznej pojemności cieplnej MPG-G i nanofluidów na bazie MPG-G wykonano w zakresie temperatury 293,15–323,15 K. Wartości C_p dla MPG-G i nanofluidów na bazie MPG-G mieszczą się w zakresie 2409–2592 J·kg⁻¹·K⁻¹. Dla nanofluidu zawierającego 2,00% mas. k-MWCNTs zmierzone wartości C_p są niższe w stosunku do cieczy bazowej o 0,2–0,4%. Dla nanofluidu zawierającego 1,00% mas. d-MWCNTs zmierzone wartości C_p są niższe w stosunku do cieczy bazowej o 0,4–0,7%.

Pomiary izobarycznej pojemności cieplnej PDO-G i nanofluidów na bazie PDO-G wykonano w zakresie temperatury 293,15–323,15 K. Wartości C_p dla PDO-G i nanofluidów na bazie PDO-G mieszczą się w zakresie 2316–2556 J·kg⁻¹·K⁻¹. Dla nanofluidu zawierającego 2,00% mas. k-MWCNTs zmierzone wartości C_p są niższe w stosunku do cieczy bazowej o 2,5–2,7%. Dla nanofluidu zawierającego 1,00% mas. d-MWCNTs zmierzone wartości C_p są niższe w stosunku do cieczy bazowej o 1,9–2,0%.

Temperaturową zależność izobarycznej pojemności cieplnej opisano równaniem:

$$C_p = \sum_{i=0}^2 b_i \cdot (T - T_a)^i, \quad (13)$$

gdzie T_a to najniższa temperatura, w której wykonano pomiar – 283,15 K dla MEG i nanofluidów na bazie MEG, 293,15 K dla MPG, PDO, MPG-G i PDO-G oraz nanofluidów na bazie MPG, PDO, MPG-G i PDO-G.

Współczynniki b_i wielomianu obliczone metodą najmniejszych kwadratów oraz średnie odchylenia od linii regresji (δC_p) zawarto w [Tablicy nr A25](#) w dodatku A.

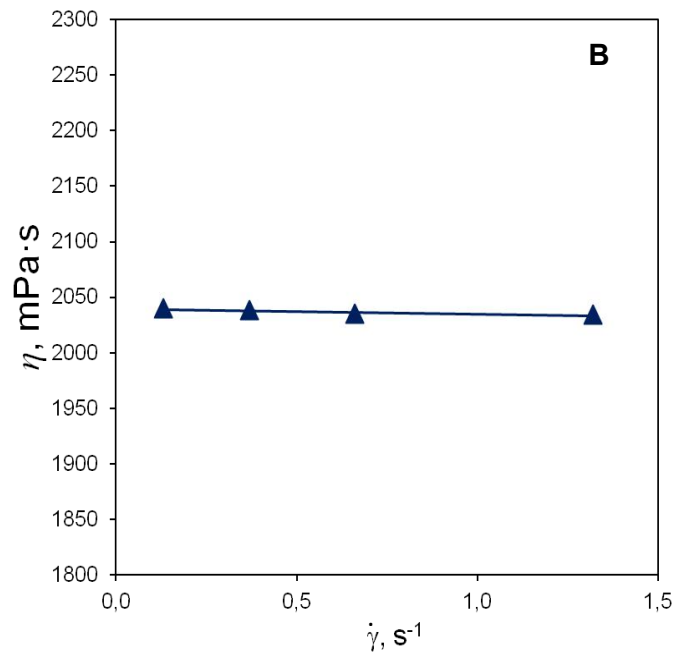
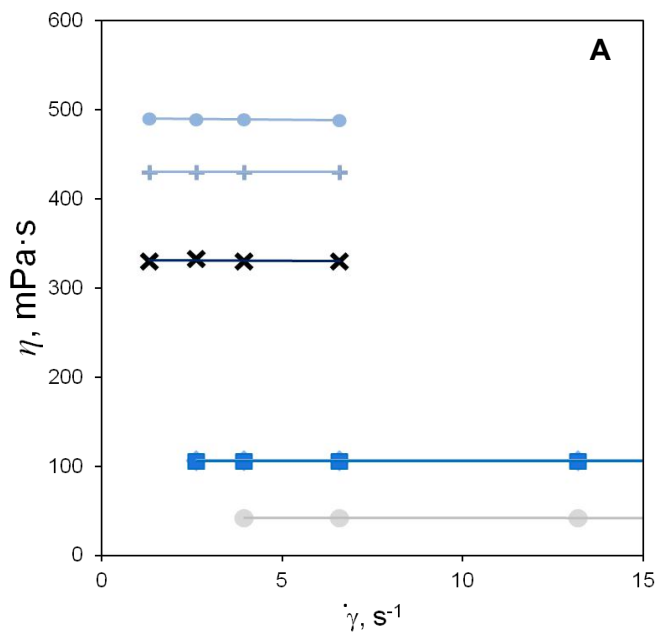
7.4. Lepkość dynamiczna

Cechą charakterystyczną cieczy newtonowskich jest liniowa zależność naprężeń ścinających od szybkości ścinania. Zależność tę opisuje równanie:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (14)$$

gdzie τ to naprężenia ścinające (Pa), η to lepkość dynamiczna (Pa·s), a $\dot{\gamma}$ to szybkość ścinania (s⁻¹).

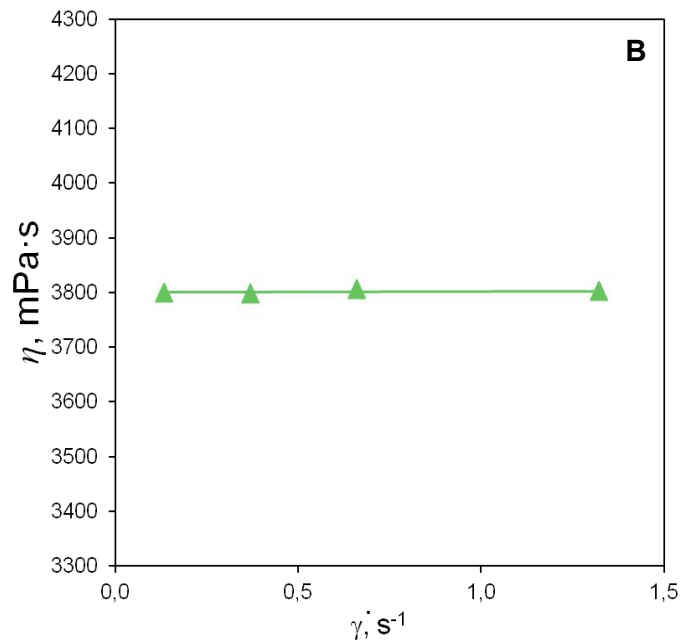
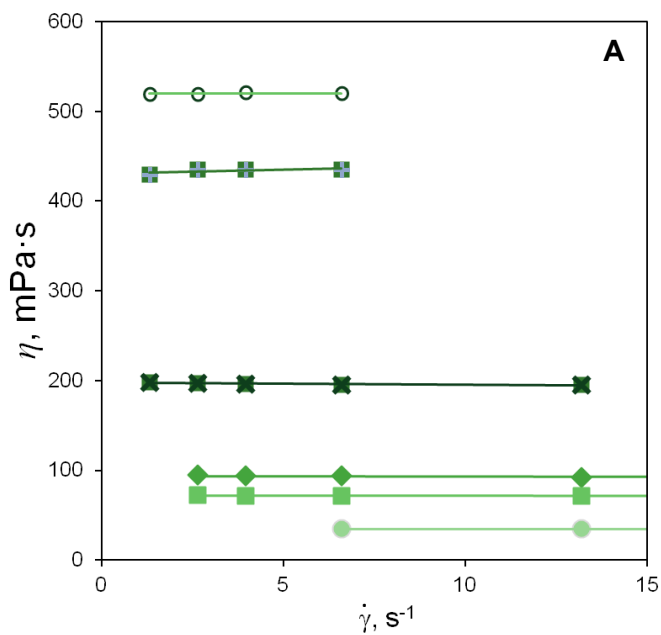
Aby sprawdzić czy otrzymane nanofluidy są płynami newtonowskimi zmierzono lepkość dynamiczną w funkcji szybkości ścinania w temperaturze 298,15 K, otrzymując liniową zależność zgodnie z (równaniem 14). Przykładowe wyniki pokazano odpowiednio na [Rysunku nr 27A](#) i [27B](#) oraz na [Rysunku 28A](#) i [28B](#), a szczegółowe dane w [Tablicy nr A26](#) i [A27](#) w dodatku A.



● MEG+2,00% mas. k-MWCNTs ◆ MPG+2,00% mas. k-MWCNTs
 ■ PDO+2,00% mas. k-MWCNTs ✕ MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs
 ● MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs + PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs

▲ G+2,00% mas. k-MWCNTs

Rysunek nr 27 Zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania w temperaturze 298,15 K dla nanofluidów zawierających: (A) 2,00% mas. k-MWCNTs na bazie MEG ([Brzóska i in., 2021](#)), MPG ([Brzóska i in., 2021](#)), PDO ([Brzóska i in., 2021](#)), MEG-G, MPG-G, PDO-G oraz (B) 2,00% mas. k-MWCNTs + G



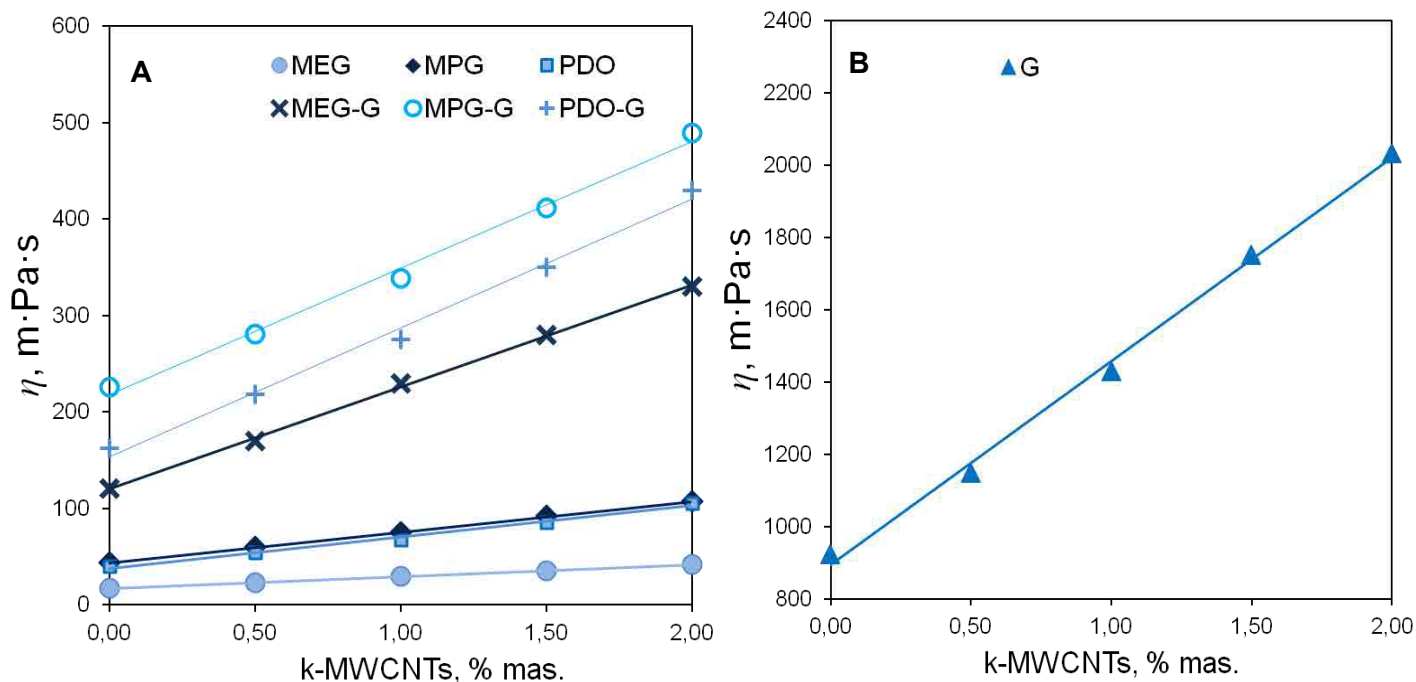
● MEG+1,00% mas. d-MWCNTs ◆ MPG+1,00% mas. d-MWCNTs
 ■ PDO+1,00% mas. d-MWCNTs ✕ MEG-G+1,00% mas. d-MWCNTs
 ○ MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs + PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs

▲ G+1,00% mas. d-MWCNTs

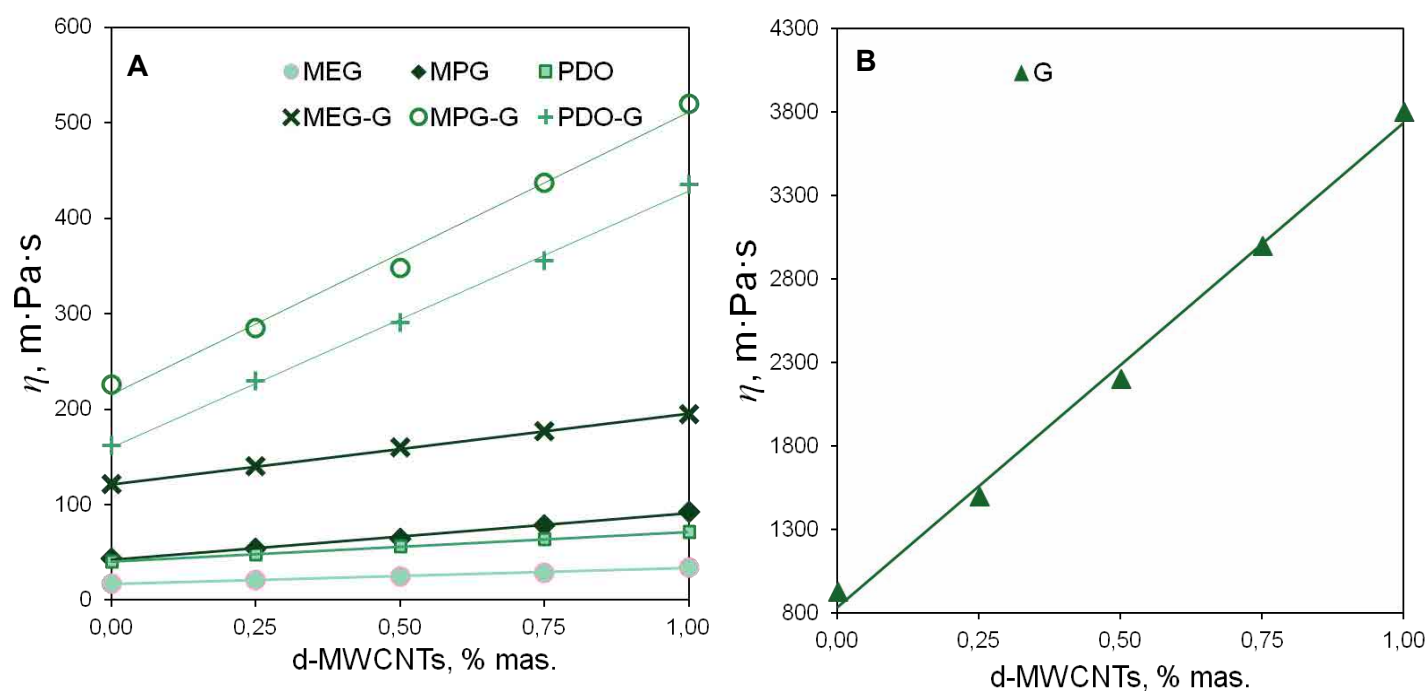
Rysunek nr 28 Zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania w temperaturze 298,15 K dla nanofluidów zawierających: (A) 1,00% mas. d-MWCNTs na bazie MEG ([Brzóska i in., 2020](#)), MPG, PDO, MEG-G, MPG-G, PDO-G oraz (B) 1,00% mas. d-MWCNTs + G

W ramach niniejszej pracy doktorskiej wykonano pomiary lepkości dynamicznej cieczy bazowych i otrzymanych nanofluidów w funkcji zawartości nanorurek węglowych oraz temperatury w zakresie od 283,15 K do 333,15 K, co 5 K. Lepkość dynamiczna rosła ze wzrostem zawartości wielościennych nanorurek węglowych zarówno dla nanofluidów na bazie k-MWCNTs, jak i d-MWCNTs, podobnie jak w analizowanych danych literaturowych.

W temperaturze 298,15 K, niezależnie od rodzaju nanorurek węglowych, najniższe wartości lepkości dynamicznej charakteryzowały nanofluidy, w których układ bazowy stanowił MEG, a lepkości nanofluidów na bazie MPG i PDO były zbliżone. Najwyższą lepkością dynamiczną charakteryzowały się nanofluidy na bazie G. Nanofluidy na bazie dwuskładnikowych układów bazowych charakteryzowały się wyższą lepkością dynamiczną niż nanofluidy na bazie czystych dioli, jednak ich lepkość była znacząco niższa niż lepkość G. Analogiczną zależność zaobserwowano dla cieczy bazowych, co pozwala stwierdzić, że wybór układu bazowego, m.in. w opraciu o lepkość dynamiczną cieczy bazowych, był prawidłowy. Dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs (0,50%, 1,00%, 1,50%, 2,00% mas.) wzrost lepkości w stosunku do lepkości cieczy bazowej w temperaturze 298,15 K wyniósł 36%, 72%, 108%, 143% dla nanofluidów na bazie MEG; 36%, 72%, 110%, 144% dla nanofluidów na bazie MPG ([Brzóska i in., 2021](#)); 35%, 69%, 114%, 164% dla nanofluidów na bazie PDO ([Brzóska i in., 2021](#)); 24%, 55%, 89%, 120% dla nanofluidów na bazie G; 41%, 90%, 132%, 173% dla nanofluidów na bazie MEG-G; 24,5%, 50,0%, 82,6%, 117% dla nanofluidów na bazie MPG-G; 35%, 70%, 116%, 166% dla nanofluidów na bazie PDO-G. Wykresy zależności lepkości dynamicznej nanofluidów w funkcji zawartości k-MWCNTs w temperaturze 298,15 K zamieszczono na [Rysunku nr 29A i 29B](#), a szczegółowe dane w [Tablicy nr A28](#) w dodatku A. Dla nanofluidów na bazie d-MWCNTs (0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00% mas.) przyrost lepkości w stosunku do lepkości cieczy bazowej w temperaturze 298,15 K wyniósł 21%, 44%, 65%, 100% dla nanofluidów na bazie MEG ([Brzóska i in., 2020](#)); 23%, 45%, 78%, 111% dla nanofluidów na bazie MPG; 20%, 40%, 59%, 78% dla nanofluidów na bazie PDO; 62%, 138%, 224%, 310% dla nanofluidów na bazie G; 16%, 32%, 46%, 61% dla nanofluidów na bazie MEG-G; 26%, 54%, 94%, 130% dla nanofluidów na bazie MPG-G; 41%, 79%, 119%, 169% dla nanofluidów na bazie PDO-G. Wykresy zależności lepkości dynamicznej nanofluidów w funkcji zawartości d-MWCNTs w temperaturze 298,15 K zamieszczono na [Rysunku nr 30A i 30B](#), a szczegółowe dane zamieszczono w [Tablicy nr A29](#) w dodatku A.

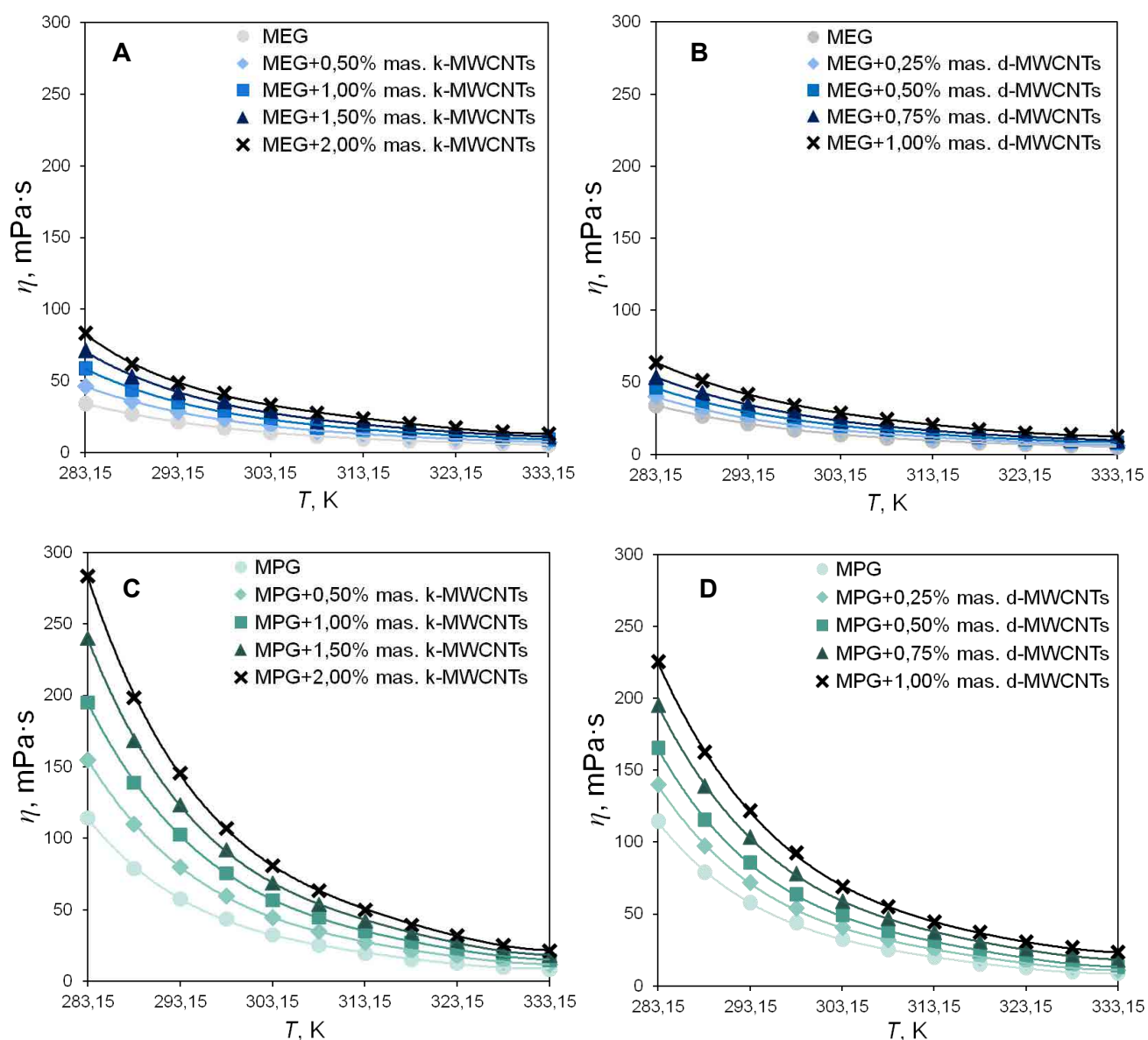


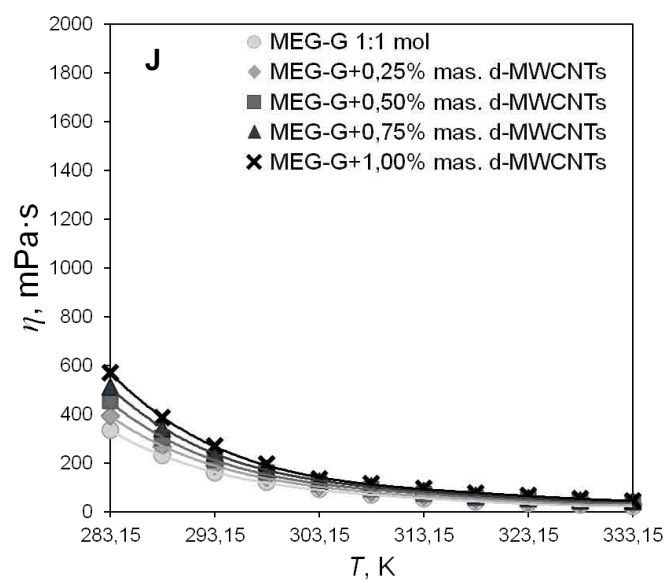
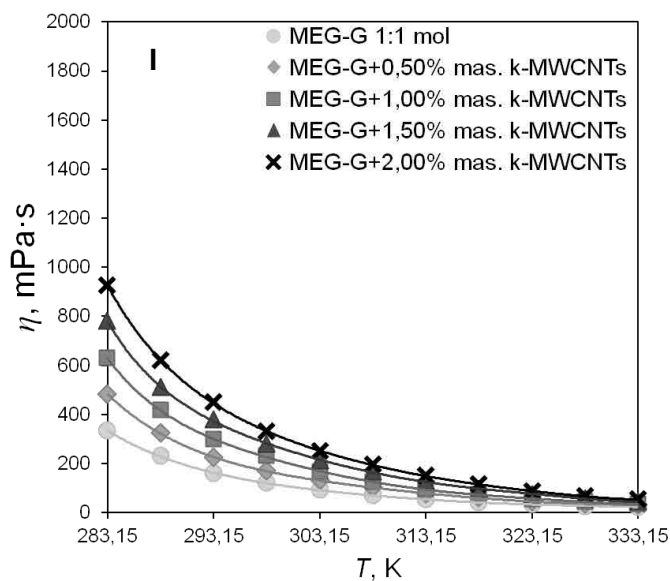
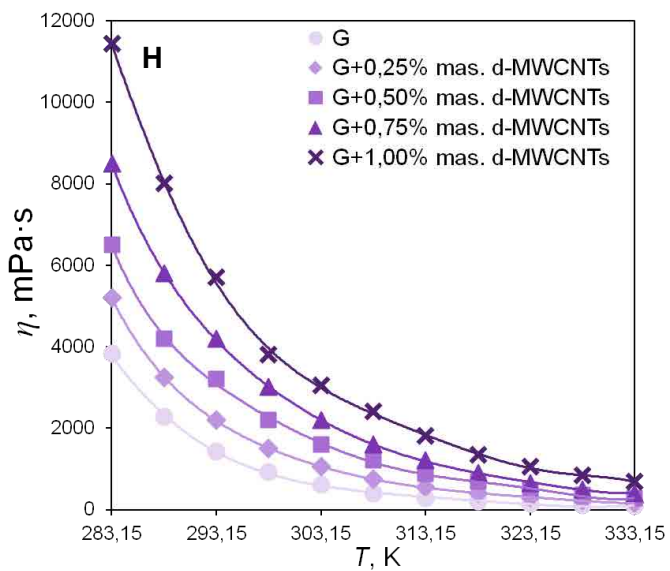
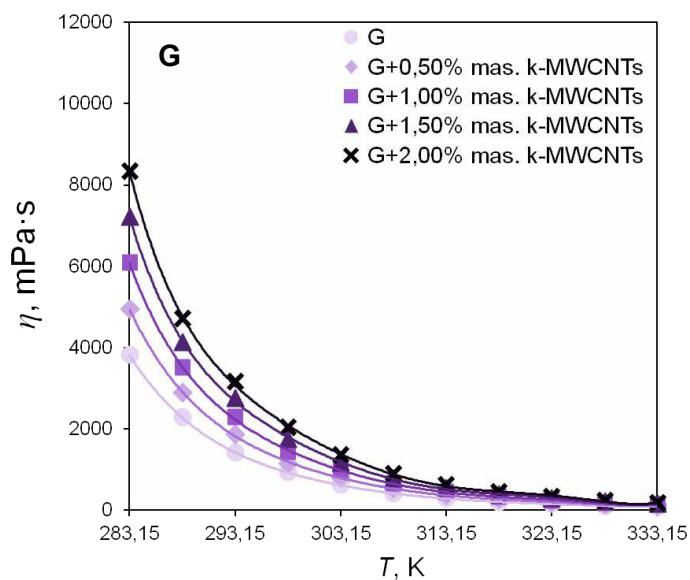
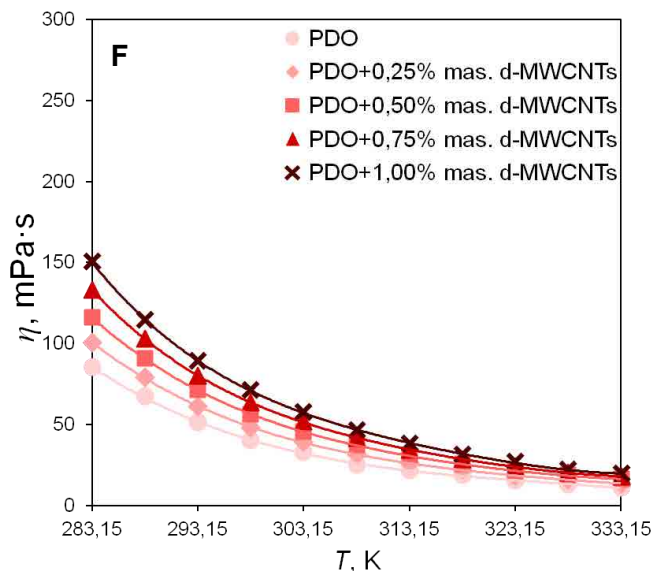
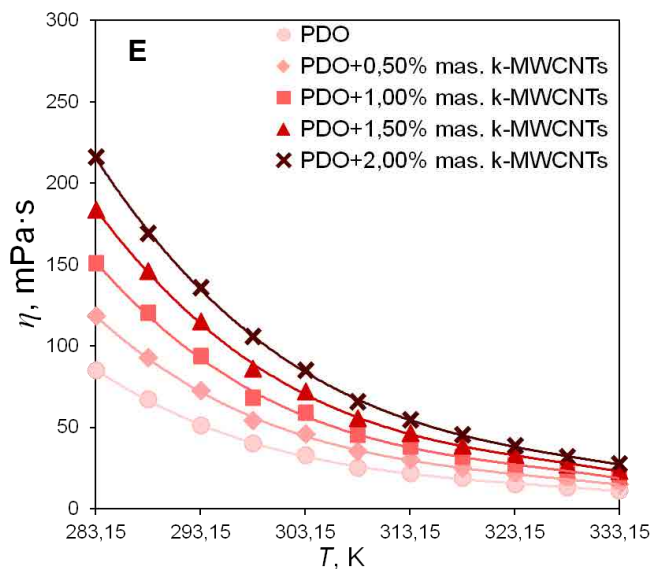
Rysunek nr 29 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji stężenia k-MWCNTs w temperaturze 298,15 K dla cieczy bazowych i nanofluidów na bazie MEG ([Brzóška i in., 2020](#)), MPG ([Brzóška i in., 2021](#)), PDO ([Brzóška i in., 2021](#)), MEG-G, MPG-G, PDO-G (A) i G (B)

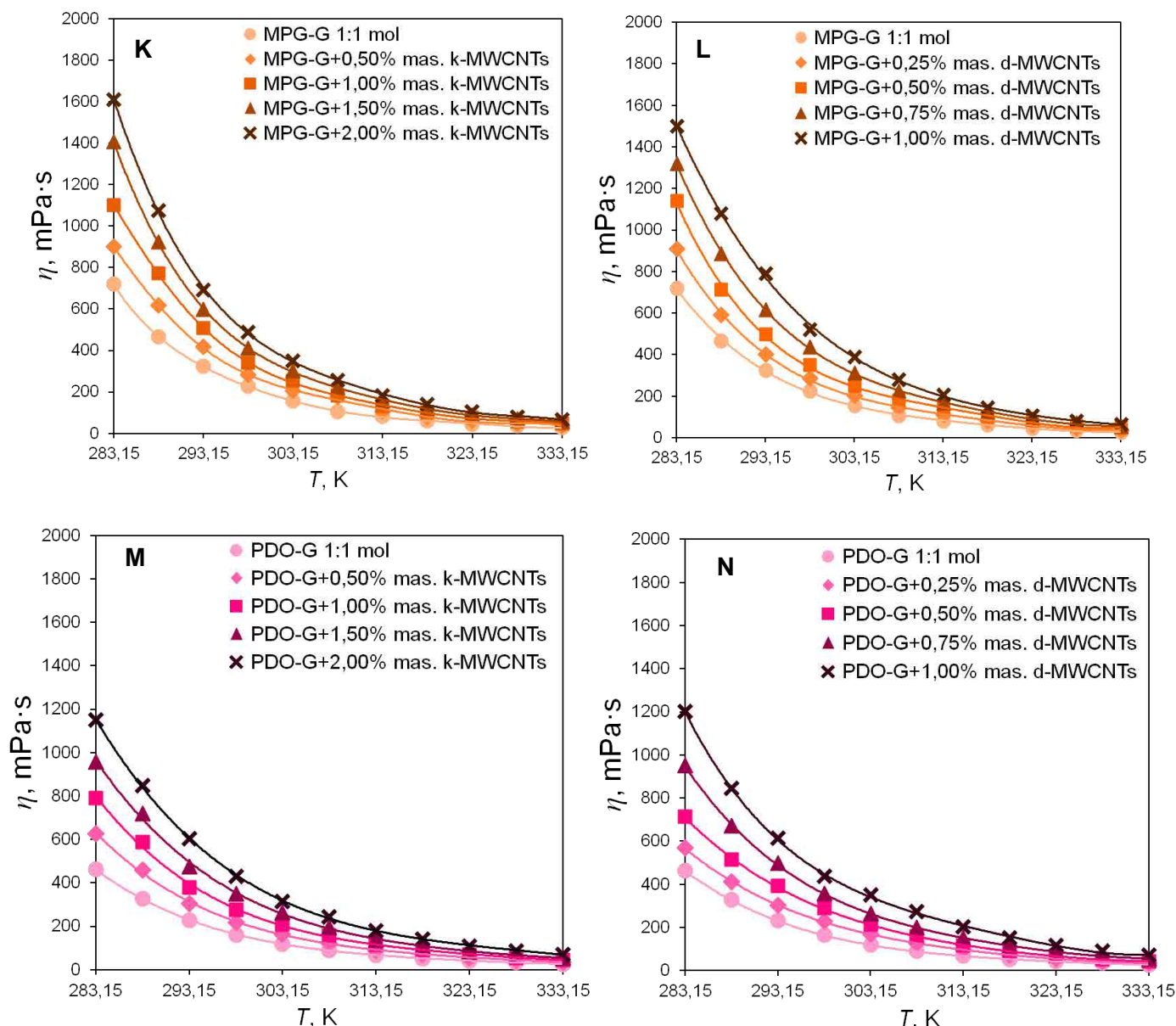


Rysunek nr 30 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji stężenia d-MWCNTs w temperaturze 298,15 K dla nanofluidów na bazie MEG ([Brzóška i in., 2020](#)), MPG ([Brzóška i in., 2021](#)), PDO ([Brzóška i in., 2021](#)), MEG-G, MPG-G, PDO-G (A) i G (B)

Wykonano pomiary lepkości dynamicznej nanofluidów w funkcji temperatury w zakresie 283,15–333,15 K. Osłabienie oddziaływań między cząsteczkami i MWCNTs oraz pomiędzy cząsteczkami cieczy bazowej, wpływa na spadek lepkości układu ze wzrostem temperatury (Bognár i Vencl, 2019). Wartościowo spadek lepkości w funkcji temperatury był najmniejszy dla nanofluidów, których lepkość w niskich temperaturach była najniższa. Wyniki pomiarów lepkości dynamicznej cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji temperatury zamieszczono na Rysunkach 31A-N, a szczególne dane w Tablicach A30 i A31 dodatku A.







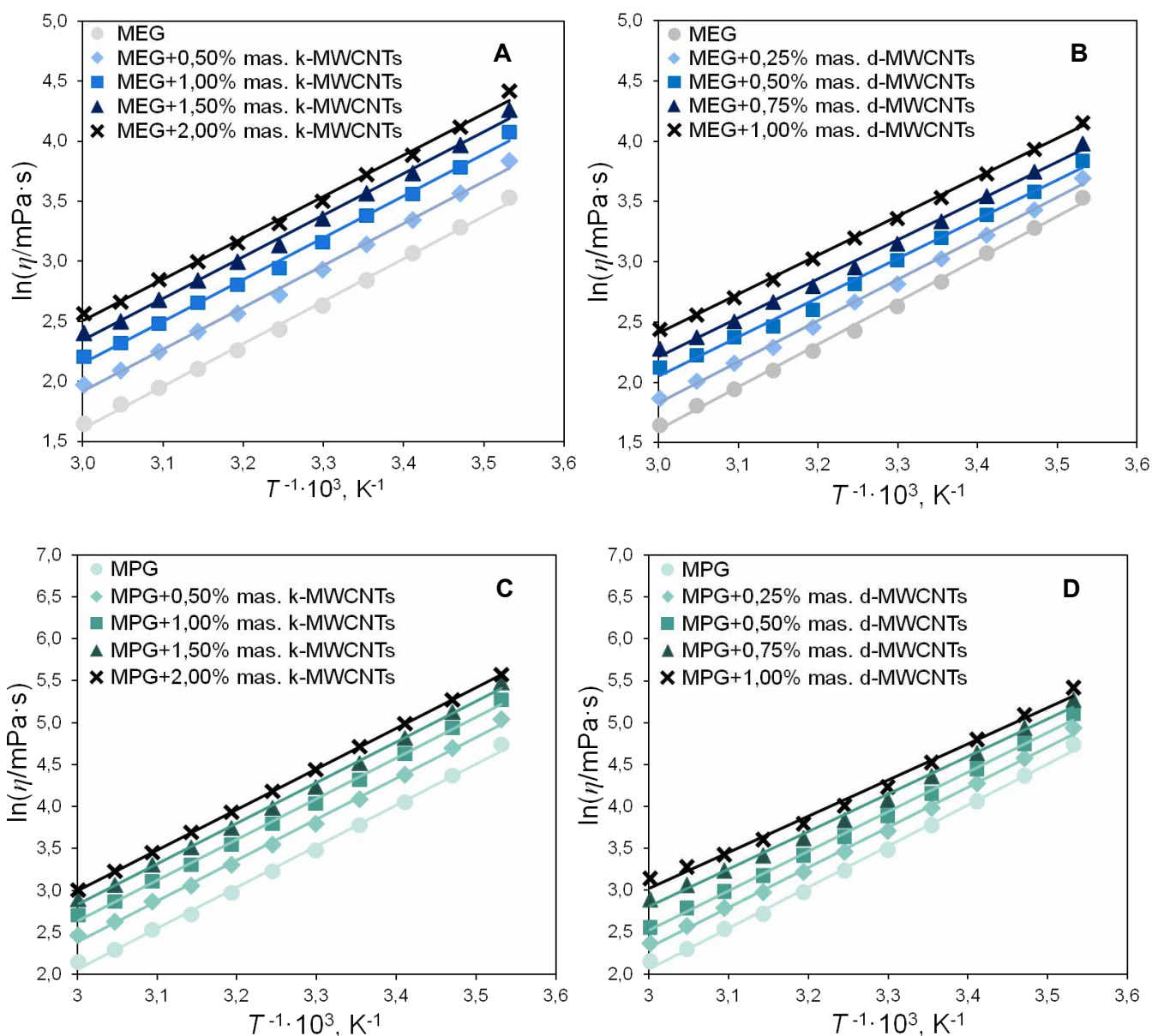
Rysunek nr 31 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji temperatury
 A – MEG (Brzóška i in., 2020), MEG+k-MWCNTs, B – MEG (Brzóška i in., 2020),
 MEG+d-MWCNTs (Brzóška i in., 2020), C – MPG (Brzóška i in., 2021),
 MPG+k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), D – MPG (Brzóška i in., 2021),
 MPG+d-MWCNTs, E – PDO (Brzóška i in., 2021), PDO+k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021),
 F – PDO (Brzóška i in., 2021), PDO+d-MWCNTs, G – G, G+k-MWCNTs,
 H – G, G+d-MWCNTs, I – MEG-G 1:1 mol., MEG-G+k-MWCNTs,
 J – MEG-G 1:1 mol., MEG-G+d-MWCNTs, K – MPG-G 1:1 mol., MPG-G+k-MWCNTs,
 L – MPG-G 1:1 mol., MPG-G+d-MWCNTs, M – PDO-G 1:1 mol., PDO-G+k-MWCNTs,
 N – PDO-G 1:1 mol., PDO-G+k-MWCNTs

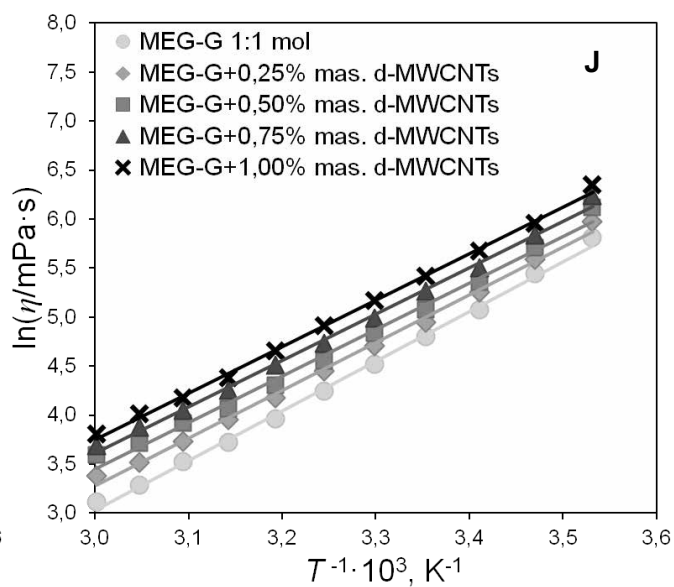
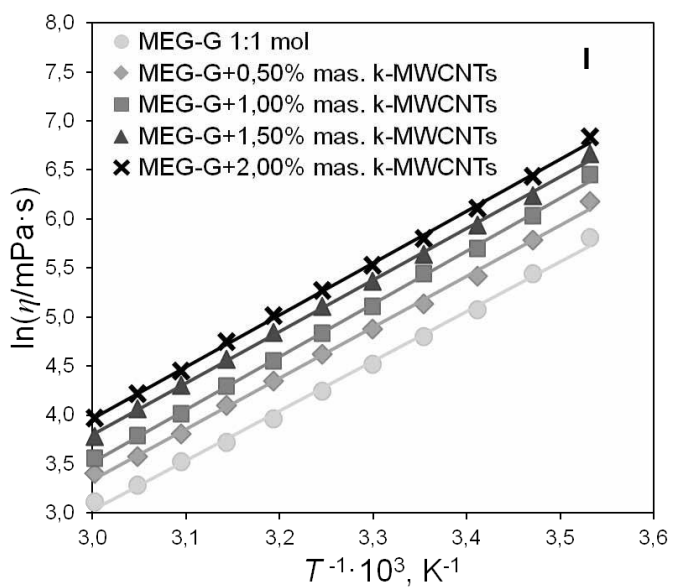
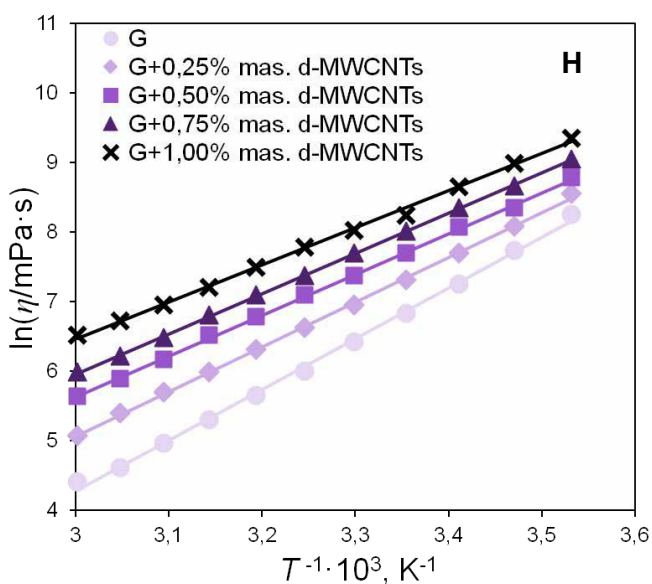
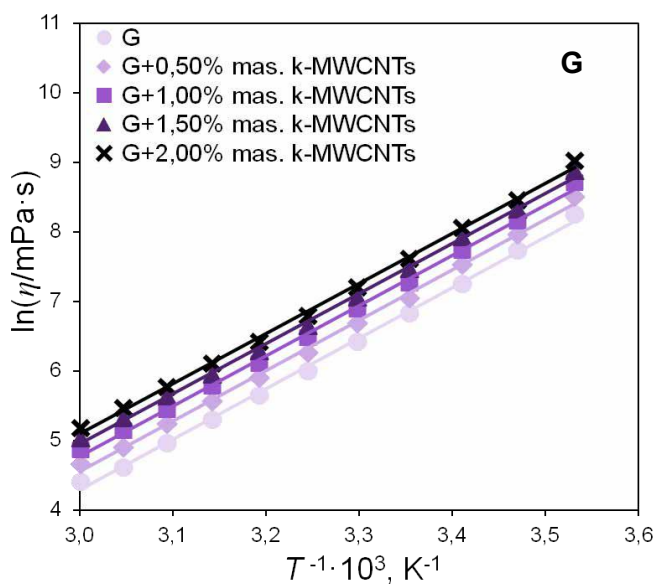
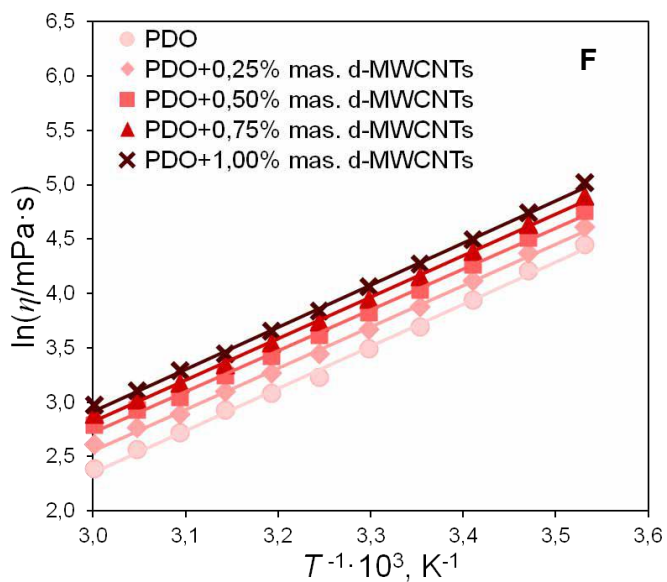
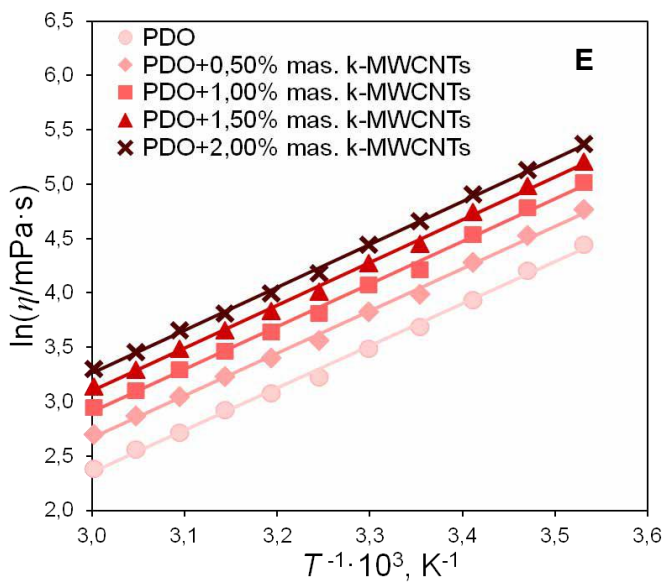
Zależność lepkości dynamicznej w funkcji temperatury dla cieczy bazowych i nanofluidów opisano równaniem Arrheniusa-Guzmana-Andrade (Guzman, 1913; Andrade, 1930):

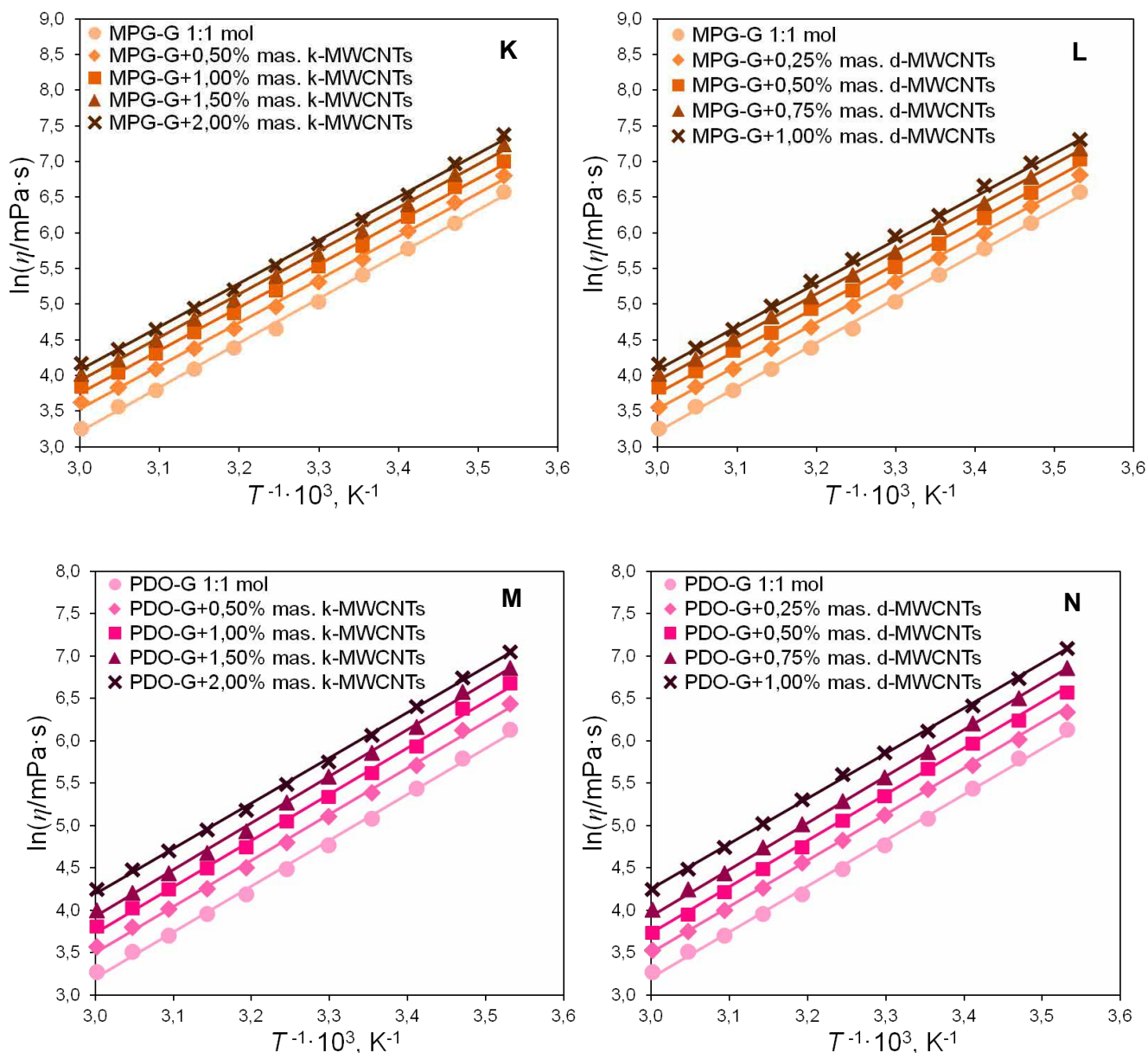
$$\ln(\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}) = A + \frac{B}{T}, \quad (15)$$

gdzie A i B to stałe.

Współczynniki A i B (równania 15) obliczone metodą najmniejszych kwadratów oraz średnie odchylenia od linii regresji ($\delta_{\ln(\eta/\text{mPa} \cdot \text{s})}$) zawarto w [Tablicy nr A32](#) w dodatku A. Wartości średniego odchylenia od linii regresji ($\delta_{\ln(\eta/\text{mPa} \cdot \text{s})}$) dla wszystkich układów bazowych i nanofluidów były na porównywalnym poziomie. Wartości $\delta_{\ln(\eta/\text{mPa} \cdot \text{s})}$ dla wszystkich serii danych były wielokrotnie niższe od błędów pomiarowych. Wartości $\ln(\eta/\text{mPa} \cdot \text{s})$ cieczy bazowych i nanofluidów w funkcji odwrotności temperatury oraz wartości obliczone na podstawie (równania 15) zamieszczono na [Rysunku nr 32 A-N](#).







Rysunek nr 32 Zależność $\ln(\eta/\text{mPa}\cdot\text{s})$ w funkcji odwrotności temperatury (znaczniki) oraz wartości wyznaczone na podstawie (równania 15) (linie ciągłe) dla A – MEG (Brzóska i in., 2020), MEG+k-MWCNTs, B – MEG (Brzóska i in., 2020), MEG+d-MWCNTs (Brzóska i in., 2020), C – MPG (Brzóska i in., 2021), MPG+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), D – MPG (Brzóska i in., 2021), MPG+d-MWCNTs, E – PDO (Brzóska i in., 2021), PDO+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), F – PDO (Brzóska i in., 2021), PDO+d-MWCNTs, G – G, G+k-MWCNTs, H – G, G+d-MWCNTs, I – MEG-G 1:1 mol., MEG-G+k-MWCNTs, J – MEG-G 1:1 mol., MEG-G+d-MWCNTs, K – MPG-G 1:1 mol., MPG-G+k-MWCNTs, L – MPG-G 1:1 mol., MPG-G+d-MWCNTs, M – PDO-G 1:1 mol., PDO-G+k-MWCNTs, N – PDO-G 1:1 mol., PDO-G+k-MWCNTs

7.5. Stabilność

Ponieważ najlepsze rezultaty w analizie stabilności nanofluidów można otrzymać w wyniku wykorzystania kilku metod, w niniejszej pracy dokonano analizy stabilności nanofluidów stosując metodą sedymentacyjną, wirówania oraz poprzez pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego po czasie. Ponieważ w wyniku stabilizacji sterycznej nie dochodzi do wzrostu potencjału warstw, a dodatek surfaktantów niejonowych może powodować jego obniżenie (Li i Qiu, 2019; Almanassra i in., 2020), do pomiaru stabilności układów wykorzystujących stabilizację steryczną nie stosuje się pomiaru potencjału zeta (Chakraborty i Panigrahi, 2020). Metody wykorzystywane w analizie stabilności takie jak potencjał zeta i DLS zostały odrzucone z uwagi na specyfikę układów – kształt nanomateriałów oraz typ stabilizacji.

7.5.1. Stabilność sedymentacyjna

Stabilność sedymentacyjną analizowano poprzez obserwacje wizualne nanofluidów w czasie. Nanofluidy przechowywane były w temperaturze 297 K z i bez dostępu do światła słonecznego oraz w temperaturze 343 K bez dostępu do światła słonecznego. Badanie stabilności w temperaturze 343 K prowadzono tylko przez 3 miesiące z uwagi na ograniczoną dostępność sprzętu. Analiza stabilności nanofluidów w podwyższonej temperaturze jest istotna z uwagi na niższą lepkość i możliwość degradacji stabilizatorów (Wen i Ding, 2004; Hordy i in., 2014a). Na Rysunku nr 33A i 33B zamieszczono przykładowe zdjęcia nanofluidów po badaniu stabilności sedymentacyjnej, a w Tablicy nr 13 czas trwania analizy stabilności sedymentacyjnej dla wszystkich przygotowanych układów. Pozostałe układy wyglądają analogicznie.



Rysunek nr 33 Zdjęcia przykładowych nanofluidów po badaniu stabilności sedymentacyjnej w temperaturze 297 K bez postępu do światła słonecznego A – (od lewej) MEG+2,00% mas. k-MWCNTs – po 22 miesiącach, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs – po 48 miesiącach, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs – po 48 miesiącach, G+2,00% mas. k-MWCNTs – po 22 miesiącach, MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs – po 21 miesiącach, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs – po 23 miesiącach, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs – po 23 miesiącach; B – (od lewej) MEG+1,00% mas. d-MWCNTs – po 40 miesiącach, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs – po 22 miesiącach, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs – po 22 miesiącach, G+2,00% mas. k-MWCNTs – po 22 miesiącach, MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs – po 21 miesiącach, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs – po 22 miesiącach, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs – po 22 miesiącach

Tablica nr 13 Czas trwania analizy stabilności sedymentacyjnej nanofluidów na dzień 15.04.2024 roku. Czas trwania analizy w 343 K wynikał z ograniczonego dostępu do sprzętu

Oznaczenie nanofluidu	Czas trwania analizy w miesiącach	
	Z dostępem do światła słonecznego	Bez dostępu do światła słonecznego
	297 K	343 K
MEG+0,50% mas. k-MWCNTs	16	22 3
MEG+1,00% mas. k-MWCNTs	16	22 3
MEG+1,50% mas. k-MWCNTs	16	22 3
MEG+2,00% mas. k-MWCNTs	16	22 3
MPG+0,50% mas. k-MWCNTs	42	48 3
MPG+1,00% mas. k-MWCNTs	42	48 3
MPG+1,50% mas. k-MWCNTs	42	48 3
MPG+2,00% mas. k-MWCNTs	42	48 3
PDO+0,50% mas. k-MWCNTs	42	48 3
PDO+1,00% mas. k-MWCNTs	42	48 3
PDO+1,50% mas. k-MWCNTs	42	48 3
PDO+2,00% mas. k-MWCNTs	42	48 3
G+0,50% mas. k-MWCNTs	16	22 3
G+1,00% mas. k-MWCNTs	16	22 3
G+1,50% mas. k-MWCNTs	16	22 3
G+2,00% mas. k-MWCNTs	16	22 3
MEG-G+0,50% mas. k-MWCNTs	15	21 3
MEG-G+1,00% mas. k-MWCNTs	15	21 3
MEG-G+1,50% mas. k-MWCNTs	15	21 3
MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs	15	21 3
MPG-G+0,50% mas. k-MWCNTs	18	23 3
MPG-G+1,00% mas. k-MWCNTs	18	23 3
MPG-G+1,50% mas. k-MWCNTs	18	23 3
MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs	18	23 3
PDO-G+0,50% mas. k-MWCNTs	18	23 3
PDO-G+1,00% mas. k-MWCNTs	18	23 3
PDO-G+1,50% mas. k-MWCNTs	18	23 3
PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs	18	23 3

c.d. Tablica nr 13 Czas trwania analizy stabilności sedymentacyjnej nanofluidów na dzień 15.04.2024 roku. Czas trwania analizy w 343 K wynikał z ograniczonego dostępu do sprzętu

Oznaczenie nanofluidu	Czas trwania analizy i miesiącach		
	Z dostępem do światła słonecznego	Bez dostępu do światła słonecznego	
	297 K	297 K	343 K
MEG+0,25% mas. d-MWCNTs	34	40	3
MEG+0,50% mas. d-MWCNTs	34	40	3
MEG+0,75% mas. d-MWCNTs	34	40	3
MEG+1,00% mas. d-MWCNTs	34	40	3
MPG+0,25% mas. d-MWCNTs	16	22	3
MPG+0,50% mas. d-MWCNTs	16	22	3
MPG+0,75% mas. d-MWCNTs	16	22	3
MPG+1,00% mas. d-MWCNTs	16	22	3
PDO+0,25% mas. d-MWCNTs	16	22	3
PDO+0,50% mas. d-MWCNTs	16	22	3
PDO+0,75% mas. d-MWCNTs	16	22	3
PDO+1,00% mas. d-MWCNTs	16	22	3
G+0,25% mas. d-MWCNTs	16	22	3
G+0,50% mas. d-MWCNTs	16	22	3
G+0,75% mas. d-MWCNTs	16	22	3
G+1,00% mas. d-MWCNTs	16	22	3
MEG-G+0,25% mas. d-MWCNTs	15	21	3
MEG-G+0,50% mas. d-MWCNTs	15	21	3
MEG-G+0,75% mas. d-MWCNTs	15	21	3
MEG-G+1,00% mas. d-MWCNTs	15	21	3
MPG-G+0,25% mas. d-MWCNTs	16	22	3
MPG-G+0,50% mas. d-MWCNTs	16	22	3
MPG-G+0,75% mas. d-MWCNTs	16	22	3
MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs	16	22	3
PDO-G+0,25% mas. d-MWCNTs	16	22	3
PDO-G+0,50% mas. d-MWCNTs	16	22	3
PDO-G+0,75% mas. d-MWCNTs	16	22	3
PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs	16	22	3

Różnice w czasie badania stabilności nanofluidów metodą sedymentacyjną wynikają z różnic w terminie przygotowania układów. Badanie stabilności sedymentacyjnej w ekspozycji na światło słoneczne rozpoczęto każdorazowo po 6 miesiącach od przygotowania próbek. Wszystkie analizowane układy przez cały czas trwania badania stabilności nie wykazały oznak destabilizacji w postaci pojawienia się osadu zagregowanych nanorurek węglowych czy supernatantu w górnych warstwach dyspersji. Do czasu przygotowania prezentacji wyników w niniejszej dysertacji nie zaobserwowano oznak destabilizacji badanych układów niezależnie od metody przechowywania. Zatem odnotowana stabilność sedymentacyjna wszystkich badanych układów zależy wyłącznie od długości jej obserwacji. Najdłuższą stabilnością sedymentacyjną, wynoszącą 48 miesięcy, charakteryzowały się nanofluidy na bazie MPG+k-MWCNTs i PDO+k-MWCNTs, następne w kolejności były nanofluidy na bazie MEG+d-MWCNTs, których stabilność sedymentacyjna na dzień opisu wyników wynosiła 40 miesięcy. Kolejne były nanofluidy charakteryzujące się stabilnością wynoszącą 23 miesiące: MPG-G+k-MWCNTs i PDO-G+k-MWCNTs, 22 miesiące: MEG+k-MWCNTs, G+k-MWCNTs, MPG+d-MWCNTs, PDO+d-MWCNTs, G+d-MWCNTs, MPG-G+d-MWCNTs, PDO-G+d-MWCNTs i 21 miesięcy: MEG-G+k-MWCNTs i MEG-G+d-MWCNTs.

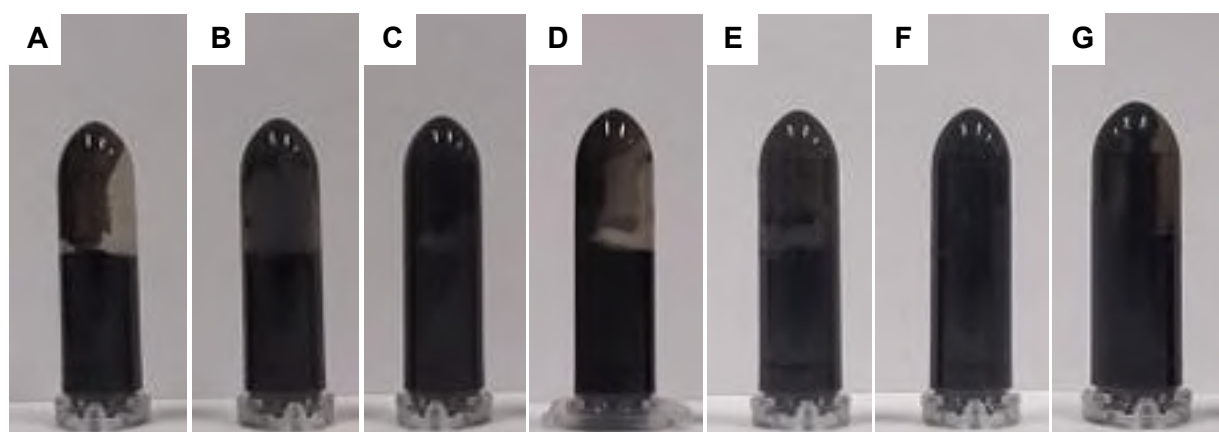
Analizę stabilności sedymentacyjnej w temperaturze 343 K prowadzono przez 3 miesiące. W trakcie trwania analizy nie zaobserwowano oznak destabilizacji nanofluidów.

W uzyskanej wiedzy, w oparciu o analizę literatury przedmiotu, dotychczas nie zostały otrzymane nanofluidy na bazie polioli zawierające MWCNTs o tak długoterminowej stabilności sedymentacyjnej.

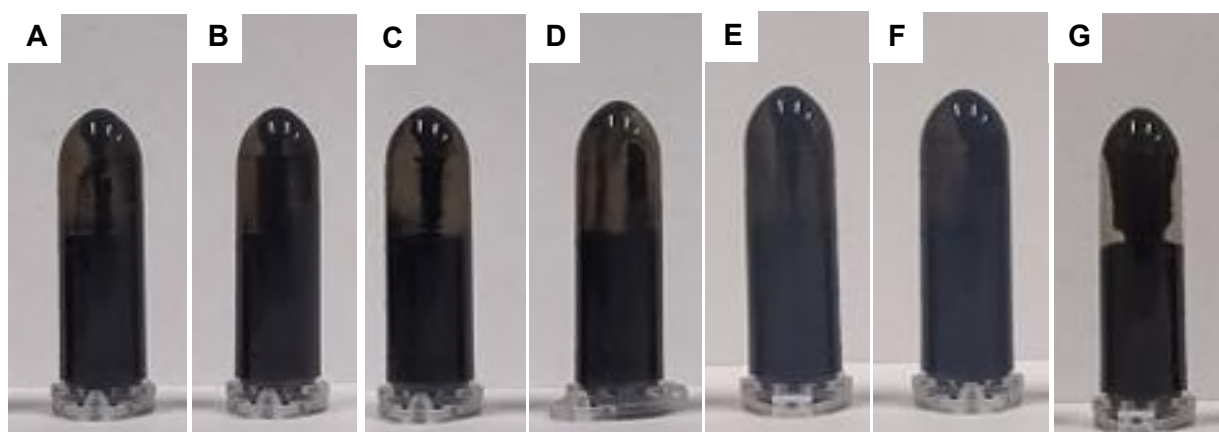
7.5.2. Badanie stabilności metodą wirowania

Stabilność analizowano metodą wirowania stosując prędkości obrotowe w zakresie 800–13 400 obrotów na minutę przez 15 minut. Analizę prowadzono pod kątem zwilżania próbek przez nanofluid, pojawienia się osadów na dnie próbówki oraz oznak sedymentacji w postaci warstw supernatantu wolnego od MWCNTs. Analizowane układy zawierały 2,00% mas. k-MWCNTs i 1,00% mas. d-MWCNTs. Pierwsze oznaki destabilizacji, w postaci niewielkiej ilości osadów na dnie próbówek zaobserwowano dla nanofluidów na bazie czystych dioli MEG, MPG i PDO przy prędkości obrotowej 5 000 obr./min. w przypadku nanofluidów zawierających k-MWCNTs oraz 4 000 obr./min. dla układów zawierających d-MWCNTs. Następnie utratę stabilności zaobserwowano dla układów zawierających MEG-G, MPG-G i PDO-G przy prędkościach obrotowych 8 000 obr./min. w przypadku nanofluidów zawierających k-MWCNTs oraz 7 000 obr./min. dla układów zawierających d-MWCNTs. Dla układów, w których ciecz

bazową stanowiła G, pojawienie się osadów obserwowano po wirowaniu przy prędkości 13 400 obr./min. zarówno dla k-MWCNTs jak i d-MWCNTs. W kolejnym kroku wszystkie nanofluidy poddano wirowaniu przy prędkości obrotowej 13 400 obr./min. W żadnym z analizowanych przypadków nie stwierdzono występowania warstw cieczy wolnych od nanorurek węglowych. Przykładowe zdjęcia układów po wirowaniu przedstawiono na [Rysunku nr 34A-G](#) i [Rysunku nr 35A-G](#). Otrzymane wyniki analizy stabilności metodą wirowania pozwalają stwierdzić, że na stabilność nanofluidów wpływ ma ich lepkość. Najszybciej na dnie próbówki pojawiły się osady w układach, w których ciecz bazową stanowiły poliole – ciecze bazowe o najniższej lepkości.



Rysunek nr 34 Zdjęcia nanofluidów zawierających 2,00% k-MWCNTs po wirowaniu. Widoczne oznaki destabilizacji w postaci osadów na dnie próbówki po wirowaniu przy prędkości 5 000 obr./min.: A – MEG, B – MPG, C – PDO; 8 000 obr./min.: D – MEG-G, E – MPG-G, F – PDO-G; 13 400 obr./min.: G – G



Rysunek nr 35 Zdjęcia nanofluidów zawierających 1,00% d-MWCNTs po wirowaniu. Widoczne oznaki destabilizacji w postaci osadów na dnie próbówek po wirowaniu przy prędkości 4 000 obr./min.: A – MEG, B – MPG, C – PDO; 7 000 obr./min.: D – MEG-G, E – MPG-G, F – PDO-G; 13 400 obr./min.: G – G

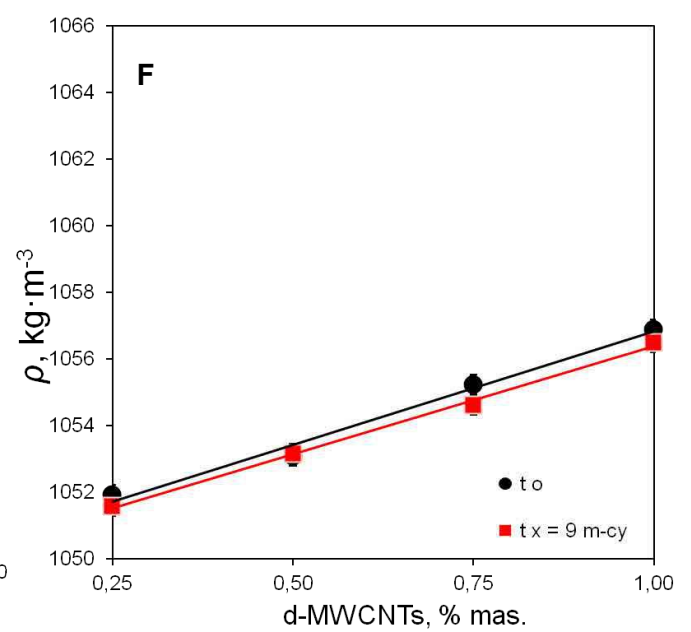
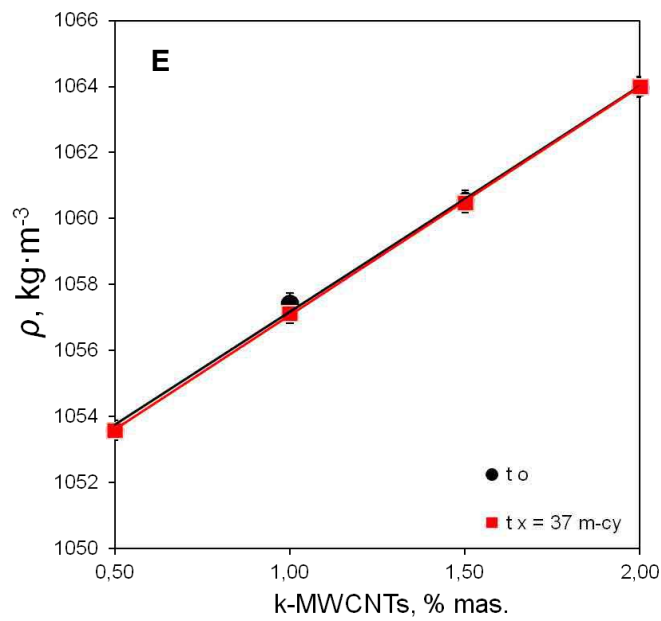
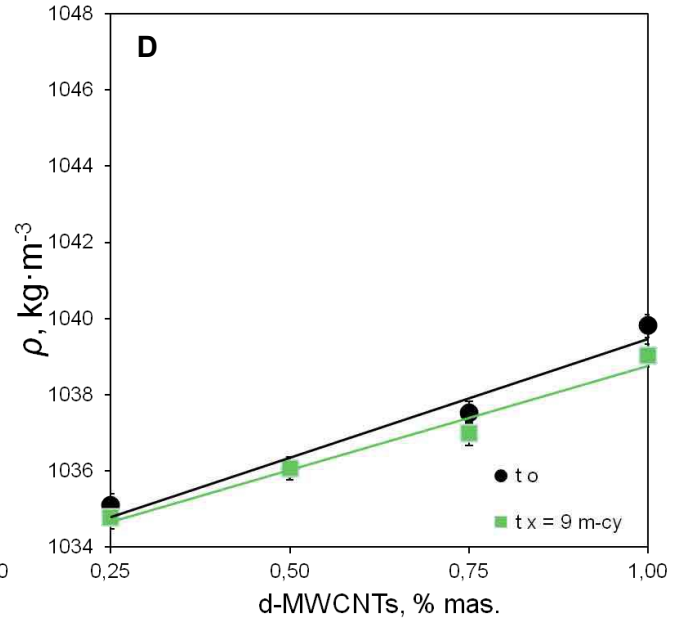
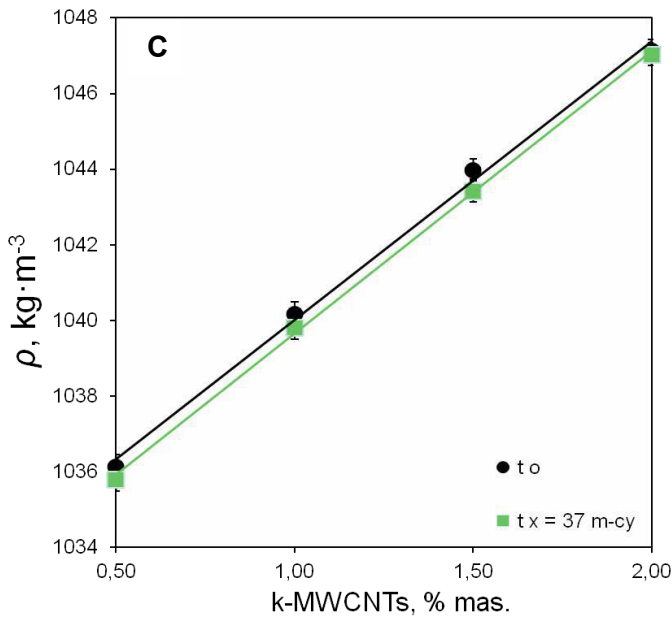
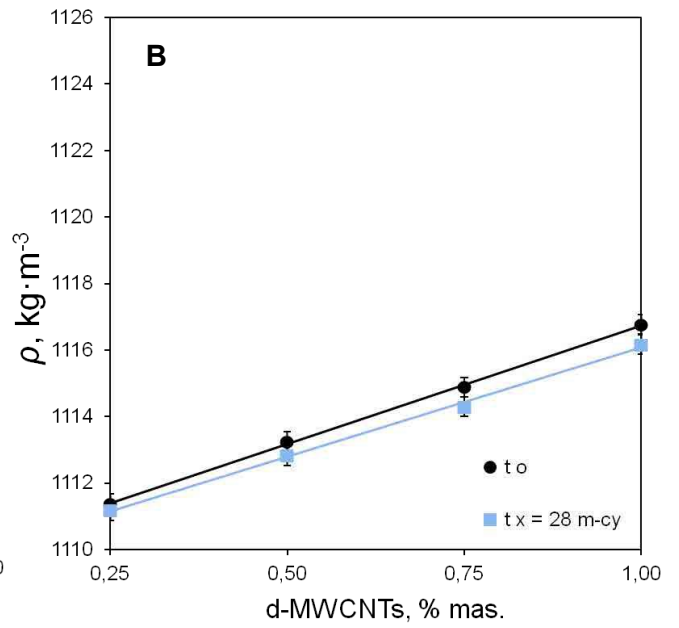
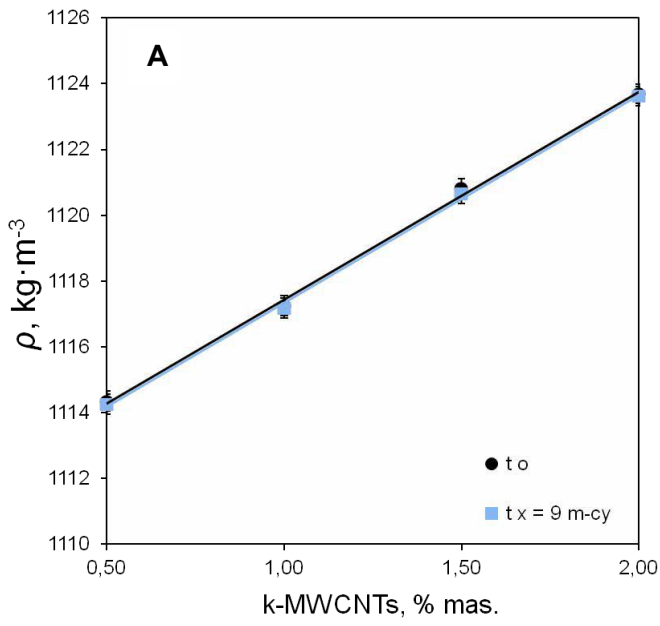
Należy również zaznaczyć, że pojawienie się osadów w trakcie wirowania nie musi oznaczać destabilizacji nanofluidów, a może świadczyć o niedostatecznym zdyspergowaniu

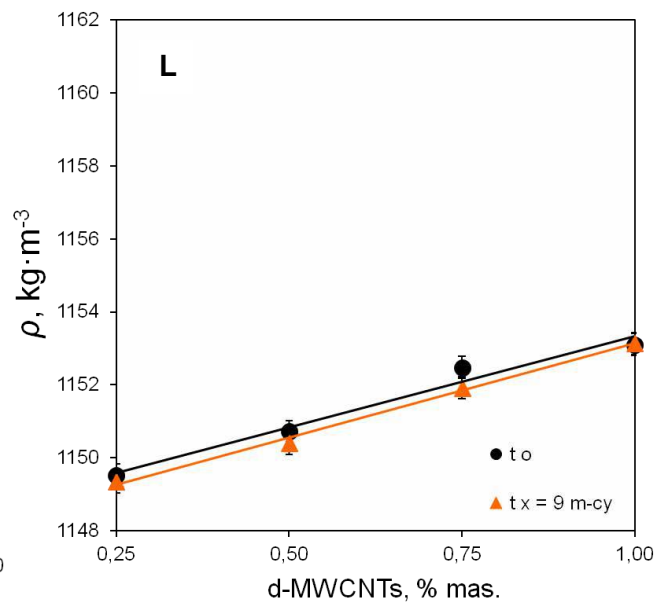
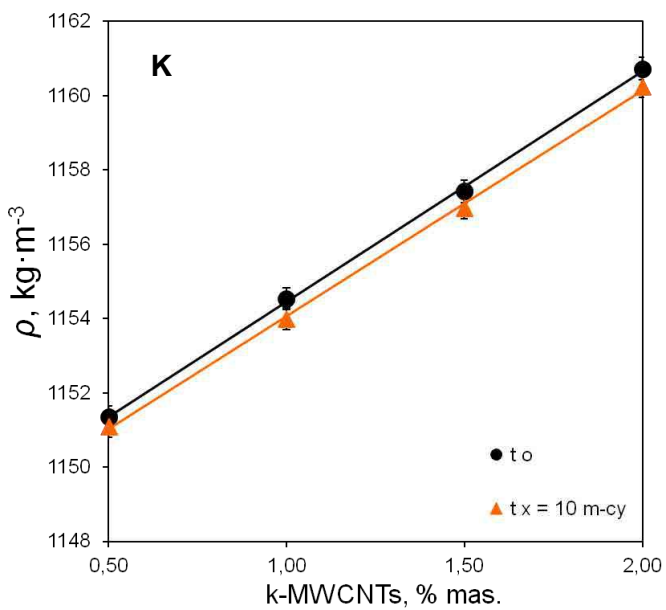
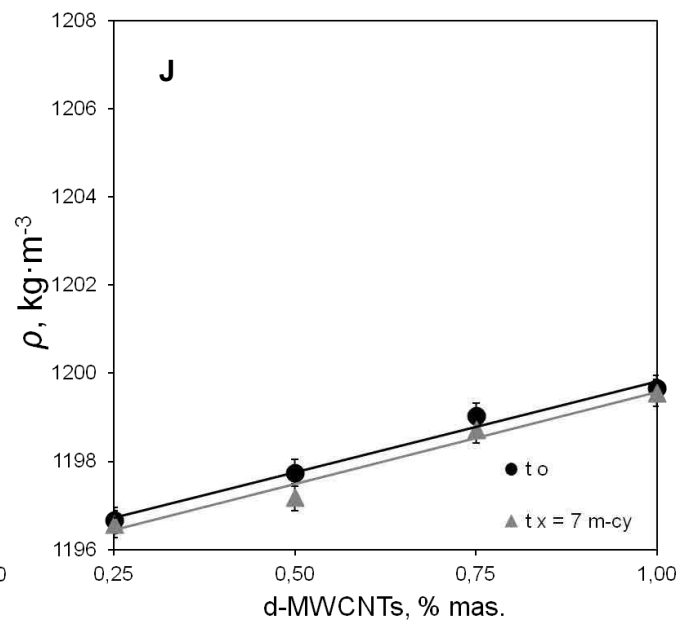
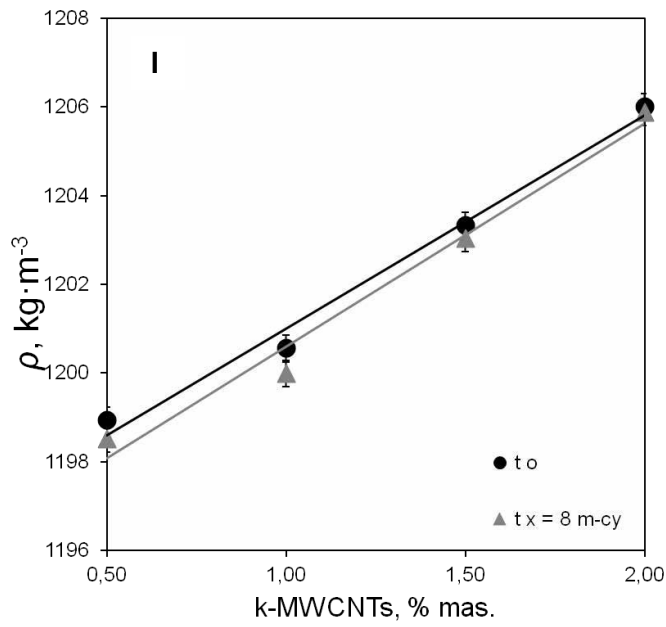
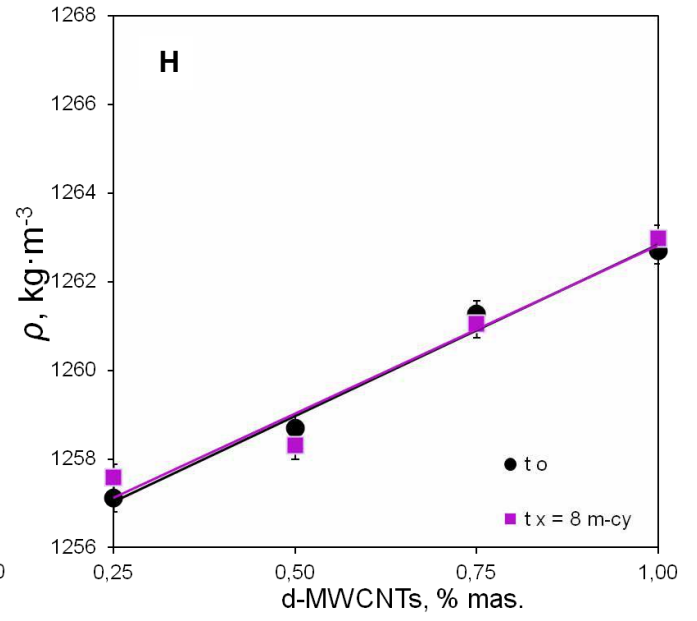
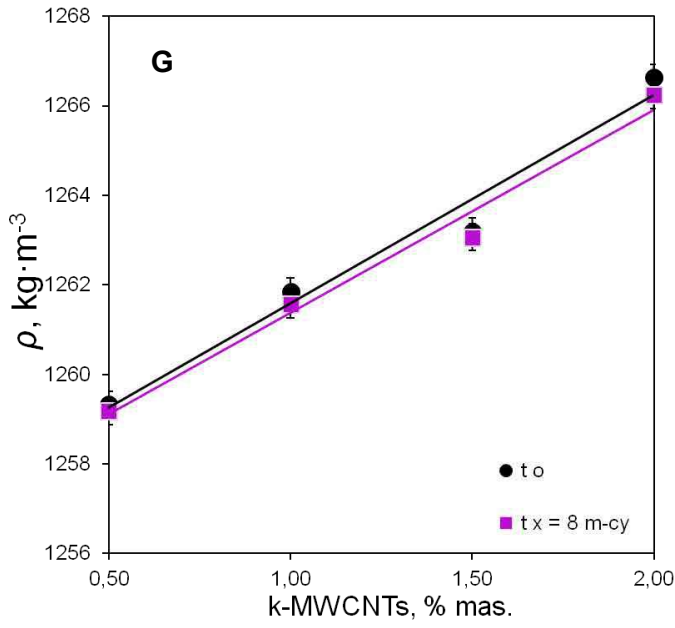
MWCNTs w trakcie przygotowania. Agregaty, z uwagi na swój rozmiar i gęstość, w warunkach wirowania opadają najszybciej (Krause i in., 2009; Hordy i in., 2014a). Nawet przy zastosowaniu wysokiej szybkości obrotowej 13 400 obr./min. nie otrzymano całkowitej destabilizacji układów i wystąpienia supernatantu pozbawionego MWCNTs, co świadczy o wysokiej stabilności analizowanych układów.

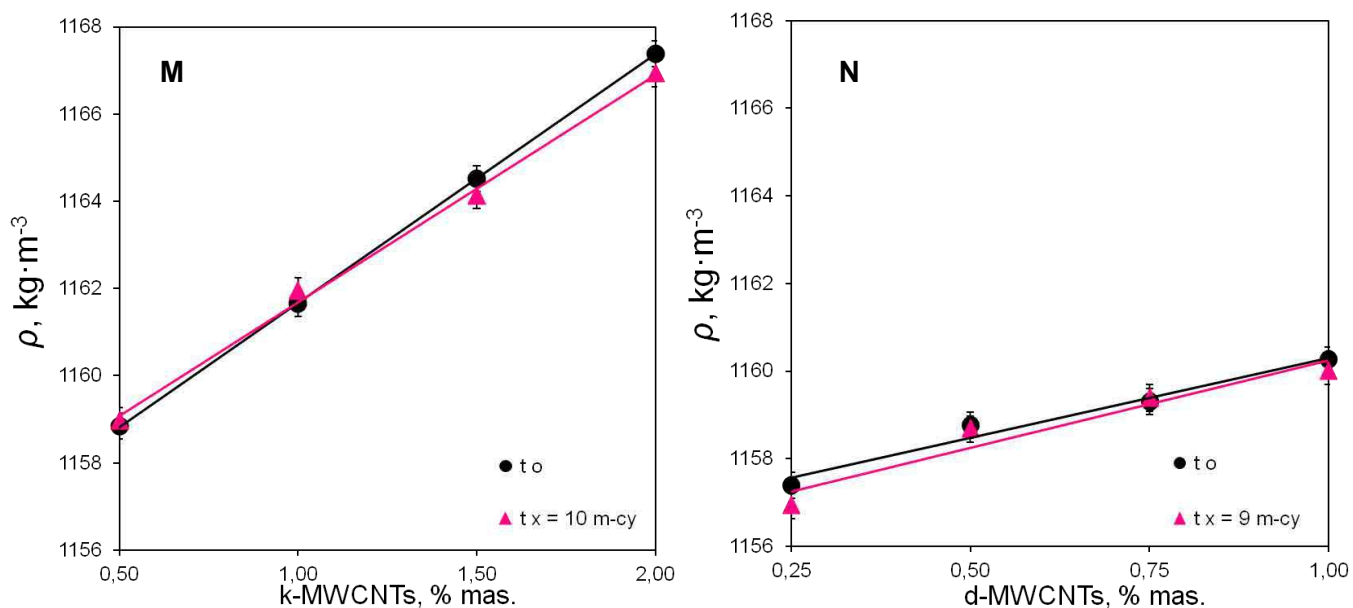
7.5.3. Zmiana gęstości i przewodnictwa cieplnego nanofluidów po czasie

a) Gęstość

Stabilność analizowano poprzez pomiar gęstości w temperaturze 298,15 K nanofluidów przechowywanych w temperaturze 297 K bez dostępu światła. Próbkę do badań pobierano z górnych warstw nanofluidu bez uprzedniego wstrząsania czy redyspergowania MWCNTs. Dla wszystkich analizowanych nanofluidów otrzymano dobrą zgodność gęstości po czasie t_x (ρ_{t_x}) z wynikami otrzymanymi bezpośrednio po przygotowaniu dyspersji (ρ_{t_0}). Zmiana gęstości nie przekraczała $\pm 0,05\%$ i $\pm 0,08\%$ odpowiednio dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs i d-MWCNTs, dla pomiarów dokonywanych po czasie t_x . Najmniejszą zmianą gęstości charakteryzowały się nanofluidy PDO+0,50% mas. k-MWCNTs i PDO+2,00% mas. k-MWCNTs, dla których po 37 miesiącach gęstość się nie zmieniła oraz MPG+0,50% mas. d-MWCNTs, dla którego po 9 miesiącach gęstość zmieniła się o $0,01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Największą zmianę gęstości wynoszącą $0,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ zmierzono dla nanofluidów MEG+1,00% mas. d-MWCNTs po 28 miesiącach i PDO+0,75% mas. d-MWCNTs po 9 miesiącach. Dla nanofluidów, których stabilność analizowano najdłużej, a zmianę gęstości zmierzono po 37 miesiącach, otrzymano przyrost gęstości o $-0,03\%$, $-0,04\%$, $-0,05\%$ i $-0,01\%$ odpowiednio dla nanofluidów MPG+0,50% mas. k-MWCNTs, MPG+1,00% mas. k-MWCNTs, MPG+1,50% mas. k-MWCNTs i MPG+2,00% mas. k-MWCNTs oraz przyrost $0,0$, $-0,03$, $-0,01$, $0,0\%$ odpowiednio dla nanofluidów PDO+0,50% mas. k-MWCNTs, PDO+1,00% mas. k-MWCNTs, PDO+1,50% mas. k-MWCNTs i PDO+2,00% mas. k-MWCNTs. Gęstości nanofluidów bezpośrednio po przygotowaniu t_0 i po czasie t_x zamieszczono na Rysunkach nr 36A-N oraz w Tablicy nr A33 w dodatku A. Na podstawie analiz można stwierdzić, że w warunkach statycznych w temperaturze 297 K, otrzymane nanofluidy są stabilne sedymentacyjnie. Wskazują na to między innymi różnice w gęstości po przygotowaniu i po wizualnym zbadaniu stabilności sedymentacyjnej po czasie t_x , które nie przekraczają dwukrotnej wartości niepewności pomiaru ($0,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).







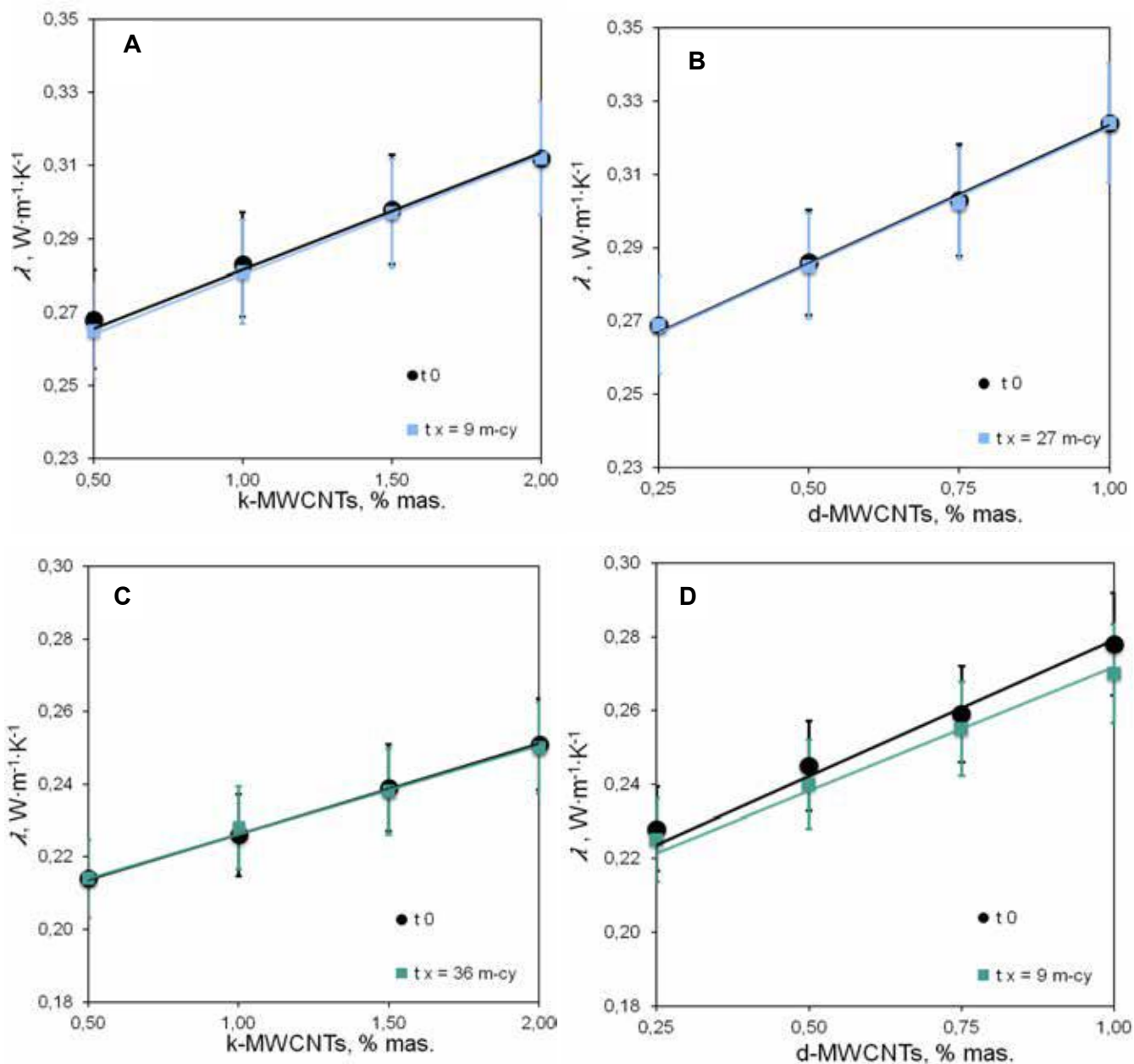
Rysunek nr 36 Gęstość nanofluidów w temperaturze 298,15 K bezpośrednio po przygotowaniu (t_0) i po analizie stabilności w czasie (t_x) w funkcji zawartości wielościennych nanorurek węglowych A – MEG+k-MWCNTs, B – MEG+d-MWCNTs (Brzóska i in., 2020), C – MPG+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), D – MPG+d-MWCNTs, E – PDO+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), F – PDO+d-MWCNTs, G – G+k-MWCNTs, H – G+d-MWCNTs, I – MEG-G+k-MWCNTs, J – MEG-G+d-MWCNTs, K – MPG-G+k-MWCNTs, L – MPG-G+d-MWCNTs, M – PDO-G+k-MWCNTs, N – PDO-G+d-MWCNTs

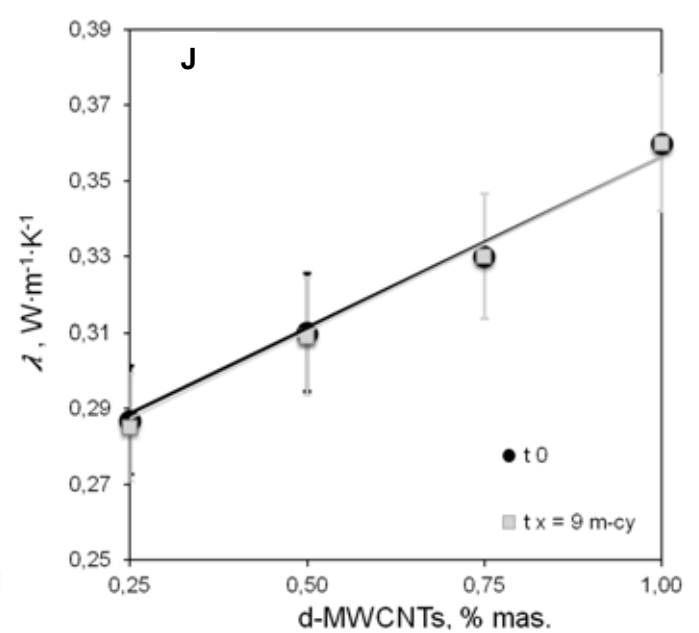
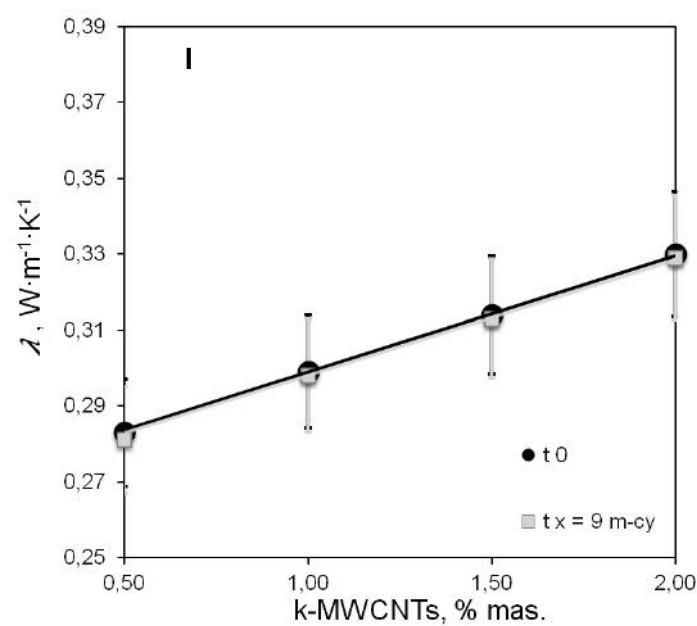
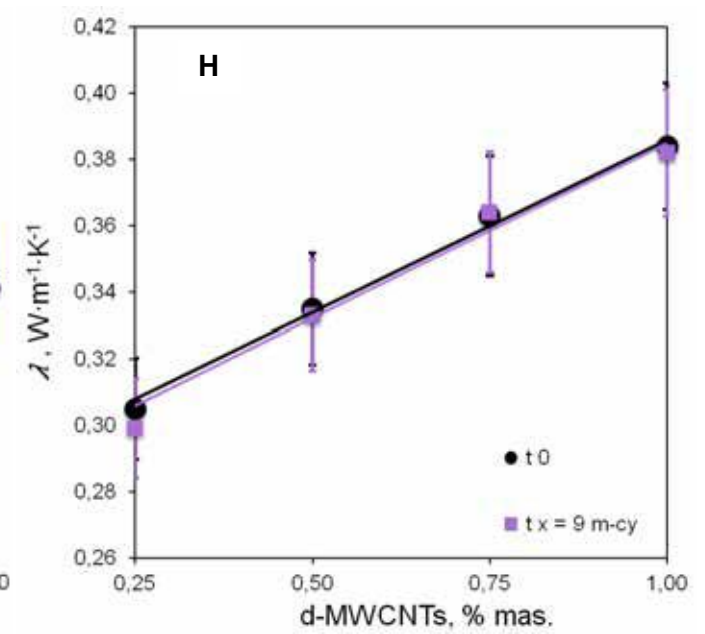
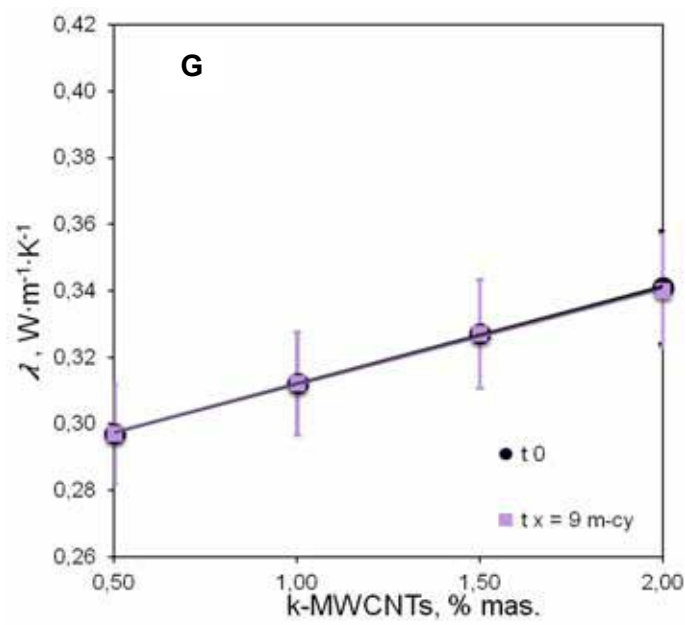
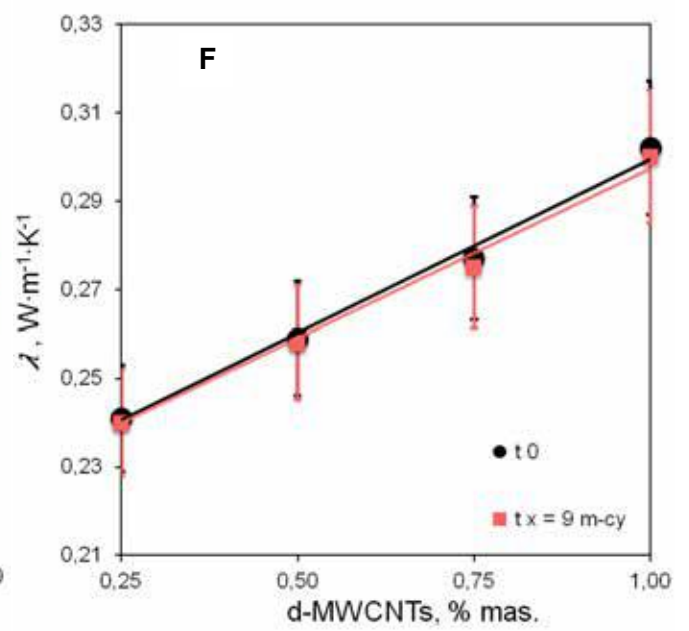
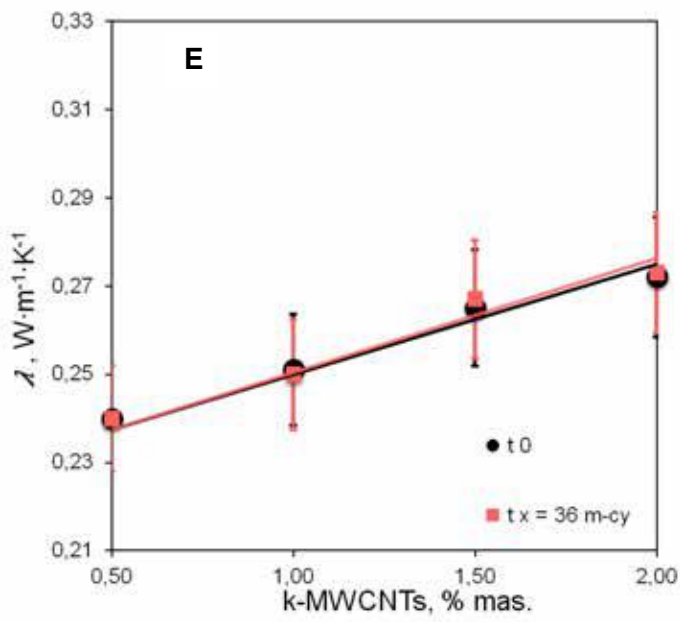
b) Przewodnictwo cieplne

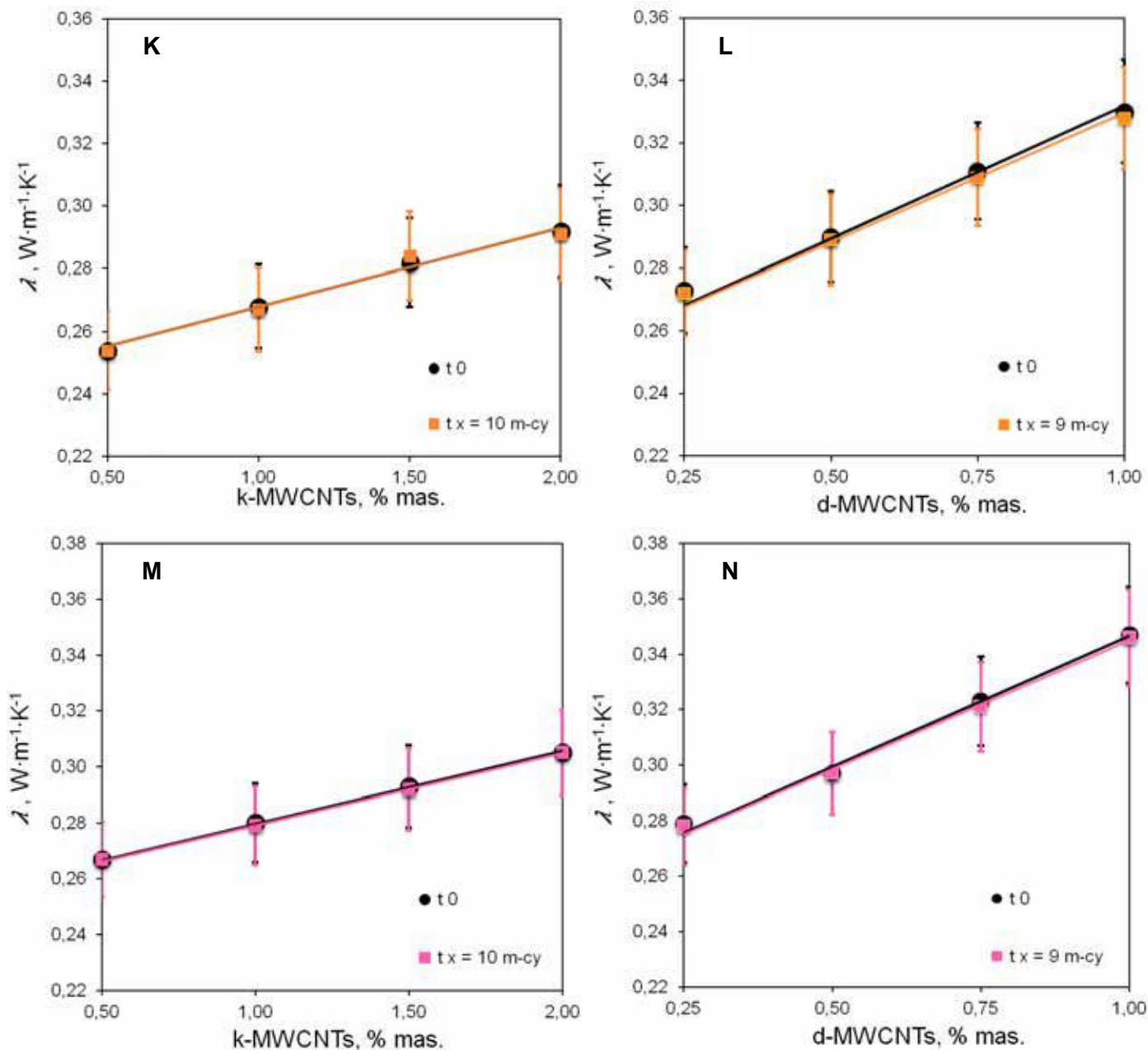
Stabilność analizowano również poprzez kontrolę przewodnictwa cieplnego nanofluidów w temperaturze 298,15 K, pobieranych z górnej warstwy próbek również przechowywanych w temperaturze 297 K bez dostępu światła. Dla wszystkich analizowanych nanofluidów otrzymano dobrą zgodność wartości przewodnictwa cieplnego próbek po wizualnej ocenie stabilności sedymentacyjnej po czasie t_x (λ_{t_x}) z wynikami otrzymanymi bezpośrednio po przygotowaniu dyspersji t_0 (λ_{t_0}). Zmiana przewodnictwa cieplnego nie przekraczała $\pm 1,1\%$ dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs i $\pm 3,0\%$ dla nanofluidów zawierających d-MWCNTs. Dla nanofluidów MEG+2,00% k-MWCNTs po 9 miesiącach, MPG+0,50% k-MWCNTs po 36 miesiącach, PDO+0,50% k-MWCNTs po 36 miesiącach, MPG-G+0,50% k-MWCNTs po 10 miesiącach, PDO-G+0,50% k-MWCNTs po 10 miesiącach, MEG+0,25% d-MWCNTs po 27 miesiącach, MEG+1,00% d-MWCNTs po 27 miesiącach przewodnictwo cieplne nie uległo zmianie. Największą zmianę przewodnictwa cieplnego zmierzono dla nanofluidów MPG+0,50% mas. d-MWCNTs i MPG+1,00% mas. d-MWCNTs po 9 miesiącach, zmiana wynosiła -2,0% i -2,9%.

Dla nanofluidów, których stabilność analizowano najdłużej, a zmianę przewodnictwa cieplnego zmierzono po 36 miesiącach, otrzymano przyrost przewodnictwa wynoszący 0,0%, 0,9%, -0,4%, -0,4% odpowiednio dla nanofluidów MPG+0,50% mas. k-MWCNTs, MPG+1,00% mas. k-MWCNTs, MPG+1,50% mas. k-MWCNTs, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs oraz 0,0%, -0,4%, 0,8%, 0,4% odpowiednio dla nanofluidów PDO+0,50% mas. k-MWCNTs, PDO+1,00% mas. k-MWCNTs, PDO+1,50% mas. k-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs.

Wyniki pomiarów zamieszczono na Rysunkach nr 37A-N oraz w Tablicy nr A34 w dodatku A. Na podstawie wykonanych analiz można stwierdzić, że w warunkach statycznych, nanofluidy są stabilne sedymentacyjnie, a różnice w przewodnictwie cieplnym bezpośrednio po przygotowaniu i po wizualnym zbadaniu stabilności sedymentacyjnej po czasie t_x są mniejsze niż oszacowana niepewność pomiaru $\pm 5\%$.







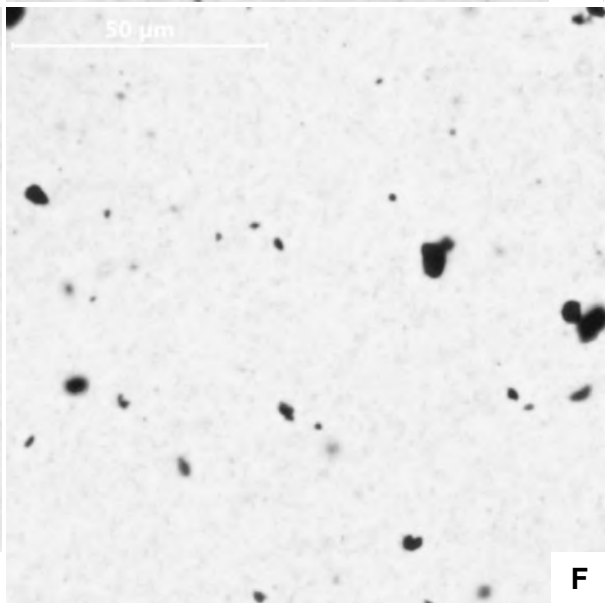
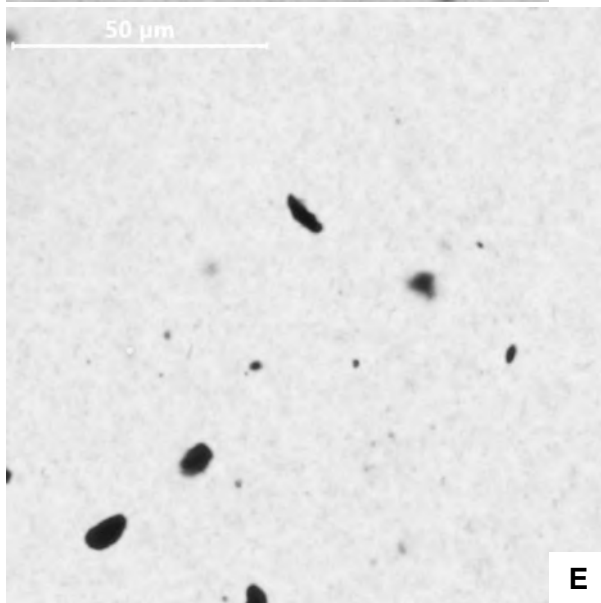
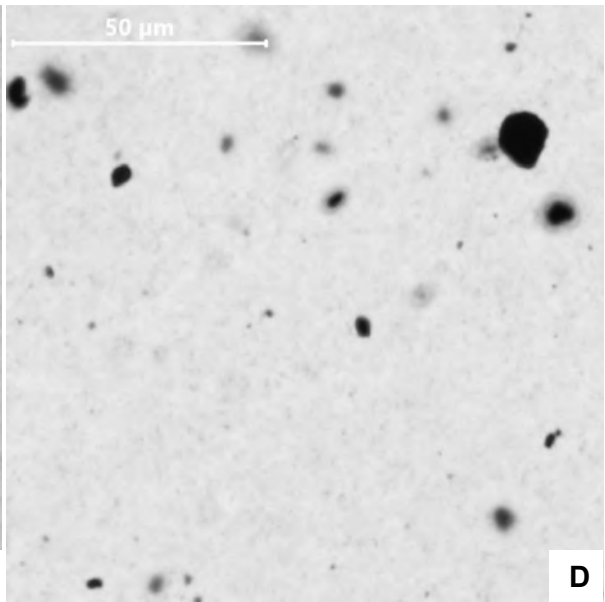
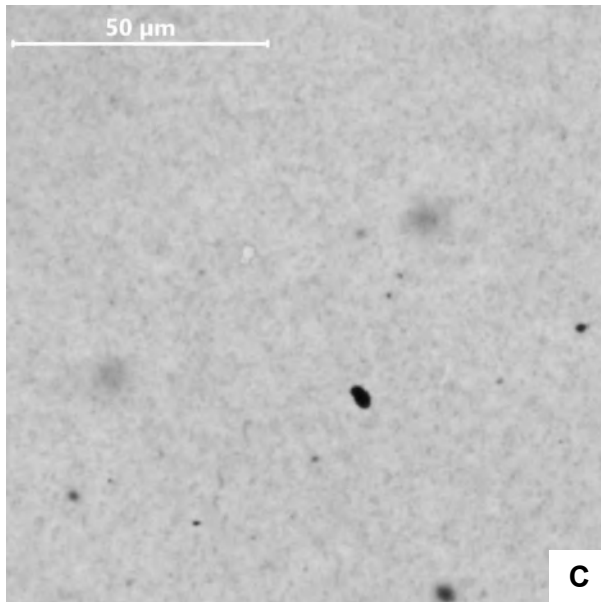
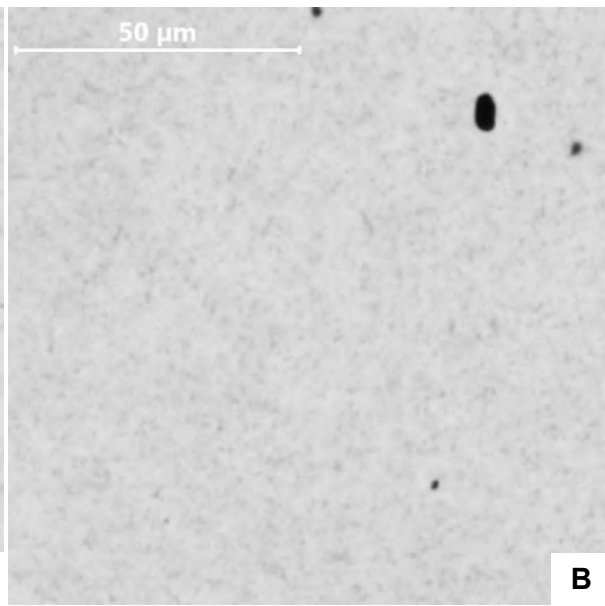
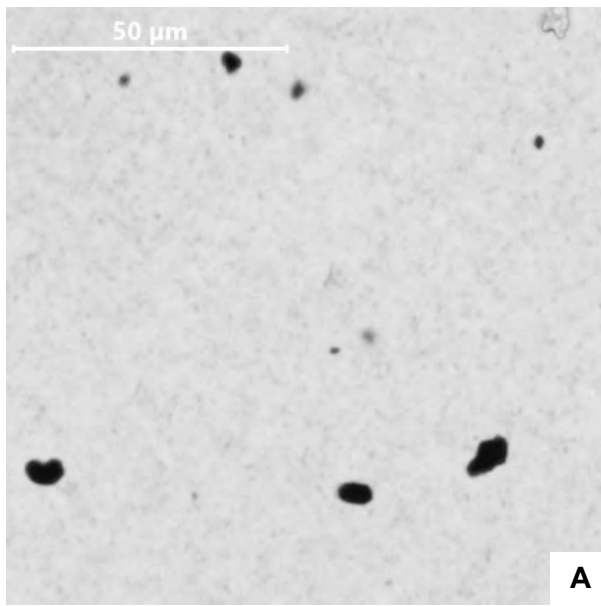
Rysunek nr 37 Przewodnictwo cieplne nanofluidów w temperaturze 298,15 K bezpośrednio po przygotowaniu (t_0) i po analizie stabilności w czasie (t_x) w funkcji zawartości nanorurek węglowych A – MEG+k-MWCNTs, B – MEG+d-MWCNTs (Brzóska i in., 2020), C – MPG+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), D – MPG+d-MWCNTs, E – PDO+k-MWCNTs (Brzóska i in., 2021), F – PDO+d-MWCNTs, G – G+k-MWCNTs, H – G+d-MWCNTs, I – MEG-G+k-MWCNTs, J – MEG-G+d-MWCNTs, K – MPG-G+k-MWCNTs, L – MPG-G+d-MWCNTs, M – PDO-G+k-MWCNTs, N – PDO-G+d-MWCNTs

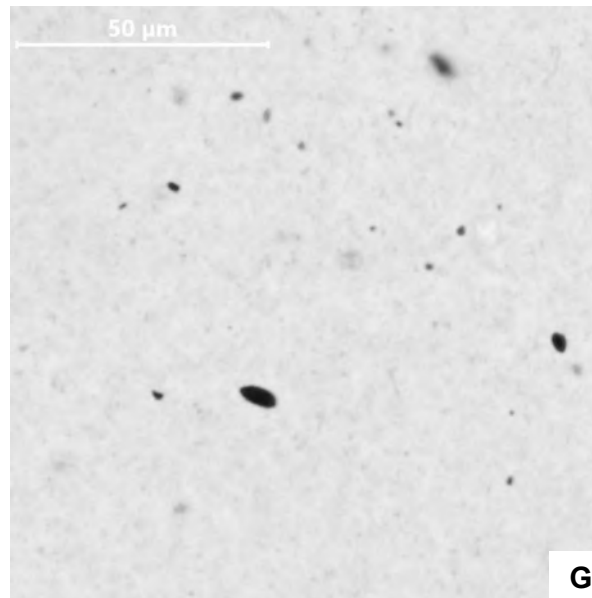
Podczas analizy stabilności metodą wirowania oraz poprzez pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego stwierdzono, że do pełnej analizy stabilności konieczne jest wykorzystanie kilku metod badań. Wynika to z różnic pomiędzy tymi metodami. W metodzie wirowania utrata stabilności, polegająca na pojawieniu się osadu na dnie próbek, była zależna od lepkości cieczy bazowych. Jednakże w żadnym z nanofluidów po wirowaniu nie stwierdzono pojawienia się cieczy wolnej od nanorurek węglowych.

Może to świadczyć o tym, że za pojawienie się osadu odpowiedzialne są agregaty MWCNTs, których nie udało się zdyspergować w trakcie przygotowania nanofluidów. W przypadku gęstości i przewodnictwa cieplnego próbka do badania pobierana była z górnej warstwy, więc była pozbawiona agregatów MWCNTs, które mogłyby wpłynąć na wynik pomiaru tych właściwości fizykochemicznych. Podczas badania gęstości i przewodnictwa cieplnego stwierdzono, że różnice w pomiarach bazpośrednio po przygotowaniu i po czasie t_x nie przekraczają odpowiednio dwukrotności niepewności pomiaru i niepewności pomiaru. Dowodzi to wysokiej stabilności analizowanych układów, co jest zgodne z wynikami stabilności sedymentacyjnej.

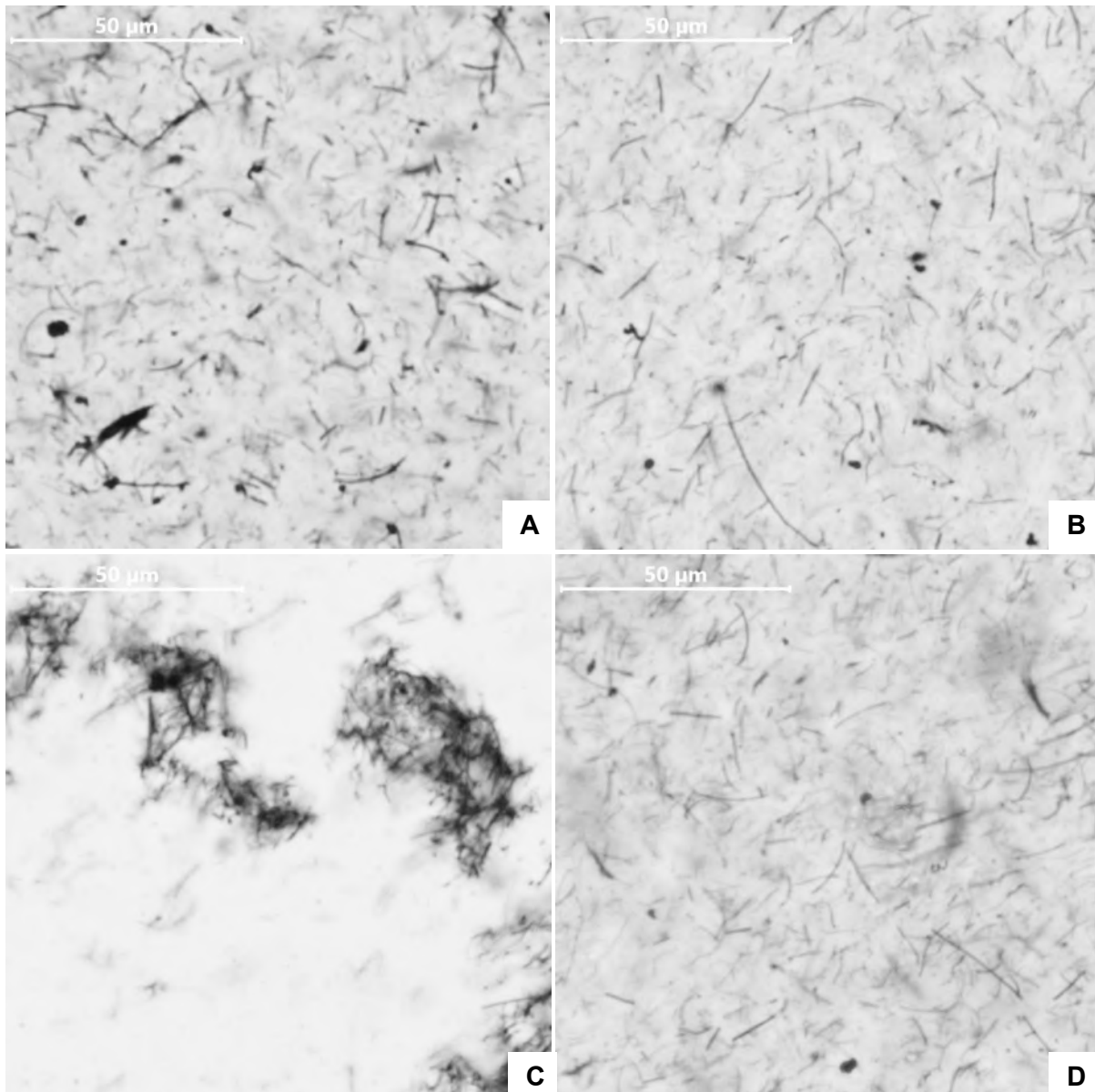
7.6. Mikroskopia optyczna

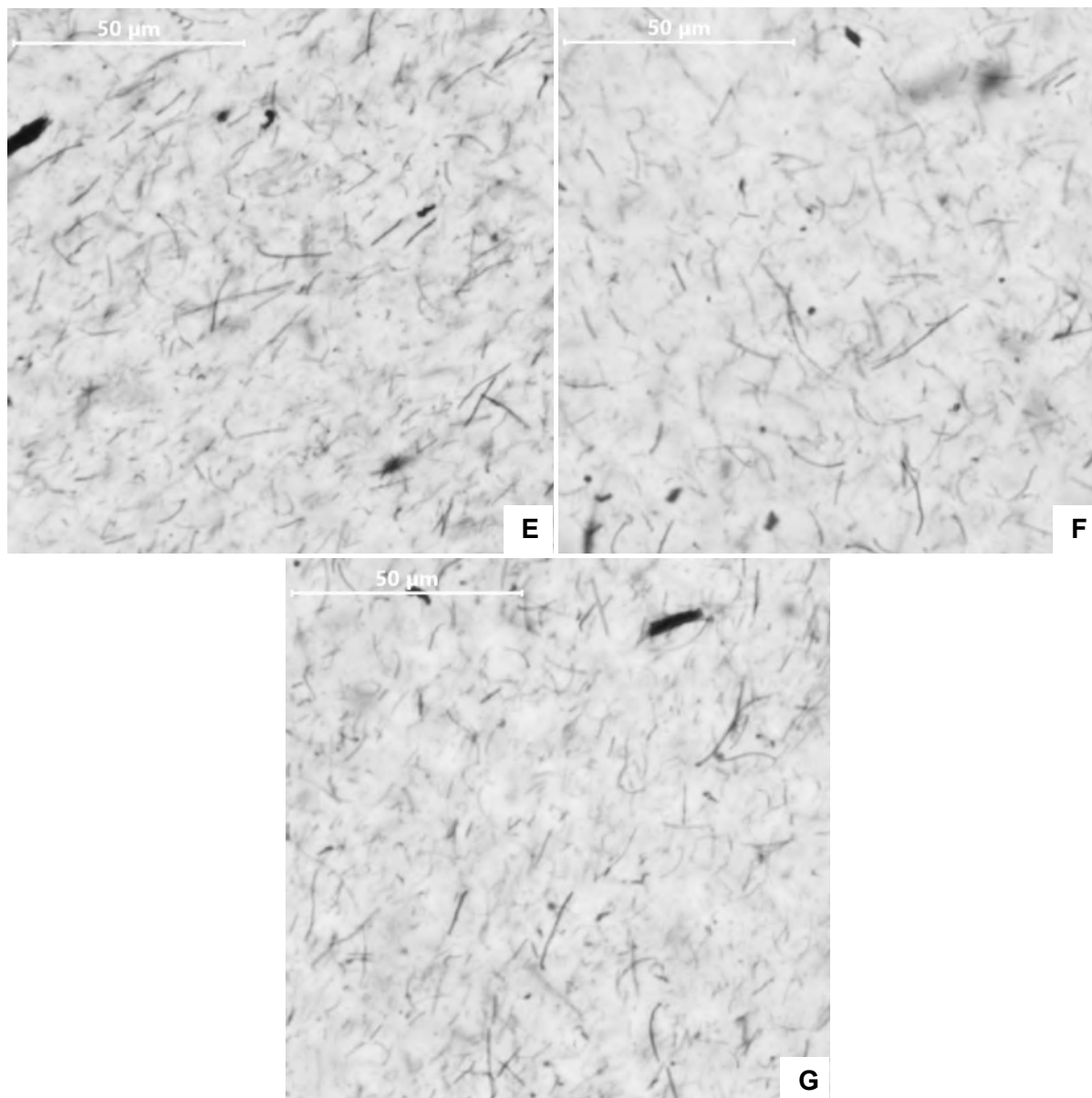
W celu określenia struktury wykonano mikrografie optyczne nanofluidów MEG+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs, G+2,00% mas. k-MWCNTs, MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz MEG+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, G+1,00% mas. d-MWCNTs, MEG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs. Obraz mikroskopowy nanofluidów zawierających k-MWCNTs pokazał wysoki stopień zdyspergowania, do pojedynczych nanorurek węglowych w fazie objętościowej, jednak widoczne były również agregaty znacznych rozmiarów o nieregularnych kształtach. Obraz mikroskopowy był analogiczny niezależnie od rodzaju cieczy bazowej. Mikrografie nanofluidów zawierających k-MWCNTs zamieszczono na [Rysunku nr 38](#). Obraz mikroskopowy nanofluidów zawierających d-MWCNTs wykazał wysoki stopień zdyspergowania nanorurek węglowych, przy czym były one znacznie dłuższe i wyraźnie widoczne. Niezależnie od rodzaju cieczy bazowej można zaobserwować przestrzenną sieć utworzoną przez zdyspergowane d-MWCNTs. Połączenia utworzone przez proste i łukowate d-MWCNTs pozwoliły na wygenerowanie struktur o długości kilkudziesięciu mikrometrów. Analogiczne sieci i charakterystyczne połączenia podobne do zamka błyskawicznego (ang. *zipping*, *unzipping* i *subzipping*) w nanofluidach na bazie cieczy jonowych z dodatkiem d-MWCNTs zaobserwowała Dzida i in. ([Dzida i in., 2022](#)). Z uwagi na znacznie mniejszą długość, k-MWCNTs nie tworzą sieci przestrzennych porównywalnych do d-MWCNTs, co potwierdzają wykonane mikrografie optyczne. Sieci przestrzenne wpływają na stabilizację układu oraz mogą generować stałe mostki termiczne i mechaniczne ([Dzida i in., 2022](#)). Mikrografie nanofluidów zawierających d-MWCNTs zamieszczono na [Rysunku nr 39](#).





Rysunek nr 38 Obrazy nanofluidów uzyskane mikroskopem optycznym: **A** – MEG+2,00% mas. k-MWCNTs, **B** – MPG+2,00% mas. k-MWCNTs, **C** – PDO+2,00% mas. k-MWCNTs, **D** – G+2,00% mas. k-MWCNTs, **E** – MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, **F** – MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, **G** – PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs





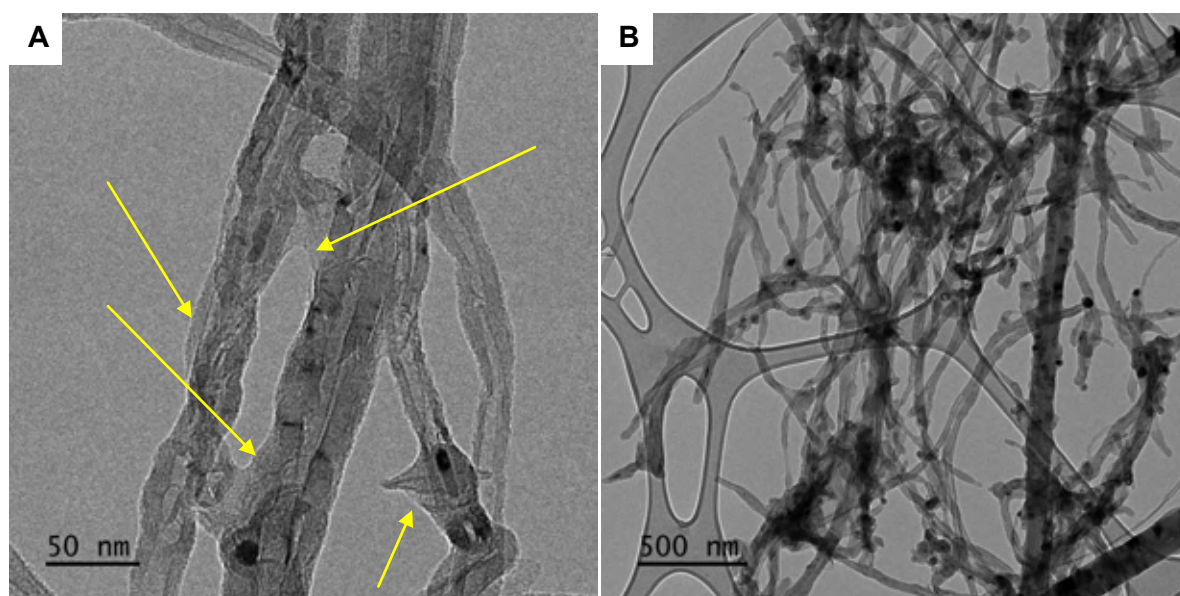
Rysunek nr 39 Obrazy nanofluidów uzyskane mikroskopem optycznym: **A** – MEG+1,00% mas. d-MWCNTs, **B** – MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, **C** – PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, **D** – G+1,00% mas. d-MWCNTs, **E** – MEG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, **F** – MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, **G** – PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs

7.7. TEM i cryo-TEM

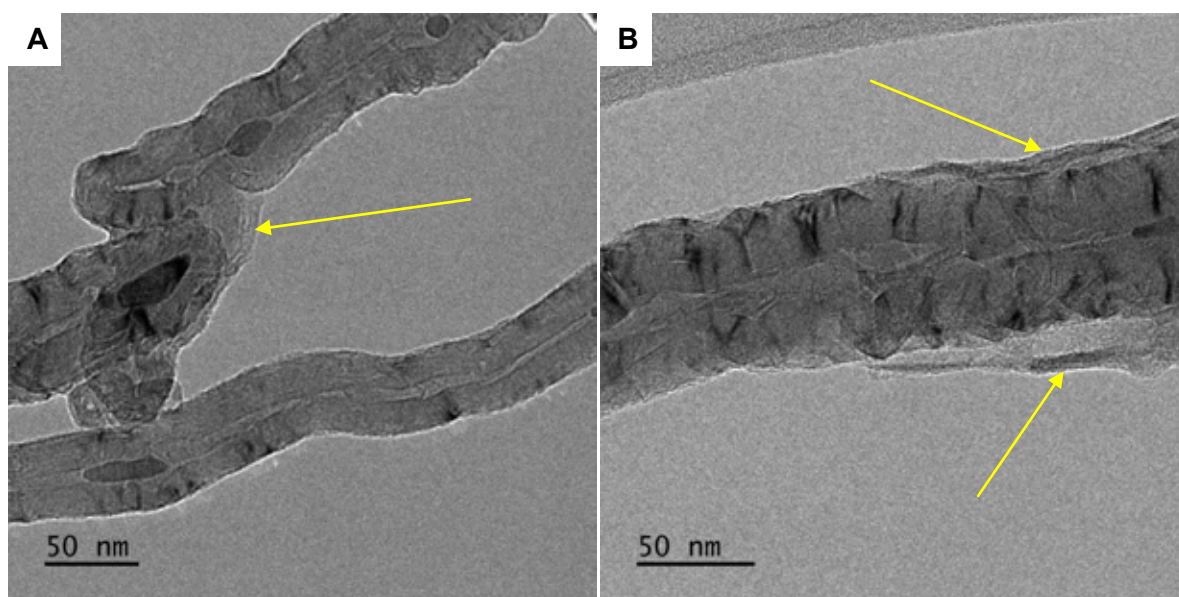
7.7.1. Mikrografie TEM nanorurek węglowych odmytych z nanofluidów

Obrazowanie TEM wykonano dla nanorurek węglowych k-MWCNTs i d-MWCNTs odmytych odpowiednio z PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs. Z uwagi na wysoki stopień zdyspergowania i homogeniczność układu, wyizolowanie nanomateriału z nanofluidu było utrudnione. W tym celu nanofluidy poddano wirowaniu w wirówce Eppendorf Centrifuge MiniSpin G przy prędkości 13 400 obr./min. przez 15 min, następnie materiał odstawiono na 5 dni.

Po tym czasie na dnie próbówki udało się zaobserwować agregaty nanorurek węglowych, przy czym w cieczy nad agregatami nadal znajdowała się większość nanorurek węglowych. Pozostałą zawiesinę zlanano nad zagregowanymi nanorurkami węglowymi, nanorurki węglowe przemyto dwukrotnie wodą demineralizowaną i acetonem oraz wysuszono w suszarce w temperaturze 363,15 K. Każdorazowo po przemyciu wodą i acetonem układ poddawano ponownie wirowaniu przy prędkości obrotowej 5 000 obr./min. w celu oddzielenia supernatantu. Wysuszone odmyte nanorurki węglowe poddano analizie TEM, według analogicznej procedury jak dla nanorurek pierwotnych. Na [Rysunku nr 40A](#) i [40B](#) zamieszczono mikrografie TEM nanorurek węglowych d-MWCNTs odmytych z nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs. W obecności medium bazowego ze stabilizatorem na styku nanorurek węglowych widoczne są układy bardziej obłe od nanorurek pierwotnych oraz charakterystyczne wydatne meniski na styku MWCNTs i w przestrzeni międzyfazowej. Na [Rysunku nr 41A](#) zamieszczono mikrografie TEM nanorurek k-MWCNTs odmytych k-MWCNTs, a na [Rysunku nr 41B](#) nanorurki d-MWCNTs odmyte z nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs. W obu przypadkach widoczne są warstwy przylegające do powierzchni zewnętrznych ścian nanorurek węglowych, które najpewniej stanowią stabilizator PVP40 pokrywający nanorurki węglowe i izolujący je od siebie wpływając tym samym na poprawę stabilności dyspersji. Grubość warstwy PVP40 na powierzchni MWCNTs można określić na 5-20 nm.



Rysunek nr 40 Mikrografie TEM odmytych nanorurek d-MWCNTs z widoczną warstwą PVP40 w postaci menisków w obszarze międzyfazowym (A) i (B)



Rysunek nr 41 Mikrografie TEM odmytych nanorurek z widoczną warstwą PVP40 na powierzchni dla k-MWCNTs (A) i d-MWCNTs (B) (żółte strzałki)

Podobne obłe struktury w formie menisków w obszarze międzyfazowym w mikrografiach TEM wykonanych dla wodnych dyspersji MWCNTs stabilizowanych SDS obserwowali Yu i in. (Yu i in., 2007). Naukowcy określili grubość warstwy SDS zaadsorbowanej na powierzchni MWCNTs na 5–10 nm. Zastosowany stosunek SDS do MWCNTs wynosił 1,5:1. Warstwa SDS na powierzchni MWCNTs najprawdopodobniej nie stanowiła monocząsteczkowej warstwy środka powierzchniowo czynnego (Yu i in., 2007).

Pokrywanie powierzchni MWCNTs przez polimery wykazało kilka grup badawczych, co potwierdzono na mikrografiach TEM. W każdym z analizowanych przypadków polimery wpłynęły na poprawę stopnia zdyspergowania i stabilność układu.

Malikov i in. z pomocą techniki TEM otrzymali mikrografie MWCNTs pokrytych alkoholem poliwinylowym (PVA). Dokonując porównania otrzymanych mikrografi TEM MWCNTs pierwotnych oraz pokrytych PVA, wyraźnie widoczne były cienie przy powierzchni MWCNTs świadczące o pokryciu ścianek nanorurek węglowych polimerem. Naukowcy wykazali, że PVA częściej osadzało się na powierzchni MWCNTs w miejscach, gdzie występowały defekty, powstałe m.in. w wyniku funkcjonalizacji (Malikov i in., 2014).

Zang i in. wykonali obrazowanie techniką TEM funkcjonalizowanych MWCNTs pokrytych PVA, które nazwali nanokompozytem. W mikrografiach widoczne były meniski w obszarze międzyfazowym. Dzięki rozpuszczalności PVA, nanorurki węglowe pokryte tym polimerem wykazywały dobrą dyspergowalność w wodzie po podgrzaniu układu (Zhang i in., 2006).

Hu i in. analizowali układy wodne zawierające funkcjonalizowane MWCNTs i kopolimer siloksanowo-polieterowy (PSPEO). PSPEO to amfifilowa makromolekuła, zawierająca hydrofobowy łańcuch – Si – O – Si – i hydrofilową część pochodzącą od tlenku polietylenu, posiadająca właściwości zwilżające i obniżające napięcie powierzchniowe. W analizowanym eksperymencie MWCNTs zostały zdyspergowane w wodzie z wykorzystaniem niekowalencyjnej funkcjonalizacji z udziałem PSPEO. Dyspersje wodne zawierały 1% mas. PSPEO i 0,1% mas. sfunkcjonalizowanych MWCNTs. Dzięki obrazowaniu TEM, ujawniono, że PSPEO zaabsorbowało się na powierzchni MWCNTs tworząc warstwę o grubości 5–10 nm, która zapobiegała ponownej agregacji nanorurek węglowych. Wyraźnie manifestowały się również meniski w obszarze międzyfazowym. Dyspersje były stabilne przez ponad 3 miesiące, co dowodzi, że PSPEO skutecznie stabilizuje wodne dyspersje MWCNTs (Hu i in., 2008).

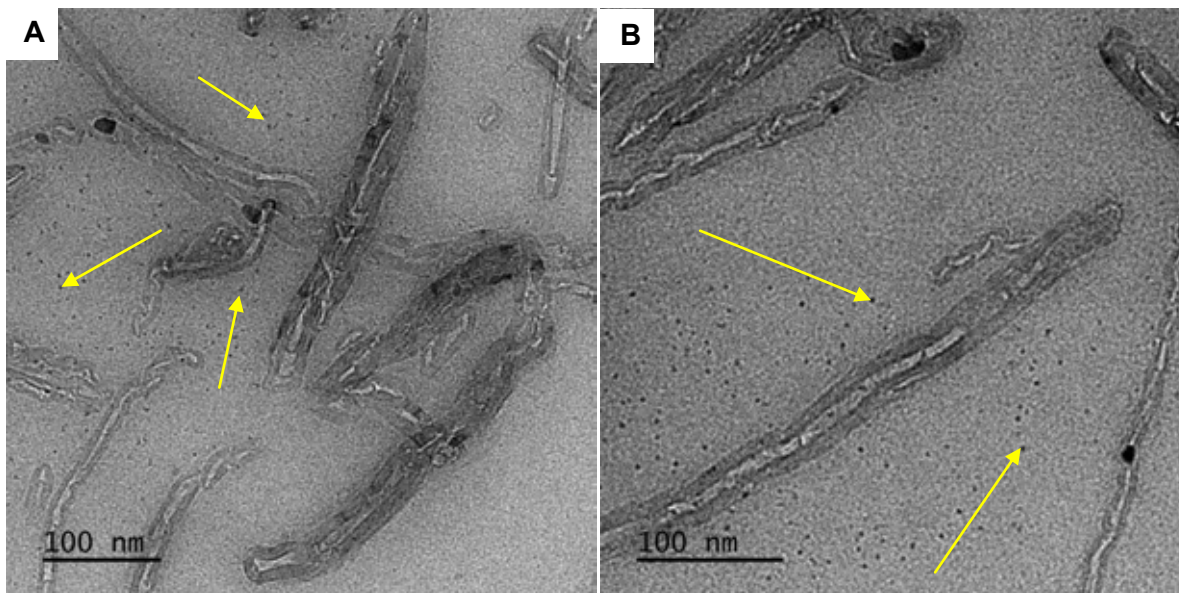
Zhang i in. stosowali rozpuszczalne w wodzie polimery PVA i glikol polietylenowy (PEG) do funkcjonalizacji SWCNTs. Do tego celu zastosowali bezrozpuszczalnikową metodę z wykorzystaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Na mikrografiach TEM uwidoczniło SWCNTs pokryte polimerem PVA, a w przypadku układów, w których stosowano PEG, polimer owinał się helikalnie wokół nanorurki węglowej. Widoczne również były obłe struktury w obszarze międzyfazowym. Zastosowanie niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanorurek węglowych z wykorzystaniem polimerów rozpuszczalnych w wodzie, może wpłynąć na poprawę stopnia zdyspergowania nanorurek węglowych w układach wodnych (Zhang i in., 2008).

7.7.2. Mikrografie cryo-TEM nanofluidów

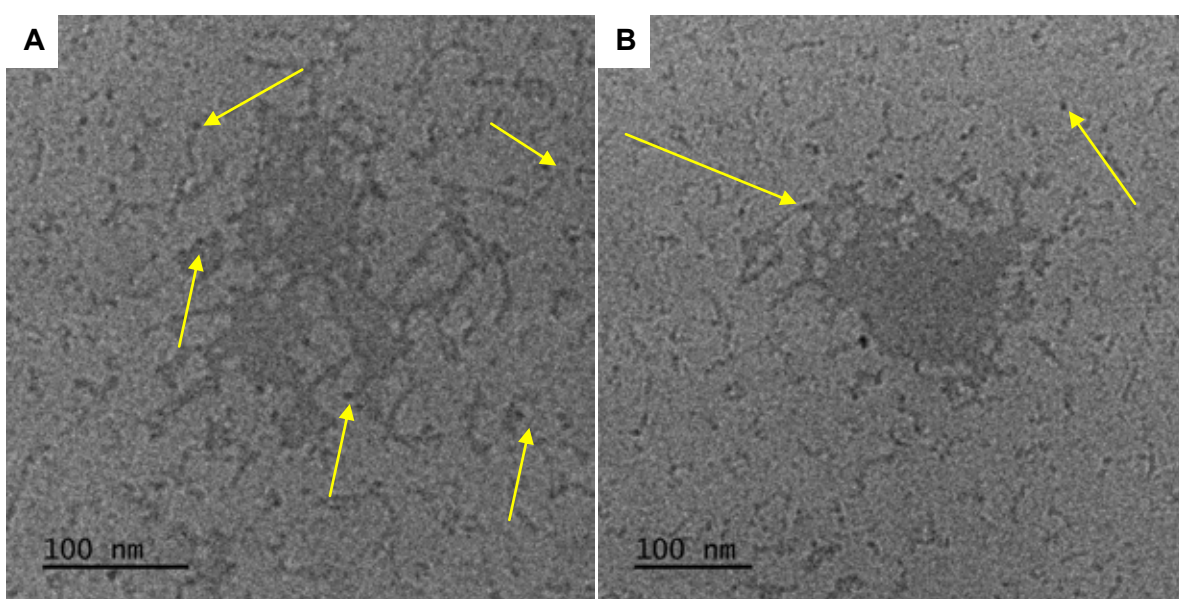
Zaletą kriogenicznej odmiany TEM jest możliwość obrazowania mikrostruktury nanofluidów w formie niezmienionej przez uprzednie odmywanie i suszenie nanorurek węglowych. Próbkę jest przygotowywana poprzez witrifikację w ciekłym etanie i ewentualne zestalenia powstają *in situ* cryo-TEM. W trakcie prac wykonano mikrografie cryo-TEM nanofluidów PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs i PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs oraz układu bazowego składającego się z PDO-G z dodatkiem 2,50% mas. PVP40. Na [Rysunku nr 42A](#) i [42B](#) zamieszczono mikrografie cryo-TEM nanofluidu PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs. Wyraźnie widoczny jest wysoki stopień zdyspergowania nanorurek węglowych, nanorurki węglowe k-MWCNTs występują pojedynczo, większe aglomeraty są praktycznie nieobecne w obrazie cryo-TEM. Dowodzi to wysokiej skuteczności PVP40 w roli stabilizatora i dyspergatora wielościennych nanorurek węglowych w analizowanym układzie

bazowym. Wyraźnie widoczne są również krótkie formy nanorurek węglowych oraz amorficzne formy węgla, które opisywane były również w analizie mikrografii cryo-TEM dla nanofluidów na bazie MPG i PDO w pracy Brzóska i in. ([Brzóska i in., 2021](#)). Wyżej wymienione struktury węglowe mogą wpływać na stabilizację otrzymanych dyspersji ([Brzóska i in., 2021](#)). W obrazie cryo-TEM widoczne również są ciemne nanosferoidy odpowiadające najpewniej szybkiemu rozpuszczeniu i ponownemu zestaleniu PVP40 do formy przede wszystkim amorficznej *in situ* cryo-TEM. W celu potwierdzenia powyższych obserwacji wykonano obrazowanie cryo-TEM układu PDO-G z 2,50% mas. PVP40, a otrzymane mikrografie zamieszczono na [Rysunku nr 43A i 43B](#). Zgodnie z uprzednim przypuszczeniem zaobserwowano analogiczne nanosferoidy PVP40 w układzie bazowym ze stabilizatorem PVP40.

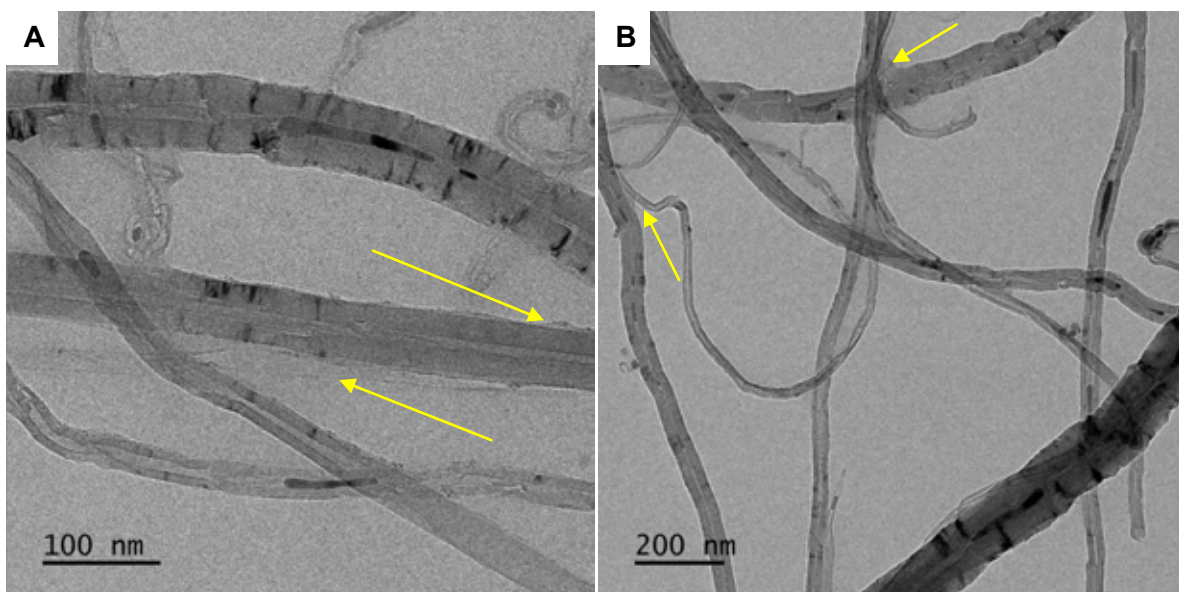
Na [Rysunku nr 44A i 44B](#) zamieszczono mikrografie cryo-TEM nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs. Podobnie jak w przypadku nanofluidu PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, w mikrografiach cryo-TEM wyraźnie widoczne są dobrze zdyspergowane nanorurki węglowe. Wyraźnie widoczne są pojedyncze, niezagregowane formy, znacząco dłuższe niż k-MWCNTs. W odróżnieniu obrazów przedstawionych na [Rysunku nr 42A i 42B](#), mikrografie cryo-TEM dla nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs są bardziej ostre, bez charakterystycznych nanosferoidalnych form zestalonego PVP40. Na powierzchni nanorurek węglowych zobserwować można subtelne cienie, najprawdopodobniej odpowiadające warstwie stabilizatora na powierzchni nanorurek węglowych, który zestalił się w trakcie pomiaru. Powyższa obserwacja nie stanowi jednak reguły i nie jest możliwa do określenia na każdej mikrografii. Powodem może być dobra rozpuszczalność PVP40 w cieczy bazowej i różnica w powinowactwie PVP40 do różnych nanorurek węglowych i cieczy bazowej.



Rysunek nr 42 Mikrografie cryo-TEM nanofluidu PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs (A) i (B) z widocznymi nanosferoidami PVP40 zestalonymi *in situ* cryo-TEM (żółte strzałki)



Rysunek nr 43 Mikrografie cryo-TEM układu bazowego PDO-G z 2,50% mas. PVP40 (A) i (B) z widocznymi nanosferoidami PVP40 zestalonymi *in situ* cryo-TEM (żółte strzałki)



Rysunek nr 44 Mikrografie cryo-TEM nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs (A) i (B) z widocznymi warstwami stabilizatora na powierzchni nanorurek (żółte strzałki)

7.8. Widma Ramana

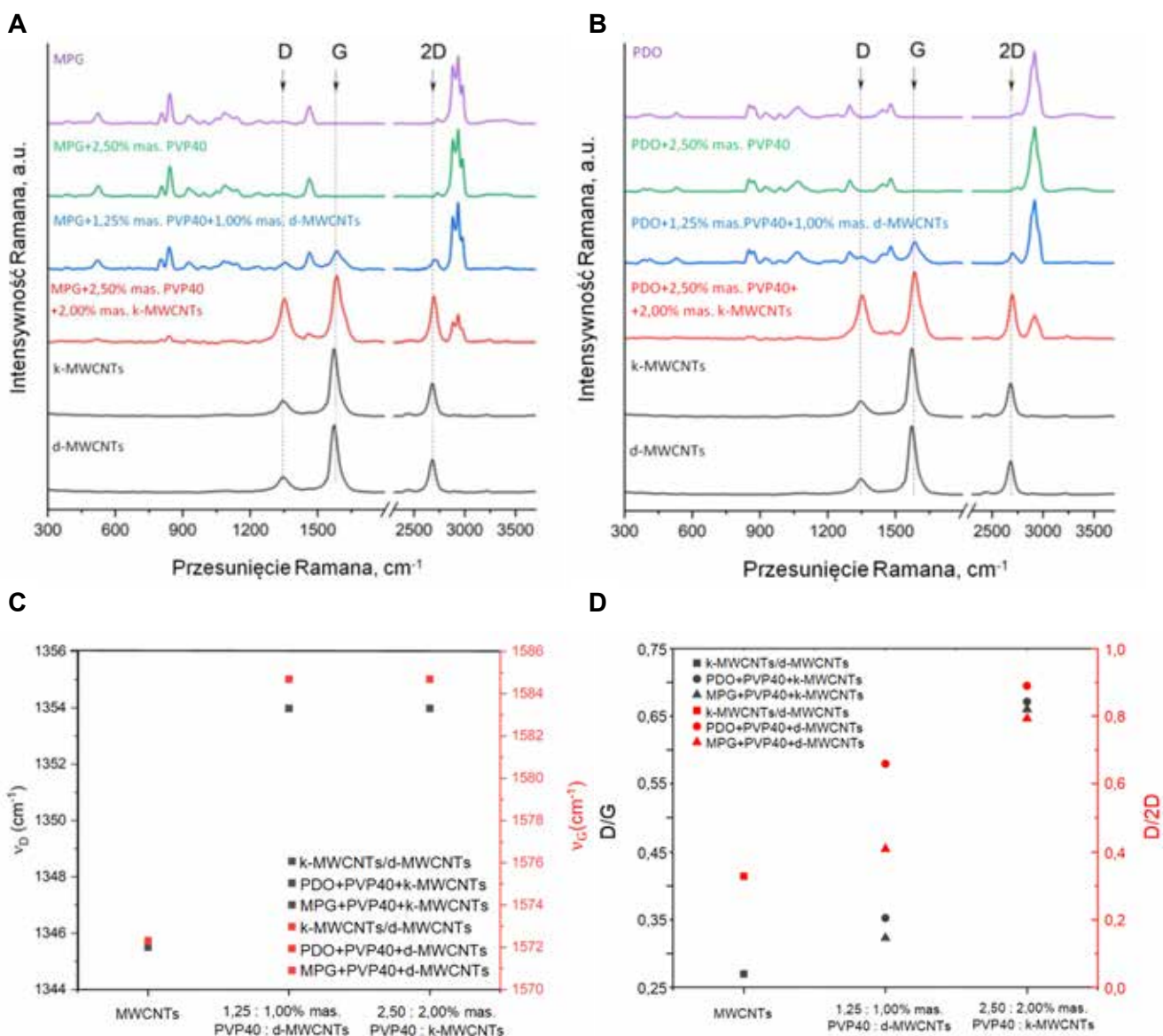
Spektroskopia Ramana jest użyteczną techniką badania związków chemicznych i ich mieszanin, w tym również nanofluidów. Technika ta wykorzystuje oddziaływanie światła z wiązaniami w związkach chemicznych i zaliczana jest do kategorii spektroskopii wibracyjnej. Za pomocą analizy widm ramanowskich możliwe jest poznanie struktury chemicznej związków, polimorfizmu, krystaliczności, zanieczyszczeń i defektów czy dynamiki molekularnej. W trakcie analizy próbka jest wzbudzana za pomocą monochromatycznego światła, co wywołuje ruch cząsteczek, a następnie analizowane jest ich oddziaływanie ze światłem.

Wykonano widma Ramana dla układów bazowych składających się z czystych dioli MPG i PDO oraz układów MPG i PDO z 2,50% mas. PVP40. Do wykonania widm Ramana wybrano czyste diole, a nie układy bazowe zawierające równomolowe mieszaniny diolu i gliceryny, z uwagi na duże podobieństwo widm dioli i gliceryny oraz efekt nakładających się sygnałów. Dodatkowym atutem analizy czystych dioli jest dostęp do literaturowych widm czystych dioli MPG i PDO. W kolejnym kroku wykonano widma nanofluidów MPG+2,50% mas. PVP40+2,00% mas. k-MWCNTs i MPG+1,25% mas. PVP40+1,00% mas. d-MWCNTs oraz PDO+2,50% mas. PVP40+2,00% mas. k-MWCNTs i PDO+1,25% mas. PVP40+1,00% mas. d-MWCNTs, a także nanorurek węglowych k-MWCNTs i d-MWCNTs. Następnie porównano widma referencyjne MPG, PDO oraz k-MWCNTs i d-MWCNTs z układami MPG+2,50% mas. PVP40 oraz PDO+2,50% mas. PVP40 oraz widma otrzymane dla nanofluidów. W literaturze przedmiotu nie napotkano na wyniki analiz spektroskopii Ramana analogicznych układów.

Przeanalizowano widma ramanowskie, zwłaszcza w kontekście wewnętrznych zmian strukturalnych w poniższych zakresach spektralnych:

- 1) 200 – 1150 cm^{-1} związane z drganiami szkieletowymi w cząsteczkach MPG i PDO,
- 2) 1200 – 2800 cm^{-1} związane z typowymi pasmami D, G, D' i 2D określające jakość nanorurek węglowych,
- 3) 2700 – 3050 cm^{-1} pochodzące od symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających CH_x , gdzie $x = 2, 3$.

Wyniki przedstawiono na [Rysunku nr 45](#) i w [Tablicy nr 14](#).



Rysunek nr 45 Widma Ramana w temperaturze 295 ± 2 K dla cieczy bazowych MPG, PDO i k-MWCNT oraz nanofluidów MPG+2,50% mas. PVP40+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG+1,25% mas. PVP40 +1,00% mas. d-MWCNTs (A) i PDO+2,50% mas. PVP40 +2,00% mas. k-MWCNTs, PDO+1,25% mas. PVP40+1,00% mas. d-MWCNTs (B) w zakresie $300\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$. Pasma (D, G, 2D) dla MWCNTs zaznaczono czarnymi strzałkami. Przesunięcie pasma (v_D i v_G) (C) i stosunki D/G i D/2D (D) otrzymano dla mieszaniny dotyczącej widm referencyjnych czystych MWCNTs

7.8.1. Oddziaływania pomiędzy cieczą bazową, stabilizatorem a MWCNTs

Analizując charakter oddziaływań pomiędzy cieczami bazowymi, PVP40 i MWCNTs wzięto pod uwagę bezwzględne pozycje pasm D, G i 2D oraz wzajemne stosunki intensywności integralnej D/G i D/2D dla badanych nanofluidów. Widma referencyjne wielościennych nanorurek węglowych k-MWCNT i d-MWCNTs przedstawiono na [Rysunku nr 45](#), a wartości pasm D, G i 2D i stosunki D/G i D/2D, które posłużyły jako podstawa do

korelacji, przedstawiono w [Tablicy nr 14](#). Otrzymane pozycje pasm D, G i 2D dla k-MWCNTs wynosiły 1346,1 cm⁻¹, 1575,3 cm⁻¹, 2679,1 cm⁻¹, a dla d-MWCNTs 1346,0 cm⁻¹, 1575,2 cm⁻¹, 2678,9 cm⁻¹. Otrzymane wartości porównano z danymi literaturowymi otrzymując dobrą zgodność z pozycjami pasm otrzymanymi dla wielościennych nanorurek węglowych przez Nasouri i in. ([Nasouri i in., 2017](#)), DiLeo i in. ([DiLeo i in., 2007](#)) i Antunes i in. ([Antunes i in., 2007](#)). Pasma D odpowiada defektom i zanieczyszczeniom, reprezentując występowanie węgla amorficznego na powierzchni nanorurek węglowych, a także defektów na powierzchni ścian MWCNTs utworzonych przez atomy węgla o hybrydyzacji sp³ ([Antunes i in., 2007](#); [DiLeo i in., 2007](#); [Lehman i in., 2011](#); [Nasouri i in., 2017](#); [Tomczyk i in., 2020](#)). Pasma G charakteryzują krystaliczną grafitową naturę próbki, a pasma 2D wskazują na uporządkowaną strukturę w dalekim zasięgu oraz występowanie zanieczyszczeń ([Shanov i in., 2006](#); [DiLeo i in., 2007](#); [Lehman i in., 2011](#)). Pasma D i G powstają również w wyniku stycznych drgań atomów węgla odpowiednio wzdłuż ścian wielościennych nanorurek węglowych w warstwie grafitu ([Shanov i in., 2006](#)). Inne pasma nanorurek węglowych, takie jak pasmo D', wskazują na obecność defektów powierzchniowych ([Dresselhaus i in., 2002](#)).

W widmach referencyjnych nanorurek węglowych stosunkowo niska intensywność pasma D i niska wartość stosunku D/G dla obu typów wielościennych nanorurek węglowych wskazują na małą liczbę wadliwych arkuszy węglowych zarówno dla k-MWCNTs jak i d-MWCNTs. Jednak w widmach nanofluidów pasma D i G mają większą intensywność, a wzajemna relacja między pasmami D/G i D/2D ulega modyfikacji zarówno dla nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs jak i 1,00% mas. d-MWCNTs, co przedstawiono w [Tablicy nr 14](#). Dowodzi to zwiększeniu liczby defektów wynikających z działania ultradźwięków oraz możliwej eksfoliacji zewnętrznych warstw nanorurek węglowych w wyniku działania ultradźwięków oraz medium bazowego ze stabilizatorem. Silniejszy efekt wzrostu intensywności pasm zauważalny jest dla nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs w przypadku obu układów bazowych MPG i PDO. Biorąc pod uwagę przesunięcie pasm i zintegrowany stosunek intensywności, obserwowane efekty są podobne, ale nieco wyższe dla układu dla nanofluidów na bazie PDO.

Warto zauważyć, że w widmach otrzymanych dla nanofluidów nie widać oddziaływań pomiędzy PVP40 i MWCNTs. Oddziaływania te najpewniej występują, jednak ich intensywność jest zbyt niska, aby to zarejestrować. Podobną zależność dla nanokompozytu PVP-MWCNTs zaobserwowali Nasouri i in. ([Nasouri i in., 2017](#)). Charakterystycznym jest również przesunięcie w kierunku wyższych częstotliwości pasm D, G i 2D otrzymanych dla nanofluidów, względem wartości otrzymanych dla k-MWCNTs.

Przesunięcie pasma D nanofluidów w kierunku wyższych częstotliwości względem pasma D MWCNTs mieściło się w zakresie 7,8–11,9 cm^{-1} , pasma G w zakresie 9,3–13,1 cm^{-1} , a pasma 2D w zakresie 17,2–25,2 cm^{-1} . Przesunięcie pasm w kierunku wyższych częstotliwości może mieć związek z rozplątaniem i dyspergowaniem nanorurek węglowych w cieczy bazowej w wyniku działania ultradźwięków oraz stabilizacją przez PVP40. Podobne przesunięcia pasm zostały zaobserwowane dla nanokompozytów PVP-MWCNTs (Nasouri i in., 2017) oraz PE-MWCNTs (McNally i in., 2005).

Tablica nr 14 Wyniki dopasowania Gaussa-Lorentza widm ramanowskich z uwzględnieniem pozycji pasm ν_D , ν_G i ν_{2D} oraz stosunków intensywności I_D/I_G , I_D/I_{2D} .

Dopasowania Gaussa-Lorentza								
Układ bazowy	k-MWCNTs	d-MWCNTs	PVP40	ν_D	ν_G	ν_{2D}	I_D/I_G	I_D/I_{2D}
	(% mas.)	(% mas.)	(% mas.)	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})		
MPG	2,00		2,50	1357,9	1588,4	2696,6	0,66	0,64
		1,00	1,25	1353,9	1584,6	2704,1	0,32	0,45
PDO	2,00		2,50	1354,0	1584,9	2696,3	0,67	0,69
		1,00	1,25	1353,9	1584,6	2704,2	0,35	0,57
	100,0			1346,1	1575,3	2679,1	0,27	0,28
		100,0		1346,0	1575,2	2678,9	0,25	0,28

Zwiększenie intensywności pasm D i 2D można wytłumaczyć skróceniem nanorurek węglowych lub tworzeniem się struktur w wyniku oddziaływań między MWCNT a stabilizatorem PVP40 oraz układem bazowym. Podobne zachowanie dotyczące efektu wzrostu intensywności widocznych pasm opisano wcześniej dla nanorurek węglowych, które zdyspergowano w układzie bazowym (Bokobza i Zhang, 2012; Elashmawi i H. Gaabour, 2015). Ponadto podobne położenie i intensywność pasma D' ukrytego w paśmie G (1609 cm^{-1}) zarówno dla układu referencyjnego, jak i dla nanofluidów sugerujące stałą koncentrację defektów na powierzchni nanorurek węglowych (Dresselhaus i in., 2002; Pimenta i in., 2007). Dodatkowo niezmiennie pasmo D', w połączeniu ze wzrostem intensywności pasma G, wskazuje na oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy składnikami układu (Dresselhaus i in., 2002).

Kolejnym potwierdzeniem wzrostu intensywności pasma ramanowskiego jest wzrost wartości I_D/I_G , który koreluje ze wzrostem defektów sieciowych, głównie defektów krawędziowych (Batakliiev i in., 2019). Jest to ponownie związane ze wzrostem liczby defektów powstałych w wyniku przygotowania nanofluidów, w tym głównie działania ultradźwięków na ścianki MWCNTs. Liczba defektów na powierzchni MWCNTs wyrażana jako I_D/I_G oraz I_D/I_{2D} rośnie z długością czasu sonikacji i jest zależna od geometrii MWCNTs,

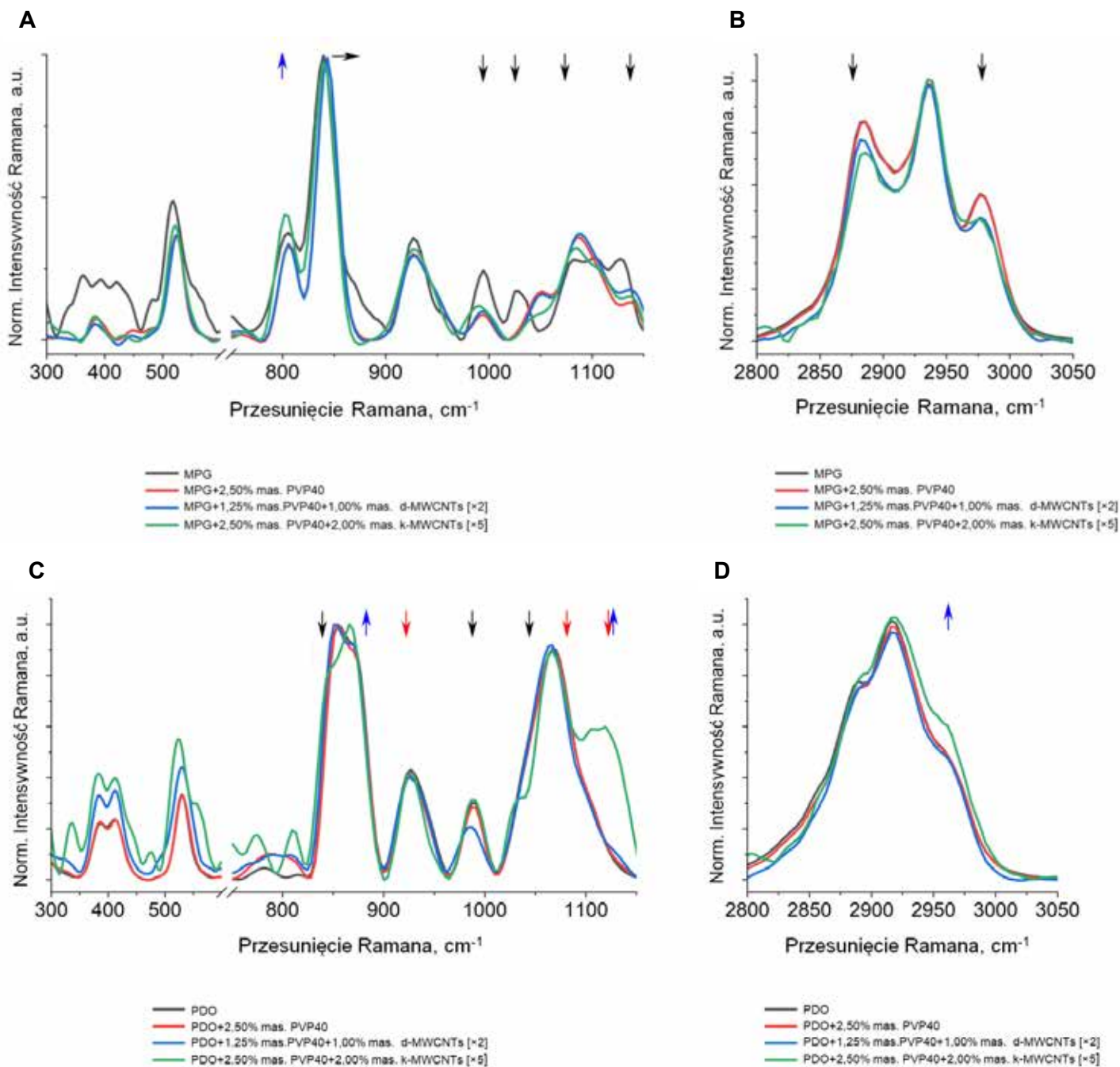
przy czym MWCNTs o większej powierzchni właściwej wykazują mniejszą szybkość powstawania defektów w funkcji czasu sonikacji (Wang i in., 2017).

7.8.2. Oddziaływania układu bazowego z PVP40

Widma Ramana dwuskładnikowych układów MPG+2,50% mas. PVP40 i PDO+2,50% mas. PVP40 wykazują duże podobieństwo do układu pasm w widmach odniesienia MPG, PDO i PVP40. Warto zauważyć, że na widma MPG+2,50% mas. PVP40 oraz PDO+2,50% mas. PVP40 mają głównie wpływ diole, z marginalnym wpływem PVP40. W nanofluidach intensywność pasm pochodzących od PVP40 jest na tyle niska, że widmo PVP40 nie zostało umieszczone na [Rysunku nr 42](#). W rezultacie widma Ramana są skorelowane głównie z pasmami dioli, w tym symetrycznymi i asymetrycznymi drganiami rozciągającymi CH_x , gdzie $x = 2, 3$ ($2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), szkieletowymi drganiami rozciągającymi C-C-C z deformacją CH_x , gdzie $x = 2, 3$ ($800\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$) i zginającymi drganiami C-C-C, drganiami skrętnymi $-\text{CH}_2\text{OH}$ i $-\text{OH}$ oraz drganiami zginającymi C-C-O ($200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) (Mohaček-Grošev i Baran, 2020).

Należy zauważyć, że w nanofluidach intensywność wielu pasm powyżej 1150 cm^{-1} , charakterystycznych dla MPG i PDO, wpływ ma intensywności pasm nanorurek węglowych i nie można ich uwzględniać w analizie oddziaływań układu bazowego z PVP40. Podobnie wiele pasm poniżej 700 cm^{-1} jest stosunkowo słabych i ich intensywność ulega dodatkowemu osłabieniu pod wpływem nanorurek węglowych. Dlatego najwięcej informacji niosą pasma mieszczące się w przedziale $800\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$. W przypadku PDO w tym zakresie przesunięcia widma manifestują się również różnice konformacyjne, wykazując dobrze obserwowalne dwa lub trzy współzależne konformery: tGGt ($867, 989, 1032\text{ cm}^{-1}$), tGG'g ($853, 925, 1065\text{ cm}^{-1}$) i gGG'g ($925, 989, 1115\text{ cm}^{-1}$), gdzie wielkie litery G i G' odnoszą się do dodatniego lub ujemnego kąta torsyjnego konformacji *gauche* w odniesieniu do obrotu wokół wiązania węgiel-węgiel, a małe litery t i g odnoszą się do konformacji *trans* lub *gauche* z rotacją wokół wiązania węgiel-tlen. (Mohaček-Grošev i Baran, 2020). Na konformacje cząsteczek PDO wpływ mają również międzycząsteczkowe wiązania wodorowe (Bultinck i in., 1995).

Porównanie widm ramanowskich MPG, PDO oraz MPG+2,50% mas. PVP40 i PDO+2,50% mas. PVP40 ujawnia nieznaczne przesunięcia pasm w ramach błędu rozdzielczości i porównywalne intensywności pasm dla poszczególnych prążków, co wskazuje na słabe oddziaływania międzycząsteczkowe między MPG i PVP40 oraz PDO i PVP40. Jednak pewne zmiany intensywności pasm obserwuje się w widmach nanofluidów, co przedstawiono na [Rysunku nr 46](#).



Rysunek nr 46 Widma Ramana w temperaturze 295 ± 2 K dla odniesienia MPG, PDO, k-MWCNT i d-MWCNTs oraz nanofluidów MPG+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG +1,00% mas. d-MWCNTs (A) i PDO+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO+1,00% mas. d-MWCNTs (C) w zakresie $300\text{--}1150$ cm^{-1} oraz w zakresie $2800\text{--}3050$ cm^{-1} (B) i (D). Widma nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNT powiększono pięciokrotnie, a widma nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNT powiększono dwukrotnie. Wszystkie widma znormalizowano, aby śledzić zmiany strukturalne.

Efekt jest słabszy dla PDO i bardziej wyraźny dla MPG, zwłaszcza biorąc pod uwagę główny szkielet C-C-O ($802, 841$ cm^{-1}) z CH_3 ($2880, 2980$ cm^{-1}). Te zmiany sugerują ruch obrotowy tego fragmentu molekularnego w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych

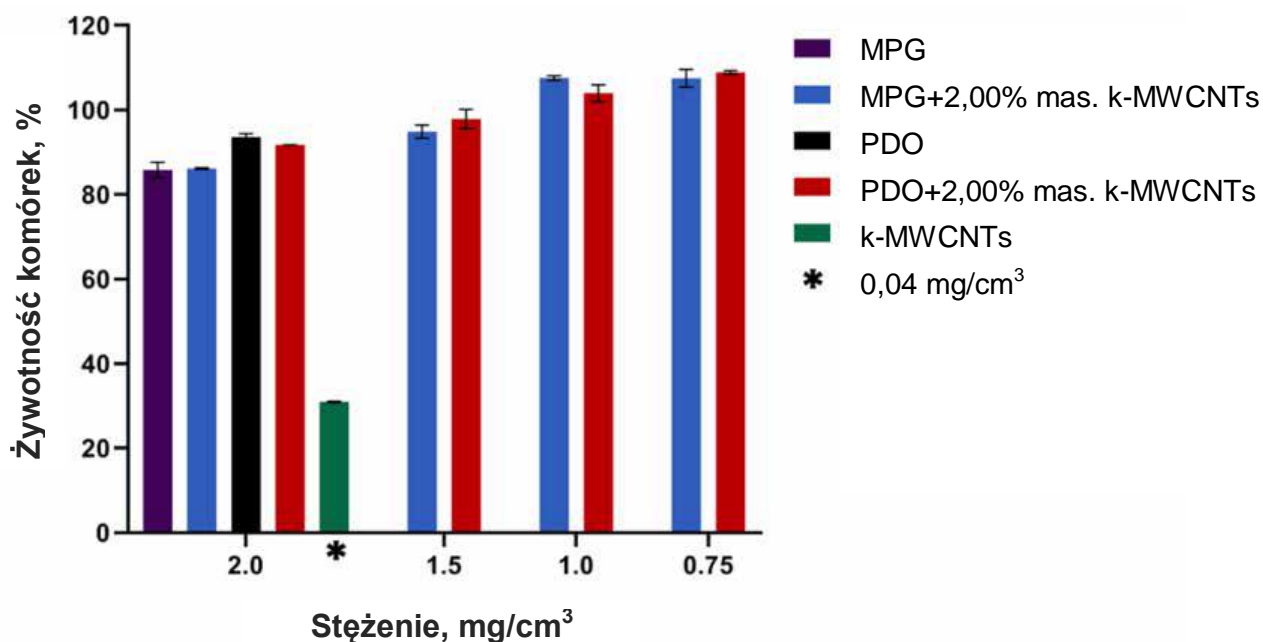
z nanorurkami węglowymi. Podobnie subtelne zmiany obserwuje się przy wyższej i niższej zawartości k-MWCNTs i d-MWCNTs.

W przypadku nanofluidów zawierających PDO, widoczne są zmiany intensywności wzajemnych pasm (853, 867, 1032 cm^{-1}), które sugerują dodatkowe zmiany konformacyjne cząsteczek PDO zwiększające udział konformeru tGGt w układzie (Moháček-Grošev i Baran, 2020). Zmiany konformacyjne PDO mogą być propagowane przez oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy PDO, PVP40 a MWCNTs.

7.9. Cytotoksyczność

W ramach niniejszej pracy zbadano toksyczność MPG i PDO oraz nanofluidy na bazie tych dioli z 2,00% mas. k-MWCNTs. Analizy cytotoksyczności zostały wykonane przez dr. Michała Kuczaka oraz dr hab. Annę Mrozek-Wilczkiewicz, prof. UŚ. Wykorzystano linię ludzkich prawidłowych fibroblastów skórnych (NHDF), a wyniki badań opublikowano w (Brzóska i in., 2021). Analiza działania cytotoksycznego dla prawidłowych komórek skóry miała na celu ocenę czy bezpośredni kontakt badanych nanofluidów ze skórą może nieść za sobą niekorzystne konsekwencje zdrowotne. W przypadku k-MWCNT udało się zdyspergować nanorurki węglowe w podłożu, jednak tylko w niewielkim stężeniu (0,04 mg/cm^3). Czysty MPG i PDO rozpuszczono w pożywce hodowlanej w wysokim stężeniu (20 mg/cm^3) i po 72 godzinach inkubacji z linią komórkową NHDF wykazano brak zahamowania proliferacji komórek. Po zdyspergowaniu nanofluidów MPG+2,00% mas. k-MWCNT oraz PDO+2,00% mas. k-MWCNTs w podłożu zawierającym BSA otrzymano układy o stężeniu 2 mg/cm^3 wystarczająco zdyspergowane do zbadania ich toksyczności.

Osiągnięte maksymalne stężenia nie spowodowały zahamowania proliferacji wykorzystywanej w badaniu linii komórkowej. Przy stężeniu 2 mg/cm^3 nanofluidy MPG+2,00% mas. k-MWCNTs oraz PDO+2,00% mas. k-MWCNTs nie były toksyczne w stosunku do prawidłowych komórek skóry, a jednocześnie nanofluidy były lepiej zdyspergowane w pożywce niż czysty k-MWCNT. Powyższe wyniki stanowią ważny wniosek dotyczący toksyczności nanofluidów. W badaniach potwierdzono cytotoksyczne działanie nanorurek węglowych dla NHDF, tak jak w wynikach badań opublikowanych przez Patlolla i in. (Patlolla i in., 2010), ponieważ 0,04 mg/cm^3 MWCNT hamuje proliferację komórek NHDF do 30%. Zdyspergowane k-MWCNT w tym samym stężeniu (0,04 mg/cm^3) w nanofluidach, nie wykazały działania toksycznego dla linii NHDF. Wyniki te wskazują, że zdyspergowanie k-MWCNTs w MPG z PVP40 lub PDO z PVP40 zmniejszyło toksyczność k-MWCNT. Wyniki otrzymanych badań zamieszczono na Rysunku nr 47.

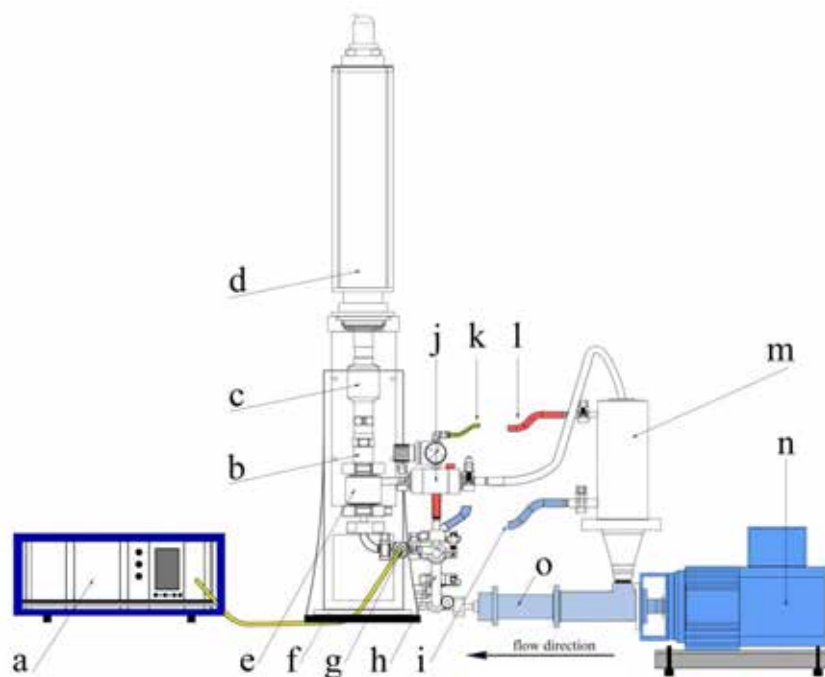


Rysunek nr 47 Zdolność do przeżycia komórek NHDF po 72 godzinach inkubacji z MPG, PDO, k-MWCNTs oraz nanofluidami o wyjściowym składzie MPG+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs w zależności od stężenia ([Brzońska i in., 2021](#)) – Dodatek B

7.10. Przeniesienie skali

Jedną z trudności związanych z realnym zastosowaniem nanofluidów jest przeniesienie skali otrzymywania z laboratoryjnej do ułamkowo-technicznej, a następnie produkcyjnej. Trudności wynikają z braku standardowych metod opracowanych dla tego typu układów oraz z konieczności wykorzystania homogenizacji ultradźwiękowej dla otrzymania odpowiedniego stopnia zdyspergowania nanocząstek.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej do przeniesienia skali otrzymywania nanofluidów ze skali laboratoryjnej do ułamkowo-technicznej zastosowano układ przepływowy do homogenizacji ultradźwiękowej UIP2000hdT (Hielscher, Niemcy) o mocy 2 kW. Układ składał się z generatora ultradźwięków, przetwornika, reaktora przepływowego, sonotrody i wzmacniacza amplitudy. Sonotrodę stanowiła blokowa sonotroda tytanowa o średnicy 34 mm i długości 125 mm, umożliwiająca uzyskanie amplitudy drgań do 24 μm , a w połączeniu ze wzmacniaczem amplitudy do 53 μm . Układ posiadał naczynie zbiorcze wyposażone w płaszcz chłodzący podłączony do cyrkulatora agregatowego DAC8 Plus (LaboPlay, Polska), a do przepływu próbki wykorzystano pompę progresywną kawitacyjną (Seepex, Niemcy). Schemat układu zamieszczono na [Rysunku nr 48](#).



Rysunek nr 48 Schemat układu do ułamkowo-technicznego otrzymywania nanofluidów UIP2000hd (Hielscher, Niemcy) o mocy 2 kW; a - generator ultradźwięków, b - sonotroda, c – wzmacniacz sonotrody, d - przetwornik ultradźwiękowy, e - reaktor przepływowy, f – szafa dźwiękoszczelna, g - czujnik ciśnienia, h - rura od płaszczu chłodzącego, i - wlot chłodziwa, j - pneumatyczny zawór zaciskowy, k - wlot pneumatyczny, l - wylot chłodziwa, m - zbiornik z płaszczem chłodzącym, n - pompa, o - stator pompy

Przed rozpoczęciem homogenizacji ultradźwiękowej, przygotowywano układ przez rozpuszczenie PVP40 w cieczy bazowej wykorzystując mieszadło mechaniczne. Każdorazowo przygotowywano 2 dm³ próbki. Po rozpuszczeniu PVP40 w układzie bazowym odważano odpowiednią ilość MWCNTs i ponownie mieszano mieszadłem mechanicznym. Tak przygotowany układ wlewano do naczynia zbiorczego i rozpoczynano homogenizację ultradźwiękową.

Amplitudę drgań ustawiono na 50% wydajności co odpowiada ok. 12 μm, analizę procesu prowadzono zbierając dane w postaci czasu sonikacji i ilości energii dostarczonej do próbki w jednostce czasu. Proces prowadzono utrzymując stałe ciśnienia w reaktorze przepływowym, unikając skoków ciśnienia powyżej 5 barów. Ciśnienie w reaktorze przepływowym regulowano poprzez moc pompowania. W trakcie procesu kontrolowano temperaturę nanofluidu i w razie konieczności chłodzono wykorzystując medium chłodzące w płaszczu chłodzącym naczynia zbiorczego. Zastosowany układ zakłada pracę w przepływie, a ciecz podawana była przeciwnie do kierunku rozchodzenia się fal ultradźwiękowych.

Proces przeniesienia skali przeprowadzono dla dwóch nanofluidów MPG-G+2% mas. k-MWCNTs i PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs, które charakteryzowały się wysokim przewodnictwem cieplnym (odpowiednio $0,292 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ i $0,347 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) i nie zawierały toksycznego MEG. Proces homogenizacji prowadzono przez 10 minut dla każdego nanofluidu, co 2 minuty wizualnie analizując stopień zdyspergowania MWCNTs. Do każdej z próbek dostarczono po 2 Wh/g próbki. Po czasie 10 minut zakończono proces homogenizacji, a nanofluidy poddano analizie właściwości fizykochemicznych. Wyniki zamieszczono w [Tablicy nr 15](#).

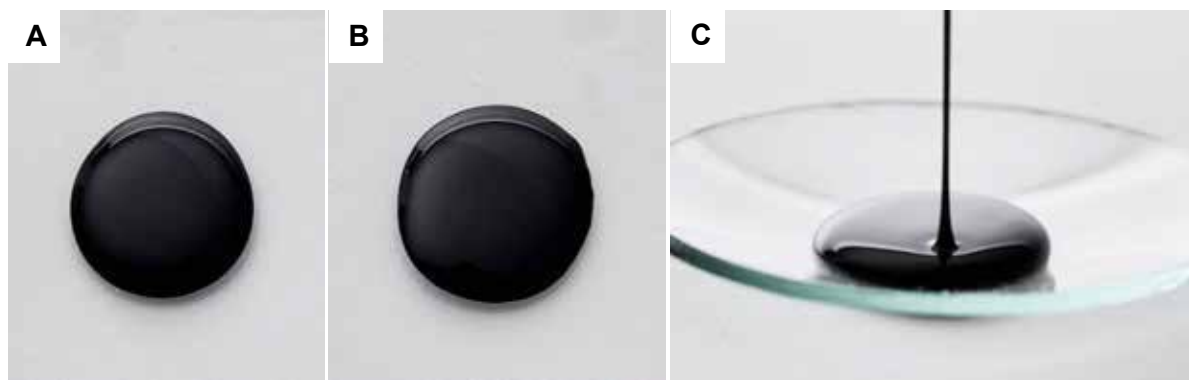
Tablica nr 15 Gęstość, przewodnictwo cieplne i lepkość w temperaturze 298,15 K nanofluidów MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs i PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs otrzymanych w skali ułamkowo-technicznej. Wartości porównano z otrzymanymi w skali laboratoryjnej bezpośrednio po otrzymaniu nanofluidów

Akronim	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\left(\frac{\rho_T}{\rho_L} - 1\right) \cdot 100$ (%)	η ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	$\left(\frac{\eta_T}{\eta_L} - 1\right) \cdot 100$ (%)	λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\left(\frac{\lambda_T}{\lambda_L} - 1\right) \cdot 100$ (%)
MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs	1160,89	0,01	685,0	-0,70	0,300	2,7
PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs	1160,93	0,06	605,0	-1,1	0,350	0,86

T –wartości otrzymane w skali ułamkowo-technicznej

L –wartości otrzymane w skali laboratoryjnej

Właściwości fizykochemiczne nanofluidów otrzymanych w skali ułamkowo-technicznej porównano z wynikami nanofluidów otrzymanych w skali laboratoryjnej bezpośrednio po sonikacji. Dla nanofluidu MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs uzyskano dobrą zgodność, przyrost gęstości wyniósł 0,01%, przyrost lepkości dynamicznej wyniósł -0,70%, a przyrost przewodnictwa cieplnego 2,7%. Dla nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs uzyskano również dobrą zgodność, przyrost gęstości wyniósł 0,06%, przyrost lepkości dynamicznej wyniósł -1,1%, a przewodnictwa cieplnego 0,86%. Wszystkie różnice mieściły się w zakresach błędów pomiarów, co dowodzi, że proces otrzymywania jest skalowalny. Na [Rysunku nr 49](#) zamieszczono zdjęcia próbek otrzymanych w skali ułamkowo-technicznej. W przypadku dalszego skalowania do skali technicznej istnieje możliwość połączenia szeregowego urządzeń przepływowych w baterię homogenizatorów i prowadzenia procesu w systemie ciągłym.



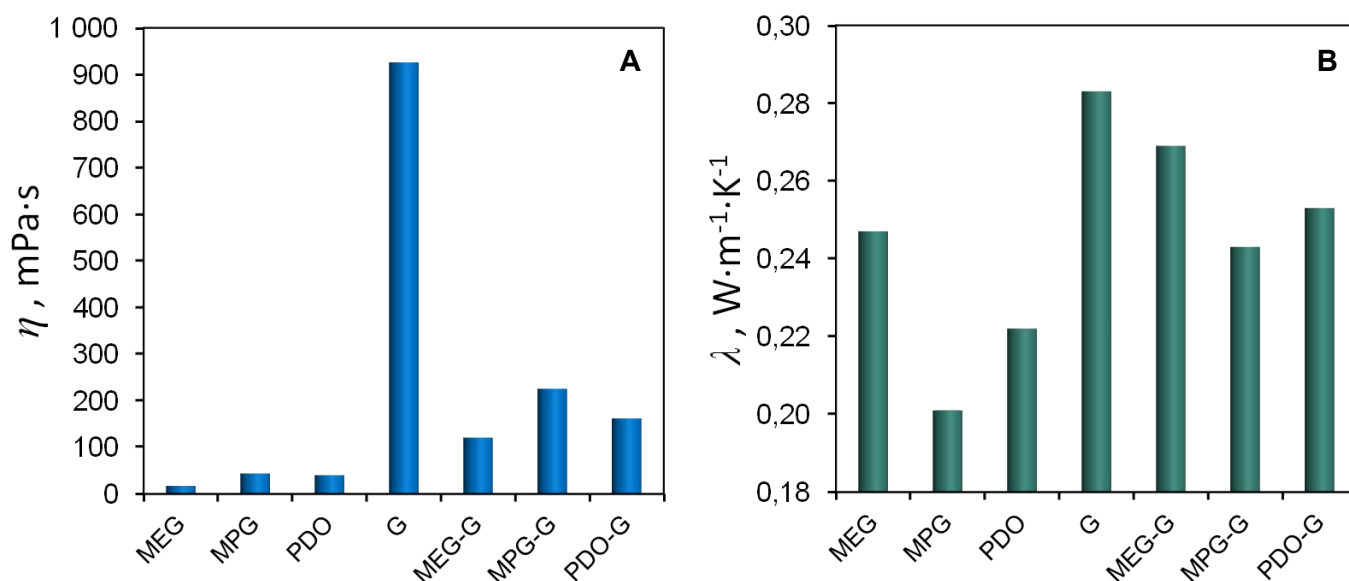
Rysunek nr 49 Zdjęcia na szkiełkach zegarkowych nanofluidów otrzymanych w skali ułamkowo-technicznej; A,C – MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, B – PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs

8. Dyskusja wyników

Rozwój różnych gałęzi przemysłu, miniaturyzacja urządzeń i wzrost ich wydajności stanowi przyczynę, dla której rozwiązania z obszaru zarządzania ciepłem są szeroko analizowane. Naukowcy starają się wpłynąć na poprawę wymiany ciepła, ograniczyć tarcie i moc pompowania cieczy przenoszących ciepło. Nanofluidy z uwagi na swoje wyjątkowe właściwości w szczególności wyższe przewodnictwo cieplne w stosunku do cieczy bazowych stanowią potencjalnie idealne rozwiązanie dla obszaru zarządzania ciepłem. Obecność nanocząstek w nanofluidach poprawia ich właściwości termiczne, w szczególności zwiększa przewodnictwo cieplne (Choi, 2009). Dlaczego zatem pomimo kilku dziesięcioleci, od kiedy pierwsze nanofluidy zostały opisane, a ich właściwości fizykochemiczne zmierzone, nie doszło do powszechnego ich zastosowania jako nowych cieczy przenoszących ciepło? Można wymienić kilka powodów. Jednym z nich jest różnorodność składów, a tym samym dostępność surowców na skalę przemysłową. Szczególną uwagę należy zwrócić tu na nanocząstki. Kolejny problem stanowić może jakość materiału otrzymywanego na skalę techniczną oraz jego cena. Niebagatelną rolę odgrywa również metoda otrzymywania nanofluidów, jej skalowanie i powtarzalność szarż. Najistotniejszy problem ograniczający możliwość realnego zastosowania nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło jest ich niska stabilność. W niniejszej pracy postawiono trzy cele badawcze, które mogą przyczynić się do zastosowania nanofluidów jako nowych cieczy przenoszących ciepło.

8.1. Opracowanie składów i metody otrzymywania nanofluidów charakteryzujących się długoterminową stabilnością sedimentacyjną oraz wyższym przewodnictwem cieplnym w stosunku do cieczy bazowych

Nanofluidy to układy zawierające nanocząstki zdyspergowane w cieczy bazowej, z dodatkiem lub bez dodatku stabilizatorów. Obecność zdyspergowanych nanocząstek wpływa na właściwości fizykochemiczne nanofluidów, w tym ich przewodnictwo cieplne. Projektowanie nanofluidów rozpocząć należy od wyboru cieczy bazowej. Rodzaj cieczy bazowej wpływa na gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne i stabilność nanofluidów. W niniejszej pracy wytypowano 7 układów bazowych na bazie polioli: MEG, MPG, PDO, G i mieszaniny równomolowe MEG-G, MPG-G i PDO-G. Poliole z uwagi na właściwości fizykochemiczne, stanowią odpowiednie medium, które odpowiada wymaganiom szerokiej gamy zastosowań z obszaru zarządzania ciepłem. Charakteryzują się niską temperaturą krystalizacji i wysoką temperaturą wrzenia, zwłaszcza w mieszaninie w wodą. MEG stanowi konwencjonalną ciecz przenoszącą ciepło w wielu zastosowaniach przemysłowych oraz jest często analizowany jako ciecz bazowa w nanofluidach (Xie i in., 2003; Liu i in., 2005; Harish i in., 2012; Hordy i in., 2014a; Camarano i in., 2016; Sani i in., 2018; Żyła i in., 2018; Zeroual i in., 2020; [Brzóska i in., 2020](#)). W niniejszej pracy MEG posłużył jako układ wzorcowy. Z powodu toksycznych właściwości charakteryzujących MEG, analizowano inne poliole, takie jak MPG i PDO, które zdecydowanie rzadziej występują w literaturze dotyczącej nanofluidów jako cieczy bazowe (Bakthavatchalam i in., 2020; Boncel i in., 2017b; Wang i in., 2023). MPG i PDO stanowią nietoksyczne zamienniki MEG w zakresie płynów przenoszących ciepło, ponieważ są otrzymywane na skalę przemysłową ze źródeł odnawialnych. Jako cieczy bazowe analizowano również G i równomolowe mieszaniny MEG-G, MPG-G i PDO-G. Zastosowanie równomolowych mieszanin dioli z G pozwoliło na otrzymanie przewodnictwa cieplnego cieczy bazowej zbliżonego do przewodnictwa wzorcowego MEG, jednocześnie dodatek diolu do G spowodował obniżenie jego lepkości, co przedstawiono na [Rysunku nr 50](#). Wysoka lepkość cieczy bazowej może ograniczać ruchy Browna nanocząstek, co wpływa na spadek ich przewodnictwa cieplnego (Tsai i in., 2008), jednocześnie lepkość ma istotne znaczenie dla stabilności układów dyspersyjnych. Właściwości fizykochemiczne układów bazowych zamieszczono w [Tablicy nr 9](#).



Rysunek nr 50 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych w temperaturze 298,15 K (A), przewodnictwo cieplne cieczy bazowych w temperaturze 298,15 K (B) ([Brzóska i in., 2020, 2021](#))

W kolejnym kroku dokonano wyboru nanocząstek. W trakcie pracy analizowano różne rodzaje nanocząstek w tym nanocząstki metali i tlenków metali oraz wielościennie nanorurki węglowe. Prace nad nanofluidami z nanocząstkami metali i tlenków metali nie pozwoliły na opracowanie układów stabilnych długoterminowo, a wyniki tych wstępnych badań nie zostały przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej. Ostatecznie do badań wytypowano dwa rodzaje wielościennych nanorurek węglowych, k-MWCNTs stanowiły produkt komercyjnie dostępny, a d-MWCNTs zostały zsyntezowane przez grupę prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Nanorurki węglowe różniły się przede wszystkim nominalną długością ([Tablica nr 10](#)), co miało na celu zbadanie wpływu długości MWCNTs na właściwości fizykochemiczne nanofluidów. Wytypowane MWCNTs pozwoliły także na porównanie właściwości materiału jakości technicznej, który jest dostępny komercyjnie oraz materiału otrzymanego w reżimie laboratoryjnym. W nanofluidach zastosowano 0,50%, 1,00%, 1,50% i 2,00% mas. k-MWCNTs. i 0,25%, 0,50%, 0,75% 1,00% mas. d-MWCNTs.

W celu oceny jakości materiału wykonano szczegółowe mikrografie TEM, które pozwoliły stwierdzić, występowanie podobnych defektów w budowie i na powierzchni zarówno k-MWCNTs jak i d-MWCNTs ([Rysunki nr 5–17](#)). Wskazuje to, że występowanie defektów jest nierozdzielnie związane z otrzymywaniem MWCNTs.

Dla odpowiedniego stopnia zdyspergowania i stabilności MWCNTs w cieczy bazowej zastosowano stabilizator PVP o średniej masie cząsteczkowej równej 40 kDa

(PVP40). W trakcie prac analizowano również PVP o średniej masie cząsteczkowej 10 kDa i 360 kDa, jednak tylko w przypadku PVP40 otrzymano odpowiednią stabilność. PVP stanowi nietoksyczny polimer o dobrej rozpuszczalności w polioliach, a obecność w jego cząsteczce grupy karbonylowej umożliwia tworzenie wiązań wodorowych z cieczami bazowymi (Cai i in., 2005). PVP poprawia stopień zdyspergowania nanocząstek dzięki zmniejszeniu oddziaływań van der Waalsa pomiędzy nanocząstkami. Jako mechanizm stabilizacji PVP uważa się stabilizację steryczną, wywołaną obecnością hydrofobowych łańcuchów węglowych (Si i in., 2006). PVP występuje w literaturze jako stabilizator lub dyspergator nanocząstek metali i lub tlenków metali (Zhu i in., 2004; Wang i in., 2005; Singh i Raykar, 2008; Shahrul i in., 2016; Yaqoob i in., 2020) oraz, choć zdecydowanie rzadziej, nanorurek węglowych, głównie w środowisku wodnym (Almanassra i in., 2020; Fadhillahanafi i in., 2013; Mohd Saidi i in., 2022; O'Connell i in., 2001; Wang i in., 2014). PVP jako stabilizator MWCNTs w nanofluidach na bazie polioli nie był dotąd szeroko analizowany. Napotkano nieliczne prace, w których PVP pełniło rolę stabilizatora nanorurek węglowych w środowisku MEG lub mieszaniny MEG i wody (Abdullah i in., 2016; Bai i in., 2020; [Brzóska i in., 2020](#); Leong i in., 2016; Rudyak i Tretiakov, 2019) oraz MPG i mieszaniny MPG i wody lub PDO ([Brzóska i in., 2021](#); Wang i in., 2023).

Otrzymywanie nanofluidów zawierających MWCNTs prowadzone jest metodą dwuetapową (Berrada i in., 2019; Hamze i in., 2020; Hordy i in. 2014a; Liu i in., 2005; Wang i in., 2023; Xie i in., 2003), nie są znane metody jednoetapowe dla tego typu układów. Różnice w metodzie przygotowania polegają mogą na sposobie dyspergowania MWCNTs. W niniejszej pracy zastosowano metodę angażującą ultradźwięki, co przyniosło oczekiwany efekt w postaci odpowiedniego stopnia zdyspergowania oraz stabilności układów. Metodę z użyciem ultradźwięków wykorzystano również przy przeniesieniu skali otrzymywania do skali ułamkowo-technicznej. W tym przypadku wykorzystano układ przepływowy, w którym ultradźwięki działają na nanofluid przepływający w układzie w sposób ciągły (Rysunek nr 48). W trakcie pracy dostosowano ilość energii dostarczanej do próbki, tak, aby uzyskać powtarzalność właściwości fizykochemicznych z układami otrzymanymi laboratoryjnie. Próbki otrzymane tą metodą poddano analizie stabilności sedymentacyjnej, a do dnia opisu niniejszej pracy doktorskiej nie zaobserwowano oznak utraty stabilności (8 miesięcy).

W ramach pracy przygotowano 56 nanofluidów, które poddano analizie właściwości fizykochemicznych. Dla wszystkich opracowanych nanofluidów otrzymano przyrost przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K w stosunku do cieczy bazowej ([Tablica nr](#)

A18 i A19 w dodatku A). Największy procentowy przyrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs w stosunku do cieczy bazowych w temperaturze 298,15 K, otrzymano dla nanofluidu, w którym medium bazowe stanowił MEG (26%) i MPG (25%). Najmniejszy procentowy przyrost uzyskano dla nanofluidu, w którym ciecz bazową stanowiła równomolowa mieszanina MPG-G (20%) oraz sama G (21%).

Wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs był znacząco wyższy niż nanofluidów zawierających taką samą ilość k-MWCNTs, dla wszystkich rodzajów cieczy bazowych. Największy procentowy wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs w stosunku do cieczy bazowych w temperaturze 298,15 K, otrzymano dla nanofluidu, w którym ciecz bazową stanowił MPG (38%) i równomolowa mieszanina PDO-G (38%). Najmniejszy procentowy wzrost otrzymano dla nanofluidu, w którym ciecz bazową stanowiła równomolowa mieszanina MEG-G (34%) oraz MEG (31%). Należy zaznaczyć, że w przypadku nanofluidów, w których dyspergowano 1,00% mas. d-MWCNTs, nawet najniższy procentowy wzrost przewodnictwa cieplnego był znacząco wyższy niż największy wzrost przewodnictwa cieplnego dla nanofluidów, w których fazę dyspergowaną stanowiło 2,00% mas. k-MWCNTs oraz od dwukrotnie do ponad trzykrotnie wyższy dla nanofluidów zawierających 1,00% mas. k-MWCNTs dla tej samej cieczy bazowej. Dowodzi to, że długość nanorurek węglowych ma istotne znaczenie w mechanizmie przewodzenia ciepła.

Wyniki prezentowane w literaturze charakteryzują się dużą różnorodnością składów nanofluidów i warunków pomiaru właściwości fizykochemicznych, nawet dla tej samej cieczy bazowej. Porównanie wyników otrzymanych w niniejszej pracy z danymi literaturowymi jest utrudnione. Dla układów na bazie MEG i 1,0% obj. MWCNTs (ok. 1,9% mas) bez dodatku stabilizatora otrzymano wzrost przewodnictwa cieplnego wynoszący 28% w temperaturze 338,15 K (MWCNTs–COOH średnica 30 nm, długość 60 μ m, stopień czystości b.d.) (Xie i Chen, 2009), 18% w temperaturze 298,15 K (MWCNTs–OH średnica 15 nm, długość 30 μ m, stopień czystości b.d.) (Chen i in., 2008), 13% w temperaturze 298,15 K (MWCNTs–COOH średnica 15 nm, długość 30 μ m, stopień czystości b.d.) (Xie i in., 2003) i 12% w temperaturze 298,15 K (MWCNTs średnica 20-50 nm, długość kilka μ m, stopień czystości b.d.) (Liu i in., 2005). Dla porównania w niniejszej pracy otrzymano 26% wzrost przewodnictwa cieplnego dla MEG+2,00% mas. k-MWCNTs oraz polepszenie o 31% przewodnictwa cieplnego dla MEG+1,00% mas. d-MWCNTs w temperaturze 298,15 K. Jedynie w jednej pracy Autorzy raportują większy, niż uzyskany w niniejszej pracy, wzrost

przewodnictwa cieplnego wynoszący 72% w temperaturze 306,15 K dla MEG+0,4% mas. MWCNTs–COOH (średnica 60–100 nm, długość 5–15 μm , stopień czystości $\geq 95\%$ mas.) (Singh i in., 2012). Autorzy nie podali informacji dotyczącej stabilności układu, a przewodnictwo cieplne MEG wynosiło $0,252 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Singh i in., 2012), tj. było o 2% wyższe niż otrzymane w niniejszej pracy.

W przypadku nanofluidów z MPG danych literaturowych jest znacząco mniej. Największe polepszenie przewodnictwa cieplnego wynoszące 39% w temperaturze 298,15 K otrzymano dla układu zawierającego 1,0% mas. ultra długich MWCNTs (średnica 60 nm, długość ok. 2 mm, stopień czystości b.d.) bez dodatku stabilizatora (Boncel i in., 2017a). Wzrost ten jest porównywalny do uzyskanego w niniejszej pracy, wynoszącego 38% w temperaturze 298,15 K dla układu MPG+1,00% mas. d-MWCNTs,.

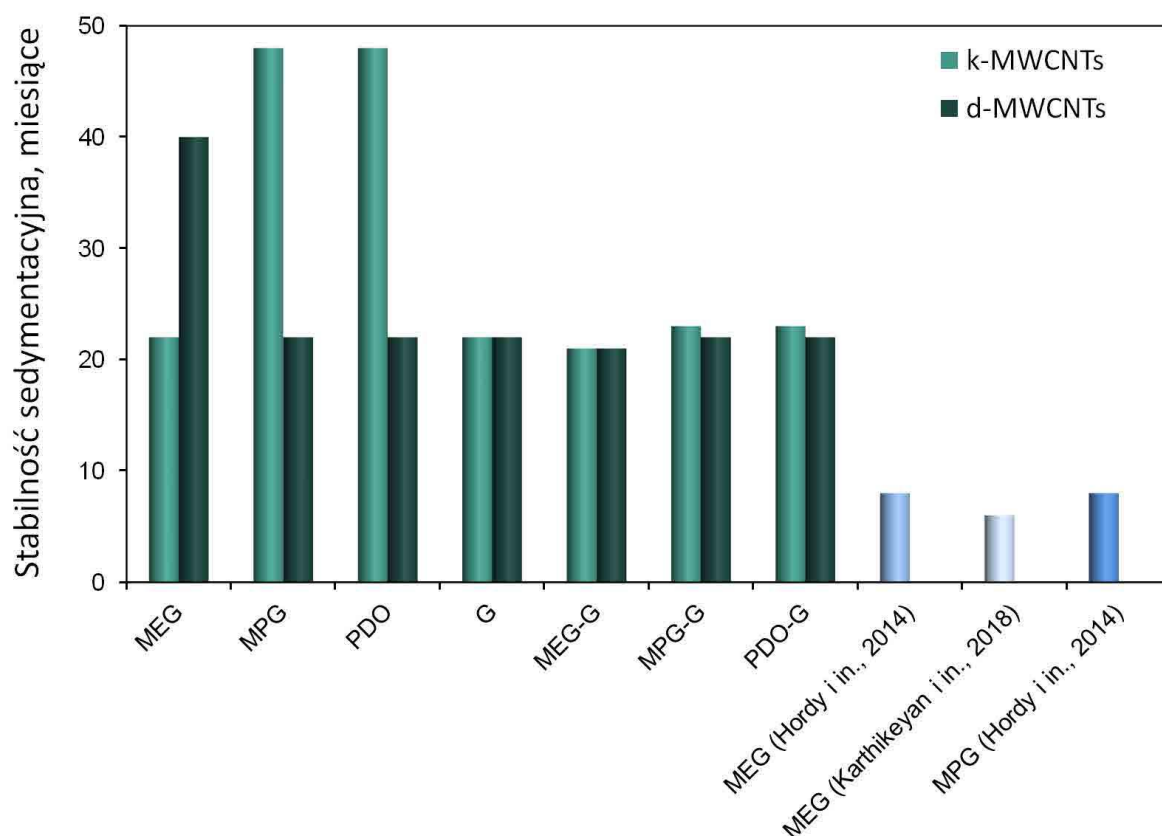
W literaturze przedmiotu nie znaleziono prac dotyczących przewodnictwa cieplnego nanofluidów na bazie PDO. Natomiast dla nanofluidów z G znaleziono jedną pracę sprawozdającą wzrost przewodnictwa cieplnego, wynoszący 16,0% w temperaturze 298,15 K, dla układu zawierającego 1,0% obj. (ok. 1,7% mas.) MWCNTs–OH (średnica 15 nm, długość 30 μm , stopień czystości b.d.) bez dodatku stabilizatora (Chen i in., 2008). Jest to lepszy wynik niż otrzymany w tej pracy dla G+1,00% mas. k-MWCNTs, który wyniósł 10%. Z kolei jest to gorszy wynik niż otrzymany w tej pracy dla G+2,00% mas. k-MWCNTs, który wyniósł 20%, oraz znacznie gorszy niż otrzymany dla G+1,00% mas. d-MWCNTs, który wyniósł 36% . Wszystkie wyniki odnoszą się do temperatury 298,15 K.

Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że otrzymane wzrosty przewodnictwa cieplnego w stosunku do cieczy bazowej są zdecydowanie wyższe niż przedstawione w literaturze przedmiotu dla tej samej cieczy bazowej i tej samej lub zbliżonej zawartości MWCNTs, w przypadku gdy nanorurki węglowe stanowią d-MWCNTs lub są porównywalne lub nieznacznie niższe dla układów zawierających k-MWCNTs.

Rodzaj analizy stabilności dostosowano do układu i metody stabilizacji i zastosowano metodę sedymentacyjną, poprzez wirowanie oraz pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego w czasie. Ponieważ w wyniku stabilizacji sterycznej, nie dochodzi do wzrostu potencjału warstw, do pomiaru stabilności układów wykorzystujących tę stabilizację nie stosuje się pomiaru potencjału zeta (Chakraborty i Panigrahi, 2020), metoda DLS została odrzucona, ponieważ w tej metodzie cząstki charakteryzowane są przez promień hydrodynamiczny, co w przypadku nanorurek węglowych zwiększa znacząco błąd pomiaru.

W zakresie stabilności sedymentacyjnej, która charakteryzowała się brakiem objawów destabilizacji układów, pojawieniem się supernatantu czy sedymentacji MWCNTs,

otrzymano stabilność wynoszącą od 21 do 48 miesięcy (na dzień 15.04.2024) w temperaturze 297 K bez dostępu światła słonecznego dla układów zawierających k-MWCNTs oraz stabilność wynoszącą od 21 do 40 miesięcy w temperaturze 297 K bez dostępu światła słonecznego dla układów zawierających d-MWCNTs. Szczegółowe dane zamieszczono w [Tablicy nr 13](#). Warto zauważyć, że podana długość dotyczy czasu, jaki nanofluidy były stabilne do momentu przygotowania opisu dysertacji, a na dzień jego tworzenia żaden z układów nie uległ destabilizacji. Różnice w długości analizy stabilności związane są z różnymi terminami przygotowania próbek. W ramach przeglądu literatury nie napotkano na zbliżone nawet wyniki stabilności sedymentacyjnej ocenianej wizualnie dla nanofluidów na bazie polioli. Najdłuższe stabilności wynosiły 8 miesięcy ([Hordy i in., 2014a](#)) i 6 miesięcy ([Karthikeyan i in., 2018](#)) w temperaturze określonej przez naukowców jako pokojowa. Zastawienie stabilności sedymentacyjnej z danymi literaturowymi zamieszczono na [Rysunku nr 51](#). Długoterminową stabilność potwierdzono również poprzez pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego po czasie ([Rysunki nr 36 i 37](#), [Tablice nr A33 i A34](#) w dodatku A). Otrzymane wyniki mieściły się w zakresie błędów pomiarów.



Rysunek nr 51 Stabilność sedymentacyjna nanofluidów w porównaniu do danych literaturowych

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano składy 56 nanofluidów, które skomponowano z siedmiu układów bazowych, dwóch typów wielościennych nanorurek węglowych i jednego stabilizatora. Do przygotowania nanofluidów zastosowano metodę dwuetapową, w której stosowano homogenizację ultradźwiękową dla osiągnięcia odpowiedniego stopnia zdyspergowania oraz dla wybranych układów dokonano przeniesienia skali otrzymywania do ułamkowo-technicznej. Opracowane i otrzymane nanofluidy przeanalizowano pod kątem parametrów fizykochemicznych w szczególności zwracając uwagę na wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów w stosunku do cieczy bazowych. Otrzymano 20–26% przyrost przewodnictwa cieplnego dla nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs oraz 31–38% przystost dla nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs. Na różnice we wzroście przewodnictwa cieplnego nanofluidów wpływ miała długość nanorurek węglowych i mechanizm przewodzenia ciepła. Przygotowane układy poddano analizie stabilności sedymentacyjnej w temperaturze 297 K, otrzymując nawet 48 miesięczną stabilność na dzień opisu dysertacji. Pośród analizowanych prac literaturowych dla układów wodnych lub glikolowych nie znaleziono doniesień o stabilności długoterminowej porównywalnej do otrzymanej w niniejszej pracy, niezależnie od rodzaju stabilizacji. Potwierdza to tym samym, że opracowane układy, rodzaj stabilizacji i proces przygotowania nanofluidów zawierających MWCNTs stanowi przełomowe odkrycie i zwiększa prawdopodobieństwo zastosowania nanofluidów jako nowych cieczy przenoszących ciepło. Pierwszy cel naukowy rozprawy doktorskiej został zrealizowany.

8.2. Ocena wpływu składu wybranych nanofluidów na gęstość, przewodnictwo cieplne, lepkość i izobaryczną pojemność cieplną, w porównaniu do konwencjonalnych płynów do wymiany ciepła.

Właściwości fizykochemiczne nanofluidów są ściśle związane z ich składem. Wpływ składu na właściwości fizykochemiczne nanofluidów przeanalizowano dla gęstości, lepkości przewodnictwa cieplnego i izobarycznej pojemności cieplnej. Wykorzystując zmierzone właściwości fizykochemiczne dokonano obliczeń liczby Prandtla, dyfuzyjności cieplnej oraz objętościowej izobarycznej pojemności cieplnej. Ocenę wpływu składu nanofluidów w temperaturze 293 K w porównaniu do konwencjonalnych płynów do wymiany ciepła przeprowadzono dla wytypowanych nanofluidów i cieczy bazowych. Pośród cieczy bazowych analizowano MEG, MPG, PDO, MPG-G i PDO-G, pośród nanofluidów analizowano MEG+0,50% mas. d-MWCNTs, MEG+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas.

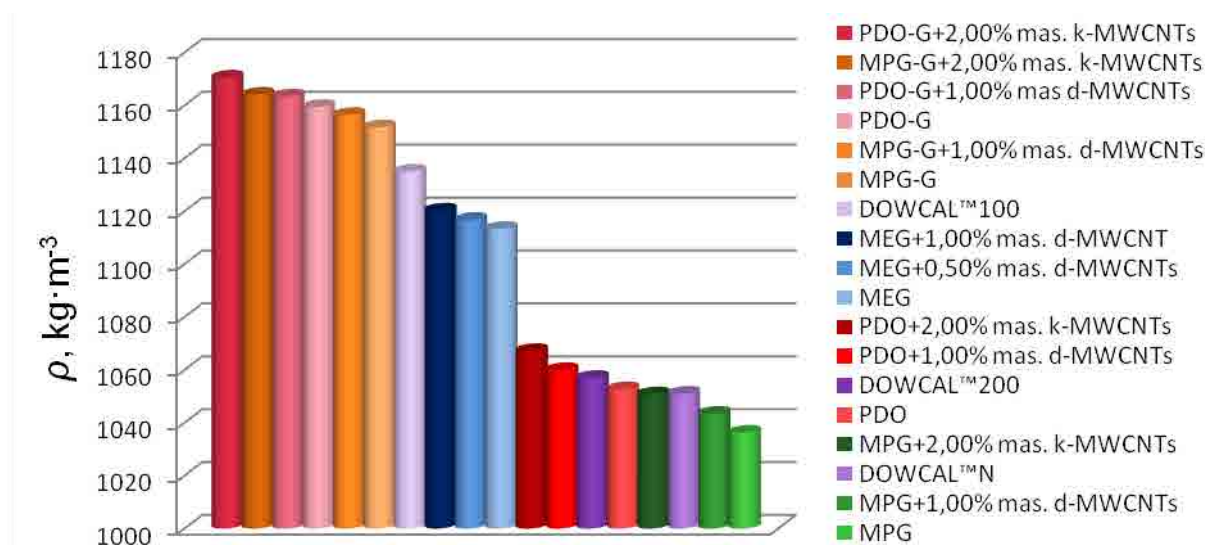
d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs, które porównano z komercyjnie dostępnymi preparatami DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N. Ponieważ MEG występuje często jako medium bazowe w nanofluidach, w niniejszej ocenie wykorzystano go do celów porównawczych, MPG i PDO stanowią natomiast nietoksyczną alternatywę dla MEG, a MPG-G i PDO-G charakteryzują się wysokim przewodnictwem cieplnym zbliżonym do MEG. Wytypowane nanofluidy zawierające 1,00% d-MWCNTs charakteryzowały się największym procentowym wzrostem przewodnictwa cieplnego spośród analizowanych układów, stąd potencjał wykorzystania ich jako cieczy przenoszących ciepło jest największy. Nanofluidy zawierające 2,00% mas. k-MWCNTs zostały wytypowane, w celu oceny wpływu długości MWCNTs na właściwości termiczne nanofluidów. Wytypowane konwencjonalne płyny do wymiany ciepła DOWCAL™100 na bazie MEG (91% mas.) i DOWCAL™200 na bazie MPG (92% mas.) posiadają dodatki inhibitorów korozji i dodatki funkcyjne umożliwiające zastosowanie w szerokim zakresie aplikacji przemysłowych, budowlanych i infrastrukturalnych, w tym instalacji grzewczych. DOWCAL™200 charakteryzuje niska toksyczność, która sprawia, że może być stosowany w instalacjach mających kontakt z wodą pitną. DOWCAL™N stanowi płyn przenoszący ciepło na bazie MPG (96% mas.) z dodatkiem inhibitorów korozji i dodatków funkcyjnych do stosowania w przemysłowych spożywczych i farmaceutycznym, a jego niska toksyczność powoduje, że może być stosowany wszędzie tam, gdzie jest to warunek konieczny.

a) Gęstość

Gęstość nanofluidów rośnie ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych niezależnie od rodzaju cieczy bazowej zarówno dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs jak i d-MWCNTs. Szczegółowe wyniki gęstości nanofluidów w funkcji zawartości MWCNTs oraz w funkcji temperatury zamieszczono w [Tablicach A3–A16](#) w dodatku A.

Gęstością w zakresie $1035\text{--}1060\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ w temperaturze 293,15 K, odpowiadającą gęstości MPG, PDO, charakteryzowały się nanofluidy MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs ([Brzóška i in., 2021](#)), PDO+1,00% mas. d-MWCNTs i PDO+2,00% mas. k-MWCNTs ([Brzóška i in., 2021](#)) oraz produkty DOWCAL™N ([DOWCAL™ Fluids, 2023](#)) i DOWCAL™200 ([DOWCAL™ Fluids, 2023](#)). Wartością gęstości w zakresie $1110\text{--}1135\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ w temperaturze 293,15 K, odpowiadającą gęstości MEG, charakteryzowały się nanofluidy MEG+0,50% mas. d-MWCNTs ([Brzóška i in., 2020](#)) i MEG+1,00% mas. d-MWCNTs ([Brzóška i in., 2020](#)) oraz produkt DOWCAL™100

(DOWCAL™ Fluids, 2023). Najwyższe wartości gęstości w zakresie 1150–1175 kg·m⁻³ w temperaturze 293,15 K, odpowiadające gęstości MPG-G i PDO-G, otrzymano dla nanofluidów MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs i PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs. Wartość gęstości nanofluidów zależy głównie od gęstości cieczy bazowej, a dodatek MWCNTs powoduje jej wzrost do 1,5% dla nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs oraz do 0,7% dla nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs. Gęstość nanofluidów na bazie MEG mieści się w zakresie gęstości odpowiadającym DOWCAL™100, który również bazuje na MEG. Gęstości nanofluidów na bazie MPG i PDO mieszczą się w zakresie gęstości odpowiadającym DOWCAL™N i DOWCAL™200, które bazują na MPG. Gęstości nanofluidów na bazie MPG-G i PDO-G są najwyższe z uwagi na wyższą gęstość cieczy bazowych. Porównanie wartości gęstości w temperaturze 293,15 K wybranych nanofluidów z preparatami DOWCAL™100, DOWCAL™200 i DOWCAL™N zamieszczono na [Rysunku nr 52](#) i w [Tablicy nr A35](#) w dodatku A.



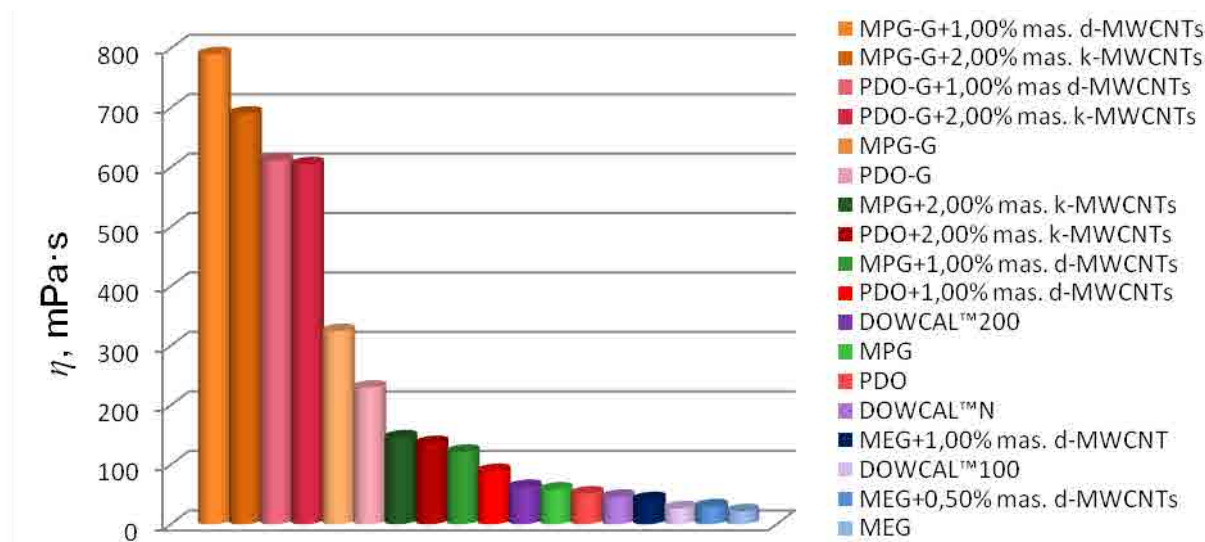
Rysunek nr 52 Gęstość cieczy bazowych MEG ([Brzóska i in., 2020](#)), MPG ([Brzóska i in., 2021](#)), PDO ([Brzóska i in., 2021](#)), MPG-G, PDO-G, nanofluidów MEG+0,50% mas. d-MWCNTs ([Brzóska i in., 2020](#)), MEG+1,00% mas. d-MWCNTs ([Brzóska i in., 2020](#)), MPG+2,00% mas. k-MWCNTs ([Brzóska i in., 2021](#)), MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs ([Brzóska i in., 2021](#)), PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs i komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło o nazwie DOWCAL™100 ([DOWCAL™ Fluids, 2023](#)), DOWCAL™200 ([DOWCAL™ Fluids, 2023](#)), DOWCAL™N ([DOWCAL™ Fluids, 2023](#)) w temperaturze 293,15 K

b) Lepkość dynamiczna

Lepkość dynamiczna nanofluidów rośnie ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych niezależnie od rodzaju cieczy bazowej zarówno dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs jak i d-MWCNTs. Szczegółowe wyniki lepkości dynamicznej nanofluidów w funkcji zawartości MWCNTs oraz w funkcji temperatury zamieszczono w [Tabelicach A28–A31](#) w dodatku A.

Lepkość dynamiczna w zakresie 20–45 mPa·s w temperaturze 293,15 K, odpowiadającą lepkości MEG ([Brzóska i in., 2020](#)), charakteryzowały się nanofluidy MEG+0,50% mas. d-MWCNTs ([Brzóska i in., 2020](#)), MEG+1,00% mas. d-MWCNTs ([Brzóska i in., 2020](#)) oraz produkt DOWCAL™100 ([DOWCAL™ Fluids, 2023](#)). Wartością lepkości w zakresie 45–150 mPa·s w temperaturze 293,15 K, odpowiadającą lepkości MPG ([Brzóska i in., 2021](#)) i PDO ([Brzóska i in., 2021](#)), charakteryzowały się nanofluidy PDO+1,00% mas. d-MWCNTs i MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs ([Brzóska i in., 2021](#)) i MPG+2,00% mas. k-MWCNTs ([Brzóska i in., 2021](#)) oraz produkty DOWCAL™N ([DOWCAL™ Fluids, 2023](#)) i DOWCAL™200 ([DOWCAL™ Fluids, 2023](#)). Najwyższe wartości lepkości w zakresie 225–800 mPa·s w temperaturze 293,15 K, odpowiadające gęstości MPG-G i PDO-G, otrzymano dla nanofluidów PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs i MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs.

Wartość lepkości dynamicznej nanofluidów zależy od lepkości cieczy bazowej, a dodatek MWCNTs powoduje jej znaczny wzrost. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie MEG mieści się w zakresie lepkości odpowiadającym DOWCAL™100, który również bazuje na MEG. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie MPG i PDO mieści się w zakresie lepkości odpowiadającym DOWCAL™N i DOWCAL™200, które bazują na MPG. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie MPG-G i PDO-G jest najwyższa z uwagi na wyższą lepkość cieczy bazowych. Porównanie wartości lepkości dynamicznej w temperaturze 293,15 K wybranych nanofluidów z preparatami DOWCAL™100, DOWCAL™200 i DOWCAL™N zamieszczono na [Rysunku nr 53](#) i w [Tablicy nr A35](#) w dodatku A.



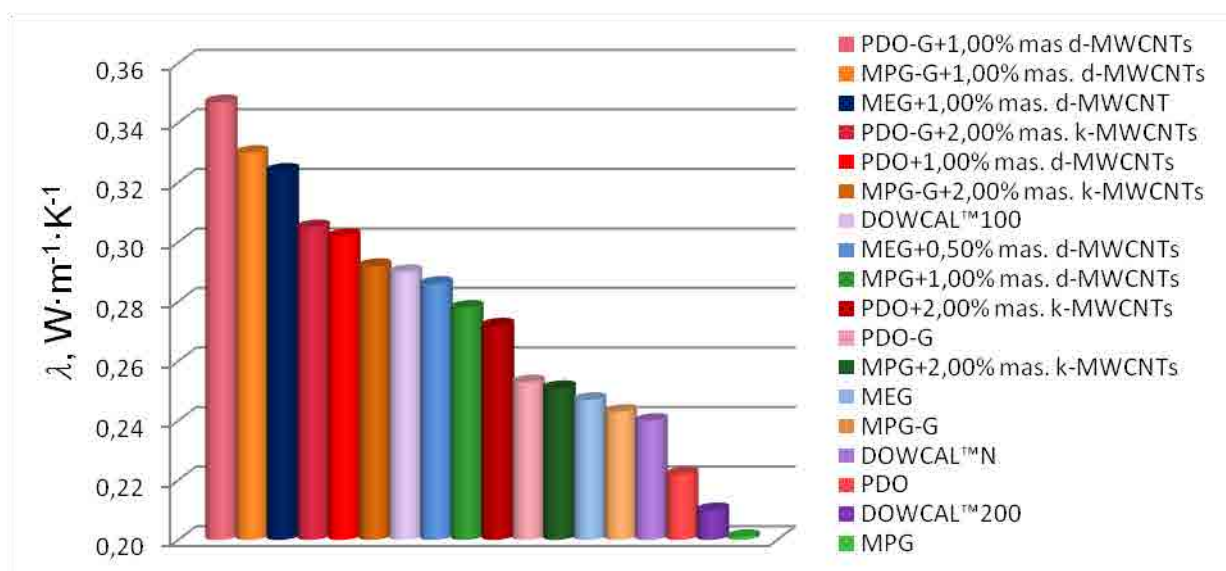
Rysunek nr 53 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych MEG (Brzóška i in., 2020), MPG (Brzóška i in., 2021), PDO (Brzóška i in., 2021), MPG-G, PDO-G, nanofluidów MEG+0,50% mas. d-MWCNTs (Brzóška i in., 2020), MEG+1,00% mas. d-MWCNTs (Brzóška i in., 2020), MPG+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs i komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło o nazwie DOWCAL™100 (DOWCAL™ Fluids, 2023), DOWCAL™200 (DOWCAL™ Fluids, 2023), DOWCAL™N (DOWCAL™ Fluids, 2023) w temperaturze 293,15 K

c) Przewodnictwo cieplne

Przewodnictwo cieplne nanofluidów rośnie ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych niezależnie od rodzaju cieczy bazowej zarówno dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs jak i d-MWCNTs. Szczegółowe wyniki w funkcji zawartości MWCNTs w Tablicach A18–A19 w dodatku A. Ponieważ wykazano, że przewodnictwo cieplne nanofluidów jest niezależne od temperatury w zakresie 298,15–343,15 K (Tablica nr A19), w dalszych częściach pracy za wartość przewodnictwa cieplnego w temperaturze 293,15 K przyjęto wartość zmierzoną w temperaturze 298,15 K.

Przewodnictwem cieplnym w zakresie 0,200–0,255 W·m⁻¹·K⁻¹ w temperaturze 293,15 K, odpowiadającym przewodnictwu cieplnemu cieczy bazowych MPG (Brzóška i in., 2021), PDO (Brzóška i in., 2021), MPG-G, MEG (Brzóška i in., 2020) i PDO-G charakteryzował się nanofluid MPG+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021) oraz produkty DOWCAL™200 (DOWCAL™ Fluids, 2023) i DOWCAL™N (DOWCAL™ Fluids, 2023). Wartością przewodnictwa cieplnego w zakresie 0,255–0,305 W·m⁻¹·K⁻¹ w temperaturze 293,15 K charakteryzowały się nanofluidy PDO+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, MEG+0,50% mas. d-MWCNTs

(Brzóška i in., 2020), MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz DOWCAL™100 (DOWCAL™ Fluids, 2023). Przewodnictwem cieplnym, wynoszącym powyżej $0,305 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze 293,15 K, charakteryzowały się MEG+1,00% mas. d-MWCNTs (Brzóška i in., 2020), MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs. Przewodnictwo cieplne nanofluidów tylko częściowo zależy od przewodnictwa cieplnego cieczy bazowej, dodatek MWCNTs powoduje wzrost przewodnictwa, który trudno opisać prostą zależnością (Nieto de Castro i in., 2017). Powodem jest zależność przewodnictwa cieplnego od wielu czynników takich jak stopień zdyspersgowania MWCNTs czy rodzaj stabilizacji. Przewodnictwo cieplne nanofluidów jest znacząco wyższe niż przewodnictwo cieplne cieczy bazowych i preparatów DOWCAL™100, DOWCAL™200 i DOWCAL™N. Porównanie przewodnictwa cieplnego wybranych nanofluidów z preparatami DOWCAL™100, DOWCAL™200 i DOWCAL™N zamieszczono na Rysunku nr 54 i w Tabelicy nr A35 w dodatku A.



Rysunek nr 54 Przewodnictwo cieplne cieczy bazowych MEG (Brzóška i in., 2020), MPG (Brzóška i in., 2021), PDO (Brzóška i in., 2021), MPG-G, PDO-G, nanofluidów MEG+0,50% mas. d-MWCNTs (Brzóška i in., 2020), MEG+1,00% mas. d-MWCNTs (Brzóška i in., 2020), MPG+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs i komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło o nazwie DOWCAL™100 (DOWCAL™ Fluids, 2023), DOWCAL™200 (DOWCAL™ Fluids, 2023), DOWCAL™N (DOWCAL™ Fluids, 2023) w temperaturze 293,15 K

d) Liczba Prandtla

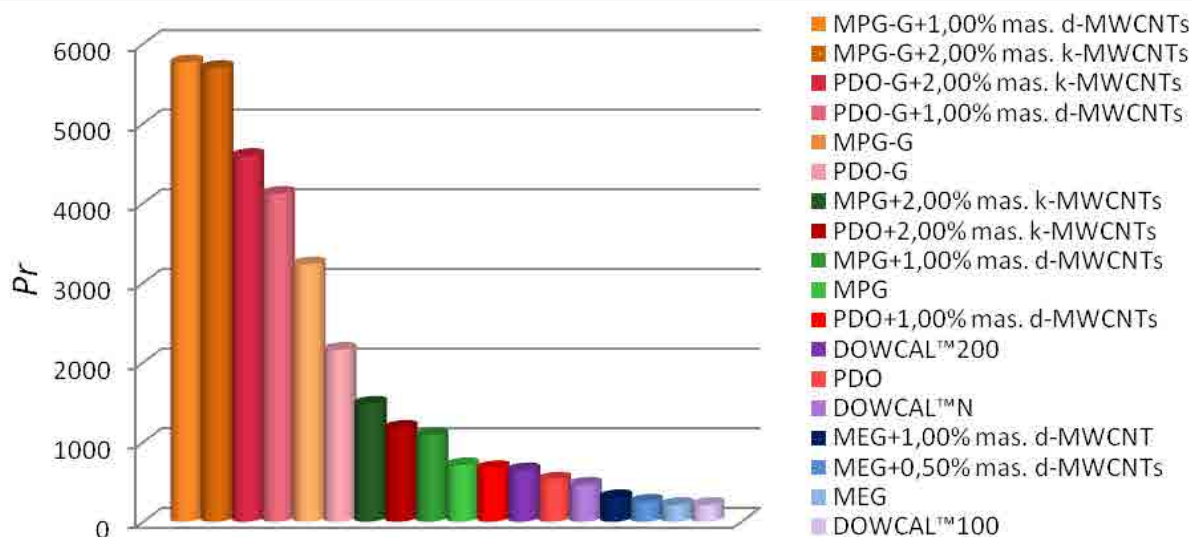
Liczba Prandtla (Pr) jest jedną z liczb kryterialnych (pozwalających na porównywanie wybranych cech różnych układów fizycznych) związanych z przepływem płynu i przenoszeniem ciepła. Liczba Prandtla jest wielkością bezwymiarową pozwalającą oszacować stosunek lepkości płynu do jego przewodnictwa cieplnego. Znajomość Pr medium przenoszącego ciepło pozwala na projektowanie wydajniejszych systemów zarządzających absorpcją i rozpraszaniem energii cieplnej. Liczba Prandtla jest wprost proporcjonalna do iloczynu właściwej izobarycznej pojemności cieplnej płynu i jego lepkości dynamicznej oraz odwrotnie proporcjonalna do przewodnictwa cieplnego, co opisuje (równanie 16):

$$Pr = \frac{c_p \cdot \eta}{\lambda}. \quad (16)$$

Wysoka wartość Pr oznacza, że przepływ ciepła w medium odbywa się przede wszystkim za pośrednictwem konwekcji. Niska wartość tej liczby oznacza natomiast, że przepływ ciepła odpowiedzialne jest przewodzenie na poziomie molekularnym.

Liczba Prandtla została obliczona w temperaturze 293,15 K dla wytypowanych układów, korzystając z właściwości fizykochemicznych uzyskanych w niniejszej pracy, a dla komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N, korzystając z danych literaturowych (DOWCAL™ Fluids, 2023).

Najniższe wartości Pr w zakresie 210–300, porównywalne z wartościami dla DOWCAL™100, otrzymano dla MEG i nanofluidów na bazie MEG, wartości w zakresie 300–1500 otrzymano dla DOWCAL™N (Brzóška i in., 2021), PDO (Brzóška i in., 2021), DOWCAL™200 (Brzóška i in., 2021), PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG (Brzóška i in., 2021), MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), MPG+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021). Wartości Pr w zakresie 2000–4500 otrzymano dla układów PDO-G, MPG-G i PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs. Najwyższe wartości Pr w zakresie 4500–5800 otrzymano dla PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs i MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs. Tak wysokie wartości Pr są charakterystyczne olejów mineralnych, a przepływ ciepła w tych układach odbywa się poprzez konwekcję (Brzóška i in., 2021). Otrzymane wyniki zamieszczono na Rysunku nr 55, a szczegółowe dane w Tablicy nr A36 w dodatku A.



Rysunek nr 55 Wartości liczby Prandtla (Pr) cieczy bazowych MEG, MPG (Brzóška i in., 2021), PDO (Brzóška i in., 2021), MPG-G, PDO-G, nanofluidów MEG+0,50% mas. d-MWCNTs, MEG+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs (Brzóška i in., 2021), PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs i komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło o nazwie DOWCAL™100, DOWCAL™200 (Brzóška i in., 2021), DOWCAL™N (Brzóška i in., 2021) w temperaturze 293,15 K

e) Dyfuzyjność cieplna

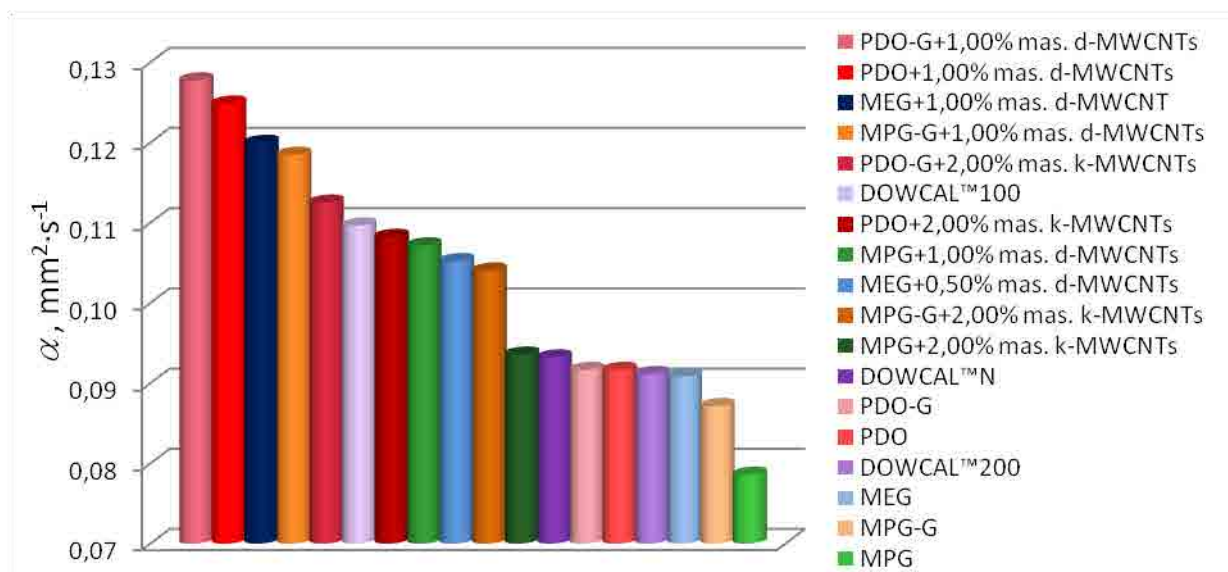
Dyfuzyjność cieplna (α) to wielkość pozwalająca na ocenę szybkości transportu energii cieplej w danym medium w wyniku zmian temperatury (Salazar, 2003). Im wyższa wartość dyfuzyjności cieplnej tym szybciej ciepło rozchodzi się w danym medium. Pomiaru tej wielkości można dokonać bezpośrednio poprzez badanie odpowiedzi termicznej medium na skokową zmianę temperatury otoczenia lub pośrednio poprzez pomiar innych wielkości fizycznych (Stryczniewicz, 2015). Dyfuzyjność cieplną, wyznacza się pośrednio z przewodnictwa cieplnego, gęstości i właściwej izobarycznej pojemności cieplnej. Znając te wielkości można wyznaczyć wartość dyfuzyjności cieplnej zgodnie z (równaniem 17):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (17)$$

Znajomość wartości dyfuzyjności cieplnej pozwala na przewidywanie zachowania materiału w procesie grzania lub chłodzenia oraz dokonywania symulacji przestrzennych zmian temperatury w medium grzewczo-chłodzącym.

Dyfuzyjność cieplna została obliczona w temperaturze 293,15 K dla wytypowanych układów, korzystając z właściwości fizykochemicznych uzyskanych w niniejszej pracy, a dla komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N, została wyznaczona korzystając z danych literaturowych (DOWCAL™ Fluids, 2023).

Najmniejszą α , w zakresie 0,07–0,10 mm²·s⁻¹, charakteryzują się MPG, MPG-G, MEG, PDO, PDO-G, DOWCAL™200 i DOWCAL™N oraz MPG + 2,00% mas. k-MWCNTs. Dyfuzyjność cieplna w zakresie 0,10–0,12 mm²·s⁻¹ charakteryzuje MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MEG+0,50% mas. d-MWCNTs, MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs, DOWCAL™100, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, MEG+1,00% mas. d-MWCNTs. Największą α , w zakresie 0,12–0,13 mm²·s⁻¹, charakteryzują się PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs (Rysunek nr 56). Wartości liczbowe zestawiono w Tabelicy nr A37 w dodatku A.



Rysunek nr 56 Wartości współczynnika dyfuzyjności cieplnej (α) cieczy bazowych MEG, MPG, PDO, MPG-G, PDO-G, nanofluidów MEG+0,50% mas. d-MWCNTs, MEG+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs i komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło o nazwie DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N w temperaturze 293,15 K

W nanofluidach PDO-G+1,00% mas.d-MWCNTs, PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MEG+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs i PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, które posiadają najwyższą dyfuzyjność cieplną, przepływ ciepła będzie

zachodził szybciej niż w komercyjnie dostępnych preparatach DOWCAL™N, DOWCAL™200 i DOWCAL™100.

f) Objętościowa izobaryczna pojemność cieplna

Objętościowa izobaryczna pojemność cieplna ($\frac{C_p \text{ mol}}{V_{\text{mol}}}$) opisuje zdolność medium o danej objętości do magazynowania energii w warunkach izobarycznych podczas zmiany temperatury bez przejścia fazowego (Zhou i in., 2010). Jedną z kluczowych właściwości dla cieczy przenoszących ciepło jest gęstość magazynowania energii, którą określić można za właśnie za pomocą objętościowej izobarycznej pojemności cieplnej (Zorębski i in., 2018). Medium o wyższej objętościowej izobarycznej pojemności cieplnej ma lepszą zdolność do magazynowania energii cieplnej (Zorębski i in., 2018).

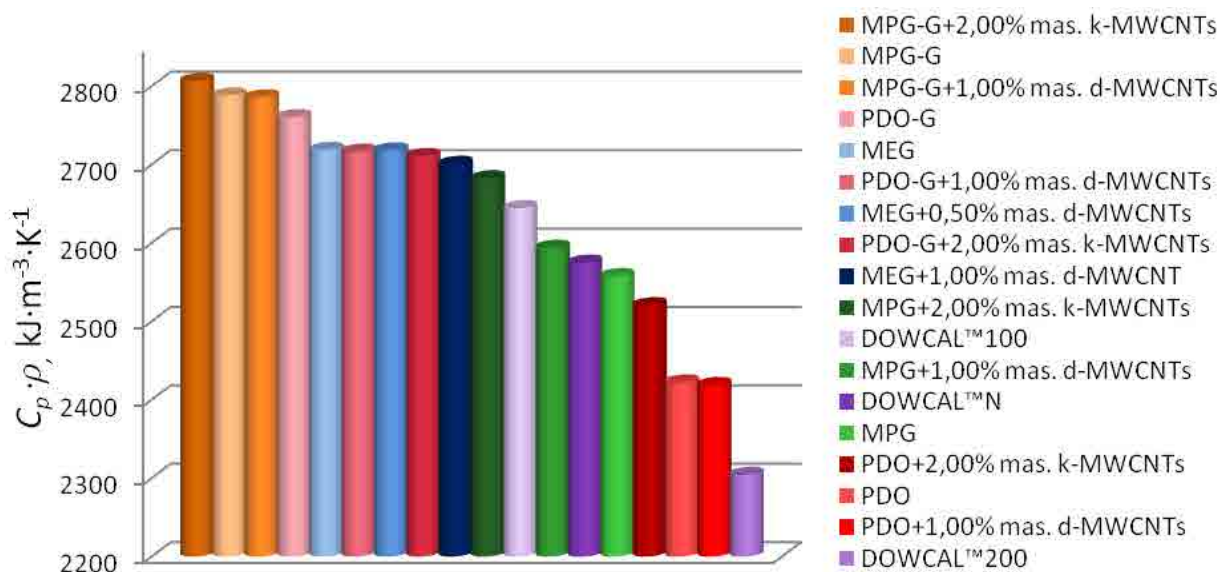
Wartość stosunku molowej izobarycznej pojemności cieplnej i objętości molowej $\frac{C_p \text{ mol}}{V_{\text{mol}}}$ jest równa iloczynowi właściwej izobarycznej pojemności cieplnej i gęstości zgodnie z (równaniem 18):

$$\frac{C_p \text{ mol}}{V_{\text{mol}}} = C_p \cdot \rho. \quad (18)$$

Analogicznie jak w przypadku Pr oraz α obliczenia przeprowadzono dla wytypowanych układów, korzystając z właściwości fizykochemicznych uzyskanych w niniejszej pracy w temperaturze 293,15 K, a dla komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N, została wyznaczona korzystając z danych literaturowych (DOWCAL™ Fluids, 2023) dla tej samej temperatury 293,15 K.

Najniższą wartością $C_p \cdot \rho$, wynoszącą 2304 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, charakteryzuje się DOWCAL™200, wartości w zakresie 2400–2650 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ otrzymano dla PDO, MPG, DOWCAL™100 i DOWCAL™N oraz PDO (+1,00% mas. d-MWCNTs; +2,00% mas. k-MWCNTs) i MPG+1,00% mas. d-MWCNTs. Najwyższe wartości $C_p \cdot \rho$, w zakresie 2650–2810 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, charakteryzują MEG, MPG-G i PDO-G oraz MPG+2,00% mas. k-MWCNTs, MEG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MEG+0,50% mas. d-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs. Układy charakteryzujące się najwyższą wartością $C_p \cdot \rho$ mają lepszą zdolność do magazynowania energii cieplnej niż komercyjne płyny DOWCAL™N, DOWCAL™200 i DOWCAL™100 (Rysunek nr 57),

a w konsekwencji użyć można mniejszej objętości cieczy przenoszącej ciepło. Wartości liczbowe $C_p \cdot \rho$ zestawiono w [Tablicy nr A38](#) w dodatku A.



Rysunek nr 57 Wartości objętościowej izobarycznej pojemności cieplnej ($C_p \cdot \rho$) cieczy bazowych MPG, PDO, MPG-G, PDO-G, nanofluidów MEG+0,50% mas. d-MWCNTs, MEG+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO+1,00% mas. d-MWCNTs, MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs, PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs i komercyjnie dostępnych płynów przenoszących ciepło o nazwie DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N w temperaturze 293,15 K

Podsumowując, przy rozważaniu potencjalnych zastosowań na największą uwagę zasługują układy zawierające 2,00% mas. k-MWCNTs oraz 1,00% mas. d-MWCNTs, w których ciecz bazową stanowiła mieszanina równomolowa MPG-G lub PDO-G. Liczba Pr nanofluidu MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs była wyższa o ponad 2500%, 780% i 1100% odpowiednio względem Pr DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N. Podobną różnicą charakteryzował się MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, którego Pr była wyższa o ponad 2600%, 790% i 1100% odpowiednio względem DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N. Dla nanofluidu PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs Pr była wyższa o ponad 2000%, 600% i 880% odpowiednio względem DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N, a Pr nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs była wyższa o ponad 1800%, 530% i 780% odpowiednio względem DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N.

Dyfuzyjność cieplna nanofluidu MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs była niższa o 5,0% względem DOWCAL™100, ale wyższa o 14% i 12% odpowiednio względem DOWCAL™200, DOWCAL™. Jednocześnie α nanofluidu MPG-G+1,00% mas.

k-MWCNTs była wyższa o 8,0%, 30% i 27% odpowiednio względem DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™. Otrzymano wzrost α o 3,0%, 23% i 21% dla nanofluidu PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs i o 16%, 40% i 37% dla nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs odpowiednio względem DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N.

Objętościowa izobaryczna pojemność cieplna nanofluidu MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs była wyższa o 6,0%, 22% i 9,0%, a dla nanofluidu MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs otrzymano porównywalny wzrost wynoszący 5,0%, 21% i 8,0% odpowiednio względem DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N. Dla nanofluidu PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs i PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs otrzymano porównywalny wzrost objętościowej izobarycznej pojemności cieplnej wynoszący 3,0%, 18% i 5,0% odpowiednio względem DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N.

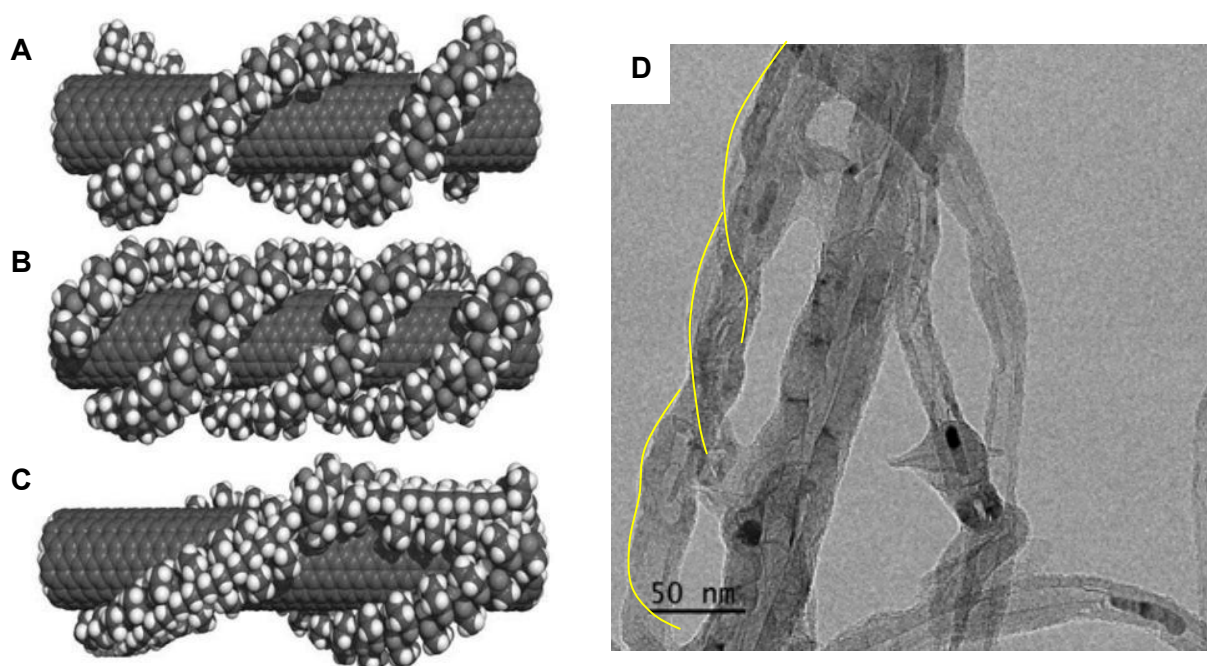
Otrzymane wartości pozwalają wnioskować, że nanofluidy MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs, MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs i PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs w stosunku do preparatów komercyjnych DOWCAL™100, DOWCAL™200, DOWCAL™N charakteryzują się większą zdolnością do magazynowania energii cieplnej, pozwalają na szybszy 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. Drugi cel rozprawy doktorskiej został zrealizowany.

8.3. Wyjaśnienie mechanizmu stabilizacji nanododatku w analizowanych nanofluidach oraz mechanizmu przenoszenia ciepła

Stabilność nanofluidów jest kluczowa dla osiągnięcia pełni właściwości i realnego zastosowania jako cieczy przenoszących ciepło. W niniejszej pracy do poprawy stopnia zdyspergowania i stabilności długoterminowej zastosowano polimer PVP40. Stabilizacja MWCNTs za pomocą polimeru PVP40 zakłada mechanizm stabilizacji sterycznej, którą zalicza się do funkcjonalizacji niekowalencyjnej. Funkcjonalizacja niekowalencyjna opiera się na słabych oddziaływaniach, takich jak oddziaływania elektrostatyczne, wiązania wodorowe czy oddziaływania π - π . Utworzenie warstwy PVP40 na powierzchni MWCNTs uniemożliwia im zbliżanie się do siebie, tworzenie agregatów i w konsekwencji destabilizację układu. Ten rodzaj stabilizacji posiada istotną zaletę nad funkcjonalizacją kowalencyjną, ponieważ nie powoduje powstawania defektów w postaci zmiany hybrydyzacji atomów węgla na powierzchni MWCNTs (Yadav i in., 2022). PVP40 w nanofluidach tworzy warstwę na powierzchni MWCNTs, co zostało udowodnione na mikrografiach TEM (Rysunki nr 40

i 41). Grubość warstwy PVP40 na powierzchni MWCNTs oszacowano na 5–20 nm. Na mikrografiach TEM zaobserwowano obecność PVP40 na powierzchni MWCNTs odmytych z układu i w obszarach pomiędzy MWCNTs, co potwierdza wpływ stabilizatora na stopień zdyspergowania i stabilność badanych nanofluidów. Pokrywanie nanorurek węglowych polimerem manifestujące się w mikrografiach TEM zaobserwowały także inne grupy badawcze (Zhang i in., 2006; Hu i in., 2008; Zhang i in., 2008; Malikov i in., 2014).

Owijanie się MWCNTs polimerem (ang. *wrapping*) zmienia właściwości powierzchni MWCNTs i zapewnia stabilizację steryczną, uniemożliwiając ich agregację i destabilizację układu. Ważne jest również dobranie polimeru o odpowiedniej masie cząsteczkowej, ponieważ polimer o zbyt małej masie może niedostatecznie owijać MWCNTs, nie zabezpieczając tym samym przed ich agregacją. Polimer o zbyt dużej masie cząsteczkowej, może dla odmiany powodować wzrost lepkości układu lub sedymentację MWCNTs, z uwagi na znaczny wzrost masy stabilizowanych MWCNTs. Na Rysunku nr 58 zamieszczono możliwe przykłady owijania się nanorurki węglowej przez PVP (O'Connell i in., 2001). Owijanie się nanorurek węglowych polimerem PVP prezentowało kilka grup badawczych (Didenko i in., 2005; Li i in., 2005; Ntim i in., 2011).

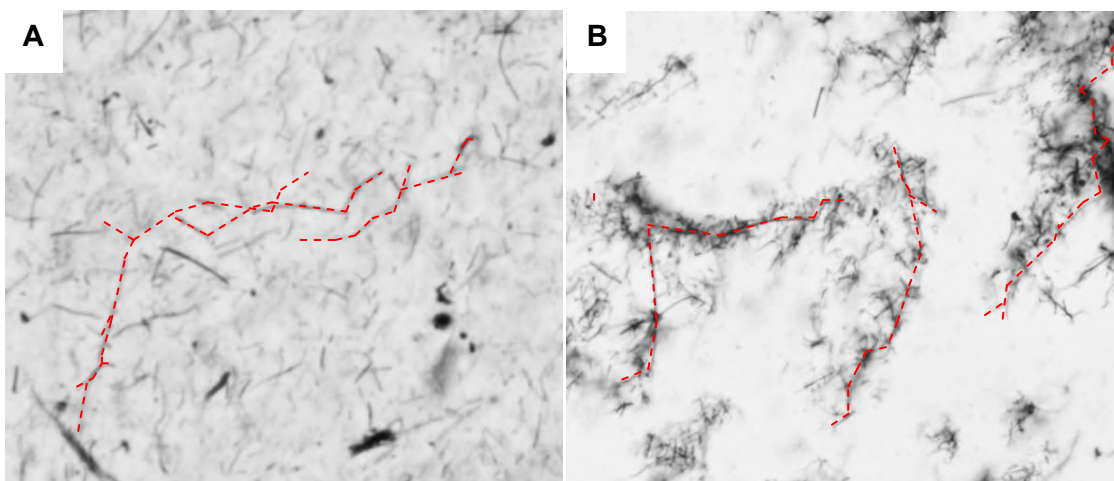


Rysunek nr 58 Niektóre możliwe układy owijania PVP na nanorurce węglowej, A–podwójna helisa, B–potrójna helisa, C–wiele równoległych pasm owijających się wokół nanorurki węglowej pochodzących z tego samego polimeru (Reprinted from Chemical Physics Letters, Vol 342, (O'Connell i in., 2001), Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping, Pages No. 265-271, Copyright 2001, with permission from Elsevier – Dodatek B), D–mikrografia TEM z helikalnie owiniętym PVP40 na d-MWCNTs (zaznaczono na żółto)

Zastosowanie PVP jako stabilizatora MWCNTs w nanofluidach na bazie polioli nie było szeroko analizowane. W trakcie przeglądu literaturowego napotkano prace jedynie kilku grup badawczych, które stosowały PVP jako stabilizator MWCNTs w układach polioli lub mieszaniny polioli z wodą, współautorką 2 prac jest autorka niniejszej pracy doktorskiej (Leong i in., 2016; Abdullah i in., 2016, 2018, 2019; Rudyak i Tretiakov, 2019; Bai i in., 2020; [Brzóska i in., 2020, 2021](#); Wang i in., 2023; Rudyak i in., 2023). Jedynie w pracach Abdullah i in. podano średnią masę cząsteczkową PVP wynoszącą 1 000 Da (Abdullah i in., 2018) i 10 000 Da (Abdullah i in., 2016).

Występowanie oddziaływań pomiędzy składnikami układu w szczególności MWCNTs i PVP40 potwierdzono również na widmach Ramana ([Rysunek nr 45](#)). Świadczą o tym m.in. zwiększenie intensywności pasm D i 2D oraz dodatkowo niezmiennie pasmo D', w połączeniu ze wzrostem intensywności pasma G ([Dresselhaus i in., 2002](#)).

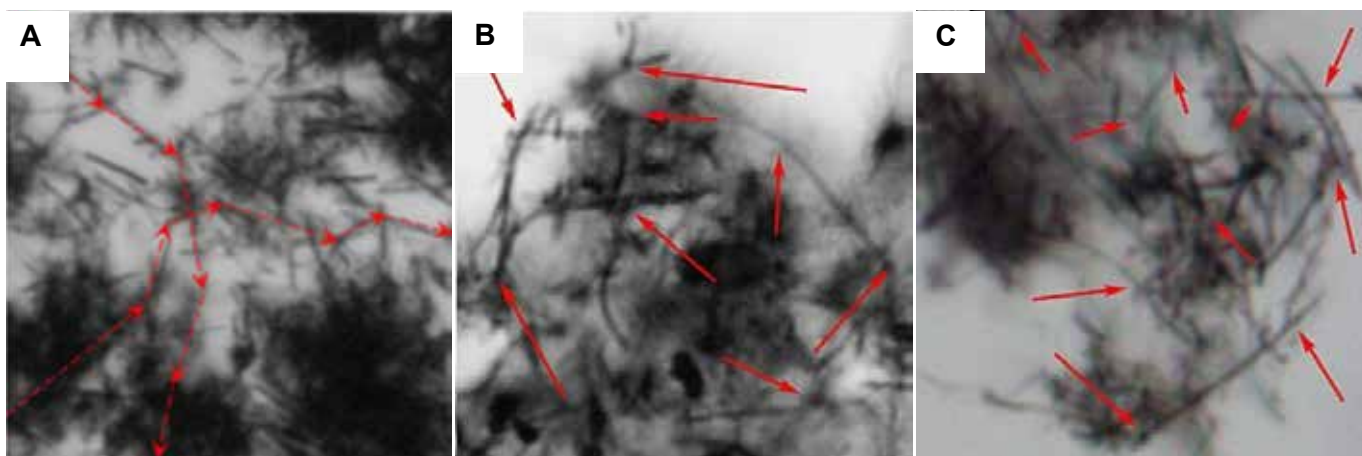
W wyniku stabilizacji sterycznej z użyciem PVP40 otrzymano układy stabilne długoterminowo ponad 4 lata. W literaturze przedmiotu nie spotkano informacji o stabilności o porównywalnej długości. Przygotowanie długoterminowo stabilnych dyspersji MWCNTs w cieczach bazowych jest warunkiem koniecznym dla ich trwałości i wydajności ([Das, 2017](#)) oraz prac nad mechanizmem przewodzenia ciepła. Wyjątkowo wysokie wzrosty przewodnictwa cieplnego nanofluidów nie dają się opisać uniwersalnymi modelami ([Nieto de Castro i in., 2017](#)). W obszarze przewodzenia ciepła wyróżnia się kilka rodzajów mechanizmów, do których zaliczyć można ruchy Browna, powstawanie nanowarstw na granicy cieczy bazowej i powierzchni nanocząstek, grupowanie nanocząstek, czy charakter transportu ciepła przez nanocząstki ([Das, 2017](#); [Nieto de Castro i in., 2017](#)). Jednakże przewodzenie ciepła przez nanorurki węglowe jest znacząco bardziej złożone niż przez nanocząstki kuliste ([Murshed i Nieto de Castro, 2014](#)). Istotną rolę ograła również stabilizator, który w przypadku PVP pokrywa powierzchnię MWCNTs. W niniejszej pracy zaproponowano dodatkowy mechanizm poprawy przewodnictwa cieplnego dzięki termo-przewodzącej sieci przestrzennej utworzonej przez nanorurki węglowe dla d-MWCNTs. W badanych nanofluidach nanorurki d-MWCNTs utworzyły mostki mechaniczno-termiczne (ang. *mechanical and thermal bridges*), które tworzą ścieżki przenoszenia ciepła przez układ lepsze niż ciecz bazowa ([Askari i in., 2019](#)). Mikrografie optyczne przedstawiające sieci przestrzenne utworzone przez d-MWCNTs z zaznaczonymi mostkami mechaniczno-termicznymi zamieszczono na [Rysunku nr 59](#).



Rysunek nr 59 Powiększony obszar sieci przestrzennej utworzonej przez d-MWCNTs z zaznaczonymi mostkami mechaniczno-termicznymi w nanofluidach (A) MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs, (B) PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs

W niniejszej pracy wykazano, że w przypadku d-MWCNTs mostki termiczne tworzone są przez kilka prostych i zakrzywionych nanorurek węglowych, które łączą się ze sobą na zasadzie zamka błyskawicznego (ang. *zipping*, *unzipping*). Występowanie mostków cieplnych nie zostało zaobserwowane w przypadku k-MWCNTs (Rysunek nr 38), które z uwagi na mniejszą długość nie tworzą trójwymiarowej sieci mostków termicznych lub struktury takie tworzą się na znacznie krótszych odcinkach. Utworzenie mostków cieplnych wyjaśnia przyczynę, dla której pomimo większego udziału procentowego k-MWCNTs w nanofluidach, wynoszącego 2,00% mas. k-MWCNTs, przewodnictwo cieplne jest niższe niż w nanofluidach zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs, niezależnie od rodzaju cieczy bazowej. Podobne struktury przestrzenne w postaci mostków termicznych zaobserwowano w nanofluidach na bazie cieczy jonowych:

- i*) bis(trójfluorometanosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego [BMpyr][NTf₂],
 - ii*) bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-metylo-1-propylopirolidyniowego [C₃C₁pyr][NTf₂],
 - iii*) bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego [C₄C₁pyr][NTf₂]
- z d-MWCNTs (Dzida i in., 2022; Scheller i in., 2023) (Rysunek nr 60). Trzeci cel rozprawy doktorskiej został zrealizowany.



Rysunek nr 60 Powiększony obszar sieci d-MWCNT z zaznaczonymi mostkami termicznymi zdyspergowanych w A – [BMpyr][NTf2] (Dzida i in., 2022), B – [C3C1pyr][NTf2], C – [C4C1pyr][NTf2] (Scheller i in., 2023) – Dodatek B

9. Podsumowanie

Nanofluidy stanowią perspektywiczną grupę układów, które mogą realnie wpłynąć na zmiany związane z efektywnym zarządzaniem ciepłem w wielu gałęziach przemysłu. Nienormalny wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów w porównaniu do konwencjonalnych cieczy przenoszących ciepło może przyczynić się do zwiększenia wydajności urządzeń, ich miniaturyzacji czy poprawy wydajności instalacji solarnych. Przygotowanie długoterminowo stabilnych nanofluidów, które jest warunkiem koniecznym dla ich komercjalizacji, pozostaje wyzwaniem.

W niniejszej pracy wszystkie opracowane składy nanofluidów charakteryzowały się długoterminową stabilnością, wynoszącą, jak zakładano, min. 20 miesięcy. Na chwilę obecną, dla wybranych nanofluidów, stabilność sedymentacyjna wynosi nawet 4 lata. W literaturze nie ma wyników badań świadczących o tak długiej stabilności sedymentacyjnej nanofluidów na bazie polioli z dodatkiem 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%.

Opracowano nanofluidy charakteryzujące się wysokim przewodnictwem cieplnym, wynoszącym min. $0,285 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, tj. o 15% wyższym niż przewodnictwo cieplne MEG. Zakładaną wartość przewodnictwa cieplnego otrzymano dla nanofluidów, w których układ bazowy stanowił MEG, G, MEG-G, MPG-G i PDO-G z dodatkiem 2,00% mas. k-MWCNTs,

a także, w których układ bazowy stanowił MEG, PDO, G, MEG-G, MPG-G i PDO-G z dodatkiem 1,00% mas. d-MWCNTs.

Najwyższe przewodnictwo cieplne, otrzymane dla nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs, wynoszące $0,341 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (G+2,00% mas. k-MWCNTs), $0,330 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs), $0,305 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs), stanowi wartość wyższą od przewodnictwa cieplnego MEG odpowiednio o 38%, 34% i 23%.

Najwyższe przewodnictwo cieplne, otrzymane dla nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs, wynoszące $0,384 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (G+1,00% mas. d-MWCNTs), $0,360 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (MEG-G+1,00% mas. d-MWCNTs), $0,347 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs), $0,330 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs), $0,324 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (MEG+1,00% mas. d-MWCNTs), $0,302 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (PDO+1,00% mas. d-MWCNTs), stanowi wartości wyższą od przewodnictwa cieplnego MEG odpowiednio o 55%, 46%, 40%, 34%, 31% i 22%.

Ponadto opracowano metodę otrzymywania nanofluidów wraz z przeniesieniem skali do ułamkowo-technicznej z możliwością skalowania do skali produkcyjnej. Opracowana i zweryfikowana metoda skalowania stanowi ważny krok w zakresie aplikacyjności nanofluidów i umożliwia zastosowanie ich jako cieczy przenoszących ciepło na skalę przemysłową. Wyjaśniono mechanizm stabilizacji oraz zaproponowano mechanizm przewodzenia ciepła w układach zawierających d-MWCNTs poprzez utworzenie mostków termicznych przez d-MWCNTs.

Analizowane nanofluidy oparte były zarówno na konwencjonalnych jak i pochodzących ze źródeł odnawialnych cieczach bazowych oraz nietoksycznym stabilizatorze polimerowym, co stanowi istotny aspekt, biorąc pod uwagę zanieczyszczenie środowiska i kryzys energetyczno-surowcowy. Wykazano brak toksyczności k-MWCNT zdyspergowanych w MPG i PDO na normalnych ludzkich fibroblastach skóry, co stanowi jeden z kluczowych elementów dla bezpieczeństwa produkcji i stosowania nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło na szeroką skalę.

Przedstawione wyniki badań, dotyczące składów nanofluidów, ich stabilności i aspektów środowiskowych oraz skalowania metody otrzymywania, rozwiązują wyzwania postawione przez Choi S.U.S. w pracy zatytułowanej „*Nanofluids: From Vision to Reality Through Research*” (Choi, 2009). Przyszłe badania powinny być ukierunkowane na testowanie stabilności nanofluidów w rzeczywistych warunkach pracy, takich jak przepływy

turbulentne zamiast warunków statycznych oraz badanie stabilności po wielokrotnym ogrzewaniu i chłodzeniu.

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.

10. Literatura

- Abdullah, A., Mohamad, I. S., Bani Hashim, A. Y., Abdullah, N., Wei, P. B., Zainal Abidin, S., i Isa, M.H. Md. (2016). Thermal conductivity and viscosity of deionised water and ethylene glycol-based nanofluids. *JOURNAL OF MECHANICAL ENGINEERING AND SCIENCES*, 10(3), 2249–2261. <https://doi.org/10.15282/jmes.10.3.2016.4.0210>
- Abdullah, A., Mohamad, I. S., Hashim, A. Y. B., Fadzullah, S. H. S. M., i Abidin, S. Z. (2019). *Study of thermal conductivity and heat transfer coefficient of MWCNT-OH/deionised water-ethylene glycol based nanofluids*. 12.2.
- Abdullah, A., Mohamad, I. S., Masripan, N. A., i Mekanikal, F. K. (2018). *Thermal Properties Characteristics of MWCNTOH Based Nanofluids in Mixture of Ethylene Glycol and Deionized Water*. Vol 15(2), 53–71.
- Adrian, M., Dubochet, J., Lepault, J., i McDowell, A. W. (1984). Cryo-electron microscopy of viruses. *Nature*, 308(5954), 32–36. <https://doi.org/10.1038/308032a0>
- Agarwal, R., Verma, K., Agrawal, N. K., Duchaniya, R. K., i Singh, R. (2016). Synthesis, characterization, thermal conductivity and sensitivity of CuO nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 102, 1024–1036. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.051>
- Ahmadlou, L. A., Najafi, G., Loni, R., Kasaeian, A., Mamat, R., Fairusham Ghazali, M., Abdullah, A., EI-Shafy, A. S., i Mousa, M. (2023). Experimental investigation of PV/T and thermoelectric systems using CNT/water nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 227, 120350. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120350>
- Ahuja, A. S. (1975). Augmentation of heat transport in laminar flow of polystyrene suspensions. I. Experiments and results. *Journal of Applied Physics*, 46(8), 3408–3416. <https://doi.org/10.1063/1.322107>
- Ajayan, P. M., Ravikumar, V., i Charlier, J.-C. (1998). Surface Reconstructions and Dimensional Changes in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(7), 1437–1440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1437>
- Akilu, S., Baheta, A. T., Minea, A. A., i Sharma, K. V. (2017). Rheology and thermal conductivity of non-porous silica (SiO₂) in viscous glycerol and ethylene glycol based nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 88, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.08.001>
- Akoh, H., Tsukasaki, Y., Yatsuya, S., i Tasaki, A. (1978). Magnetic properties of ferromagnetic ultrafine particles prepared by vacuum evaporation on running oil substrate. *Journal of Crystal Growth*, 45, 495–500. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(78\)90482-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90482-7)
- Ali, A. R. I., i Salam, B. (2020). A review on nanofluid: Preparation, stability, thermophysical properties, heat transfer characteristics and application. *SN Applied Sciences*, 2(10), 1636. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03427-1>
- Almanassra, I. W., Manasrah, A. D., Al-Mubaiyedh, U. A., Al-Ansari, T., Malaibari, Z. O., i Atieh, M. A. (2020). An experimental study on stability and thermal conductivity of water/CNTs nanofluids using different surfactants: A comparison study. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 111025. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111025>
- Andrade, E. N. D. C. (1930). The Viscosity of Liquids. *Nature*, 125(3148), 309–310. <https://doi.org/10.1038/125309b0>
- Antunes, E. F., Lobo, A. O., Corat, E. J., i Trava-Airoldi, V. J. (2007). Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 45(5), 913–921. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.01.003>

- Arthur, O., i Karim, M. A. (2016). An investigation into the thermophysical and rheological properties of nanofluids for solar thermal applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 739–755. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.065>
- Asadi, A., Aberoumand, S., Moradikazerouni, A., Pourfattah, F., Żyła, G., Estellé, P., Mahian, O., Wongwises, S., Nguyen, H. M., i Arabkoohsar, A. (2019). Recent advances in preparation methods and thermophysical properties of oil-based nanofluids: A state-of-the-art review. *Powder Technology*, 352, 209–226. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.04.054>
- Askari, S., Rashidi, A., i Koolivand, H. (2019). Experimental investigation on the thermal performance of ultra-stable kerosene-based MWCNTs and Graphene nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 108, 104334. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.104334>
- Assael, M. J., Metaxa, I. N., Kakosimos, K., i Constantinou, D. (2006). Thermal Conductivity of Nanofluids – Experimental and Theoretical. *International Journal of Thermophysics*, 27(4), 999–1017. <https://doi.org/10.1007/s10765-006-0078-6>
- Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.-Y., Lowry, G. V., Jolivet, J.-P., i Wiesner, M. R. (2009). Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nature Nanotechnology*, 4(10), 634–641. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.242>
- Babita, Sharma, S. K., i Gupta, S. M. (2016). Preparation and evaluation of stable nanofluids for heat transfer application: A review. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 79, 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.06.029>
- Bahiraee, M., Heshmatian, S., i Moayedi, H. (2019). Artificial intelligence in the field of nanofluids: A review on applications and potential future directions. *Powder Technology*, 353, 276–301. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.05.034>
- Bai, M., Liu, J., He, J., Li, Z., Wei, J., Chen, L., Miao, J., i Li, C. (2020). High efficiency heat transfer and antifriction characteristics of SMWCNTs nanofluids. *Diamond and Related Materials*, 105, 107792. <https://doi.org/w>
- Bajić, D. M., Ivaniš, G. R., Visak, Z. P., Živković, E. M., Šerbanović, S. P., i Kijevčanin, M. Lj. (2013). Densities, viscosities, and refractive indices of the binary systems (PEG200+1,2-propanediol, +1,3-propanediol) and (PEG400+1,2-propanediol, +1,3-propanediol) at (288.15 to 333.15)K and atmospheric pressure: Measurements and modeling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 510–529. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.07.024>
- Bakthavatchalam, B., Habib, K., Saidur, R., Shahabuddin, S., i Saha, B. B. (2020). Influence of solvents on the enhancement of thermophysical properties and stability of multi-walled carbon nanotubes nanofluid. *Nanotechnology*, 31(23), 235402. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab79ab>
- Bakthavatchalam, B., Habib, K., Wilfred, C. D., Saidur, R., i Saha, B. B. (01/2020b). Comparative evaluation on the thermal properties and stability of MWCNT nanofluid with conventional surfactants and ionic liquid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(1), 393–408. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10374-x>
- Bandyopadhyaya, R., Nativ-Roth, E., Regev, O., i Yerushalmi-Rozen, R. (2002). Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. *Nano Letters*, 2(1), 25–28. <https://doi.org/10.1021/nl010065f>
- Basu, A., Saha, A., Banerjee, S., Roy, P. C., i Kundu, B. (2024). A Review of Artificial Intelligence Methods in Predicting Thermophysical Properties of Nanofluids for Heat Transfer Applications. *Energies*, 17(6), 1351. <https://doi.org/10.3390/en17061351>
- Batakliiev, T., Petrova-Doycheva, I., Angelov, V., Georgiev, V., Ivanov, E., Kotsilkova, R., Casa, M., Cirillo, C., Adami, R., Sarno, M., i Ciambelli, P. (2019). Effects of Graphene Nanoplatelets and Multiwall Carbon Nanotubes on the Structure and Mechanical Properties

- of Poly(lactic acid) Composites: A Comparative Study. *Applied Sciences*, 9(3), 469. <https://doi.org/10.3390/app9030469>
- Batchelor, G. K. (1977). The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics*, 83(1), 97–117. <https://doi.org/10.1017/S0022112077001062>
- Belda Maximino, R. (2009). Viscosity and density of binary mixtures of alcohols and polyols with three carbon atoms and water: Equation for the correlation of viscosities of binary mixtures. *Physics and Chemistry of Liquids*, 47(5), 515–529. <https://doi.org/10.1080/00319100802372114>
- Bengio, E. A., Tsentelovich, D. E., Behabtu, N., Kleinerman, O., Kesselman, E., Schmidt, J., Talmon, Y., i Pasquali, M. (2014). Statistical Length Measurement Method by Direct Imaging of Carbon Nanotubes. *ACS Applied Materials i Interfaces*, 6(9), 6139–6146. <https://doi.org/10.1021/am500424u>
- Berber, S., Kwon, Y.-K., i Tománek, D. (2000). Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(20), 4613–4616. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4613>
- Berrada, N., Hamze, S., Desforges, A., Ghanbaja, J., Gleize, J., Maré, T., Vigolo, B., i Estellé, P. (2019). Surface tension of functionalized MWCNT-based nanofluids in water and commercial propylene-glycol mixture. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111473. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111473>
- Bettinger, H. F. (2005). The Reactivity of Defects at the Sidewalls of Single-Walled Carbon Nanotubes: The Stone–Wales Defect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(15), 6922–6924. <https://doi.org/10.1021/jp0440636>
- Bigdeli, M. B., Fasano, M., Cardellini, A., Chiavazzo, E., i Asinari, P. (2016). A review on the heat and mass transfer phenomena in nanofluid coolants with special focus on automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 1615–1633. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.027>
- Bioucas, F. E. B., Vieira, S. I. C., Lourenço, M. J. V., Santos, F. J. V., i Nieto de Castro, C. A. (2018). Performance of heat transfer fluids with nanographene in a pilot solar collector. *Solar Energy*, 172, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.040>
- Bognár, G., i Vencl, A. (2019). Experimental Investigation of Viscosity of Glycerol Based Nanofluids Containing Carbon Nanotubes. *Tribology in Industry*, 41(2), 267–273. <https://doi.org/10.24874/ti.2019.41.02.12>
- Bokobza, L., i Zhang, J. (2012). Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *Express Polymer Letters*, 6(7), 601–608. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.63>
- Boncel, S., i Koziol, K. K. K. (2014). Enhanced graphitization of c-CVD grown multi-wall carbon nanotube arrays assisted by removal of encapsulated iron-based phases under thermal treatment in argon. *Applied Surface Science*, 301, 488–491. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.108>
- Boncel, S., Pattinson, S. W., Geiser, V., Shaffer, M. S. P., i Koziol, K. K. K. (2014). En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 219–233. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.24>
- Boncel, S., Zniszczoł, A., Pawlyta, M., Labisz, K., i Dzido, G. (2017a). Heat transfer nanofluid based on curly ultra-long multi-wall carbon nanotubes. *Heat and Mass Transfer*, 54(2), 333–339. <https://doi.org/10.1007/s00231-017-2133-1>

- Boncel, S., Zniszczoł, A., Pawlyta, M., Labisz, K., i Dzido, G. (2017b). Heat transfer nanofluid based on curly ultra-long multi-wall carbon nanotubes. *Heat and Mass Transfer*, 54(2), 333–339. <https://doi.org/10.1007/s00231-017-2133-1>
- Bootz, A., Vogel, V., Schubert, D., i Kreuter, J. (2004). Comparison of scanning electron microscopy, dynamic light scattering and analytical ultracentrifugation for the sizing of poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57(2), 369–375. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00193-0](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00193-0)
- Borode, A. O., Ahmed, N. A., i Olubambi, P. A. (2019). Surfactant-aided dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solution. *Physics of Fluids*, 31(7), 071301. <https://doi.org/10.1063/1.5105380>
- Brown, D. M., Kinloch, I. A., Bangert, U., Windle, A. H., Walter, D. M., Walker, G. S., Scotchford, C. A., Donaldson, K., i Stone, V. (2007). An in vitro study of the potential of carbon nanotubes and nanofibres to induce inflammatory mediators and frustrated phagocytosis. *Carbon*, 45(9), 1743–1756. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.05.011>
- Bruggeman, D. A. G. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen Der Physik*, 416(7), 636–664. <https://doi.org/10.1002/andp.19354160705>
- Brunner, G. (2014). Properties of Pure Water. W *Supercritical Fluid Science and Technology* (T. 5, s. 9–93). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59413-6.00002-9>
- Brzóška*, K., Golba, A., Kuczak, M., Mrozek-Wilczkiewicz, A., Boncel, S.*, i Dzida, M.* (2021). Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media. ACS Sustainable Chemistry i Engineering, 9(21), 7369–7378. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01944>**
- Brzóška, K., Józwiak, B., Golba, A., Dzida, M.*, i Boncel, S.* (2020). Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long Multi-Walled Carbon Nanotubes. Fluids, 5(4), Art. 4. <https://doi.org/10.3390/fluids5040241>**
- Bultinck, P., Goeminne, A., i Van de Vondel, D. (1995). Ab initio conformational analysis of ethylene glycol and 1,3-propanediol. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 357(1–2), 19–32. [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04277-D](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04277-D)
- Cai, K., Huang, Y., i Yang, J. (2005). A Synergistic Low-Toxicity Gelcasting System by Using HEMA and PVP. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(12), 3332–3337. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00602.x>
- Camarano, D. M., Mansur, F. A., Araújo, T. L. C. F., Salles, G. C., i Santos, A. P. (2016). Thermophysical properties of ethylene glycol mixture based CNT nanofluids. *Journal of Physics: Conference Series*, 733, 012015. <https://doi.org/a>
- Čaplovičová, M., Čaplovič, E., Búč, D., Vinduška, P., i Janík, J. (2010). Carbon Nanostructures Grown on Fe-Cr-Al Alloy. *Journal of Electrical Engineering*, 61(6), 373–377. <https://doi.org/10.2478/v10187-010-0057-9>
- Cardellini, A., Fasano, M., Bozorg Bigdeli, M., Chiavazzo, E., i Asinari, P. (2016). Thermal transport phenomena in nanoparticle suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(48), 483003. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/48/483003>
- Cháfer, A., de la Torre, J., Lladosa, E., i Montón, J. B. (2014). Measurements and correlation at different temperatures of liquid–liquid equilibria of 2-butanol or 2-methyl-2-butanol+1,2,3-propanetriol+water ternary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 377, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.06.015>
- Chaichan, M. T., Kazem, H. A., Al-Ghezi, M. K. S., Al-Waeli, A. H. A., Ali, A. J., Sopian, K., Kadhum, A. A. H., Isahak, W. N. R. W., Takriff, M. S., i Al-Amiery, A. A. (2023). Effect of

- Different Preparation Parameters on the Stability and Thermal Conductivity of MWCNT-Based Nanofluid Used for Photovoltaic/Thermal Cooling. *Sustainability*, 15(9), 7642. <https://doi.org/10.3390/su15097642>
- Chaichan, M. T., Kazem, H. A., Al-Ghezi, M. K. S., Al-Waeli, A. H. A., Ali, A. J., Sopian, K., Kadhum, A. A. H., Wan Isahak, W. N. R., Takriff, M. S., i Al-Amiery, A. A. (2023). Optimizing MWCNT-Based Nanofluids for Photovoltaic/Thermal Cooling through Preparation Parameters. *ACS Omega*, 8(33), 29910–29925. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07226>
- Chakraborty, S., i Panigrahi, P. K. (2020). Stability of nanofluid: A review. *Applied Thermal Engineering*, 174, 115259. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259>
- Charlier, J.-C. (2002). Defects in Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35(12), 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/ar010166k>
- Che, J., Çagin, T., i Goddard, W. A. (2000). Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 11(2), 65–69. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/11/2/305>
- Chen, H., Ding, Y., i Tan, C. (2007). Rheological behaviour of nanofluids. *New Journal of Physics*, 9(10), 367–367. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/367>
- Chen, L., Xie, H., Li, Y., i Yu, W. (2008). Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction. *Thermochimica Acta*, 477(1–2), 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.08.001>
- Chen, L., Xie, H., Yu, W., i Li, Y. (2011). Rheological Behaviors of Nanofluids Containing Multi-Walled Carbon Nanotube. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(4), 550–554. <https://doi.org/10.1080/01932691003757223>
- Choi, S. U. S. (1995). Enhancing Thermal Conductivity of Fluids With Nanoparticles. *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*, 231, 99–105.
- Choi, S. U. S. (2009). Nanofluids: From Vision to Reality Through Research. *Journal of Heat Transfer*, 131(3), 033106. <https://doi.org/10.1115/1.3056479>
- Choi, S. U. S., Zhang, Z. G., Yu, W., Lockwood, F. E., i Grulke, E. A. (2001). Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions. *Applied Physics Letters*, 79(14), 2252–2254. <https://doi.org/10.1063/1.1408272>
- Chopkar, M., Sudarshan, S., Das, P. K., i Manna, I. (2008). Effect of Particle Size on Thermal Conductivity of Nanofluid. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(7), 1535–1542. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9444-7>
- Choudhary, S., Sachdeva, A., i Kumar, P. (2020). Investigation of the stability of MgO nanofluid and its effect on the thermal performance of flat plate solar collector. *Renewable Energy*, 147, 1801–1814. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.126>
- Colla, L., Fedele, L., Scattolini, M., i Bobbo, S. (2012). Water-Based Fe₂O₃ Nanofluid Characterization: Thermal Conductivity and Viscosity Measurements and Correlation. *Advances in Mechanical Engineering*, 4, 674947. <https://doi.org/10.1155/2012/674947>
- Cui, D., Tian, F., Ozkan, C. S., Wang, M., i Gao, H. (2005). Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells. *Toxicology Letters*, 155(1), 73–85. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2004.08.015>
- Cumings, J., i Zettl, A. (2000). Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes. *Science*, 289(5479), 602–604. <https://doi.org/10.1126/science.289.5479.602>
- Cwynar, K., Dziadosz, J., Scheller, Ł., Zorębski, E., Jędrysiak, R., Kolanowska, A., Blacha, A., Boncel, S., i Dzida, M. (2023). On isobaric heat capacity of ionanofluids with carbon nanotubes – An experimental study. *Journal of Molecular Liquids*, 387, 122535. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122535>

- Damasceno, J. P. V., i Zarbin, A. J. G. (2018). Electrostatic stabilization of multi-walled carbon nanotubes dispersed in nonaqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.002>
- Das, P. K. (2017). A review based on the effect and mechanism of thermal conductivity of normal nanofluids and hybrid nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 420–446. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.071>
- Das, S. (2024). Thermophysical Properties of SWCNT Nanofluid. *Macromolecular Symposia*, 413(1), 2200206. <https://doi.org/10.1002/masy.202200206>
- Das, S. K., Choi, S. U. S., i Patel, H. E. (2006). Heat Transfer in Nanofluids—A Review. *Heat Transfer Engineering*, 27(10), 3–19. <https://doi.org/10.1080/01457630600904593>
- Desalvo, J. W., Miller, R. Jr., Miller, E. S., Franyutti, S., i Van Gorp, J. J. (2009). *Susterra® Propanediol – From the Leading Edge of Biotechnology, a Renewable and Sustainable Building Block for the Urethane Industry that Delivers Performance and Versatility*. Paper by DuPont Tate i Lyle Bio Products, E.I. du Pont de Nemours and Company, and ITWC. https://covationbiopdo.com/wp-content/uploads/Susterra_Technical_Information_CPI_Susterra_White_Paper_2009.pdf
- Devendiran, D. K., i Amirtham, V. A. (2016). A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 21–40. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.055>
- Di Crescenzo, A., Ettorre, V., i Fontana, A. (2014). Non-covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 1675–1690. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.178>
- Didenko, V. V., Moore, V. C., Baskin, D. S., i Smalley, R. E. (2005). Visualization of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes by Fluorescent Polymer Wrapping. *Nano Letters*, 5(8), 1563–1567. <https://doi.org/10.1021/nl050840h>
- DiLeo, R. A., Landi, B. J., i Raffaele, R. P. (2007). Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 101(6), 064307. <https://doi.org/10.1063/1.2712152>
- Dong, X., Knani, S., Ayed, H., Mouldi, A., Mahariq, I., i Alhoe, J. (2024). Deep learning with multilayer perceptron for optimizing the heat transfer of mixed convection equipped with MWCNT-water nanofluid. *Case Studies in Thermal Engineering*, 57, 104309. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2024.104309>
- Dosodia, A., Vadapalli, S., Jain, A. K., Sanduru, B., i Mukkamala, S. B. (2023). Effect of size of multiwalled carbon nanotubes on thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol-based nanofluids for solar thermal applications. *Physics of Fluids*, 35(9), 092005. <https://doi.org/10.1063/5.0168989>
- Douheret, G., i Pal, A. (1988). Dielectric constants and densities of aqueous mixtures of 2-alkoxyethanols at 25.degree.C. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 33(1), 40–43. <https://doi.org/10.1021/je00051a014>
- DOWCAL™ Fluids. (2023). *DOWCAL™ Fluids Inhibited Glycol-based Heat Transfer Fluids*.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A. G., i Saito, R. (2002). Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40(12), 2043–2061. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00066-0)
- DuPont Tate i Lyle Bio Products Company, LLC. (2016). *Susterra propanediol for high temperature glycol fluids*. https://covationbiopdo.com/wp-content/uploads/Susterra_for_high_temperature_glycol_fluids_2016.pdf
- Duque, J. G., Cognet, L., Parra-Vasquez, A. N. G., Nicholas, N., Schmidt, H. K., i Pasquali, M. (2008). Stable Luminescence from Individual Carbon Nanotubes in Acidic, Basic, and

- Biological Environments. *Journal of the American Chemical Society*, 130(8), 2626–2633. <https://doi.org/10.1021/ja0777234>
- Dzida, M., Boncel, S., Józwiak, B., Greer, H. F., Dulski, M., Scheller, Ł., Golba, A., Flamholz, R., Dzido, G., Dziadosz, J., Kolanowska, A., Jędrzyński, R., Blacha, A., Cwynar, K., Zorębski, E., Bernardes, C. E. S., Lourenço, M. J. V., i Nieto de Castro, C. A. (2022). High-Performance Ionanofluids from Subzipped Carbon Nanotube Networks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(45), 50836–50848. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c14057>
- Eastman, J. A., Choi, S. U. S., Li, S., Yu, W., i Thompson, L. J. (2001). Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 78(6), 718–720. <https://doi.org/10.1063/1.1341218>
- Eastman, J. A., Choi, U. S., Li, S., Thompson, L. J., i Lee, S. (1996). Enhanced Thermal Conductivity through the Development of Nanofluids. *MRS Proceedings*, 457, 3. <https://doi.org/10.1557/PROC-457-3>
- Edri, E., i Regev, O. (2009). “Shaken, Not Stable”: Dispersion Mechanism and Dynamics of Protein-Dispersed Nanotubes Studied via Spectroscopy. *Langmuir*, 25(18), 10459–10465. <https://doi.org/10.1021/la901386y>
- Einstein, A. (1906). Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik*, 324(2), 289–306. <https://doi.org/10.1002/andp.19063240204>
- Elango, T., Kannan, A., i Kalidasa Murugavel, K. (2015). Performance study on single basin single slope solar still with different water nanofluids. *Desalination*, 360, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.004>
- Elashmawi, I. S., i H. Gaabour, L. (2015). Raman, morphology and electrical behavior of nanocomposites based on PEO/PVDF with multi-walled carbon nanotubes. *Results in Physics*, 5, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2015.04.005>
- Ettefaghi, E., Ahmadi, H., Rashidi, A., Nouralishahi, A., i Mohtasebi, S. S. (2013). Preparation and thermal properties of oil-based nanofluid from multi-walled carbon nanotubes and engine oil as nano-lubricant. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 46, 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.05.003>
- Fadhilahanafi, N. M., Leong, K. Y., i Risby, M. S. (2013). Stability and Thermal Conductivity Characteristics of Carbon Nanotube based Nanofluids. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 8, 1376–1384. <https://doi.org/10.15282/ijame.8.2013.25.0113>
- Farbod, M., Ahangarpour, A., i Etemad, S. G. (2015). Stability and thermal conductivity of water-based carbon nanotube nanofluids. *Particuology*, 22, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.07.005>
- Fasano, M., i Bigdeli, M. B. (2018). Bottom up Approach Toward Prediction of Effective Thermophysical Properties of Carbon-Based Nanofluids. *Heat Transfer Engineering*, 39(19), 1686–1697. <https://doi.org/10.1080/01457632.2017.1384283>
- Fasano, M., Bozorg Bigdeli, M., Vaziri Sereshk, M. R., Chiavazzo, E., i Asinari, P. (2015). Thermal transmittance of carbon nanotube networks: Guidelines for novel thermal storage systems and polymeric material of thermal interest. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1028–1036. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.087>
- Fedele, L., Colla, L., Bobbo, S., Barison, S., i Agresti, F. (2011). Experimental stability analysis of different water-based nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 300. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-300>
- Feng, J.-M., Li, Y.-L., Hou, F., i Zhong, X.-H. (2008). Controlled growth of high quality bamboo carbon nanotube arrays by the double injection chemical vapor deposition process. *Materials Science and Engineering: A*, 473(1–2), 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.079>

- Feng, X., Chee, S. W., Sharma, R., Liu, K., Xie, X., Li, Q., Fan, S., i Jiang, K. (2011). In Situ TEM observation of the gasification and growth of carbon nanotubes using iron catalysts. *Nano Research*, 4(8), 767–779. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0133-x>
- Feng, X., Ma, H., Huang, S., Pan, W., Zhang, X., Tian, F., Gao, C., Cheng, Y., i Luo, J. (2006). Aqueous–Organic Phase-Transfer of Highly Stable Gold, Silver, and Platinum Nanoparticles and New Route for Fabrication of Gold Nanofilms at the Oil/Water Interface and on Solid Supports. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(25), 12311–12317. <https://doi.org/10.1021/jp0609885>
- Fontao, M. J., i Iglesias, M. (2002). [No title found]. *International Journal of Thermophysics*, 23(2), 513–527. <https://doi.org/10.1023/A:1015113604024>
- França, J. M. P., Vieira, S. I. C., Lourenço, M. J. V., Murshed, S. M. S., i Nieto de Castro, C. A. (2013). Thermal Conductivity of [C₄ mim][(CF₃SO₂)₂N] and [C₂ mim][EtSO₄] and Their Ionanofluids with Carbon Nanotubes: Experiment and Theory. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 58(2), 467–476. <https://doi.org/10.1021/je301183r>
- Fujii, M., Zhang, X., Xie, H., Ago, H., Takahashi, K., Ikuta, T., Abe, H., i Shimizu, T. (2005). Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube. *Physical Review Letters*, 95(6), 065502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.065502>
- Fuller, H. C. (1924). Ethylene Glycol—Its Properties and Uses. *Industrial i Engineering Chemistry*, 16(6), 624–626. <https://doi.org/10.1021/ie50174a038>
- Gaunt, I. F., Carpanini, F. M. B., Grasso, P., i Lansdown, A. B. G. (1972). Long-term toxicity of propylene glycol in rats. *Food and Cosmetics Toxicology*, 10(2), 151–162. [https://doi.org/10.1016/S0015-6264\(72\)80193-7](https://doi.org/10.1016/S0015-6264(72)80193-7)
- George, J., i Sastry, N. V. (2003). Densities, Dynamic Viscosities, Speeds of Sound, and Relative Permittivities for Water + Alkanediols (Propane-1,2- and -1,3-diol and Butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-Diol) at Different Temperatures. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 48(6), 1529–1539. <https://doi.org/10.1021/je0340755>
- Ghavamian, A., Rybachuk, M., i Öchsner, A. (2018). Defects in carbon nanotubes. W *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures* (s. 87–136). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102053-1.00004-1>
- Gingell, R., Kirkpatrick, J. B., i Steup, D. R. (2000). Subchronic Toxicity Study of 1,3-Propanediol Administered Orally to Rats. *International Journal of Toxicology*, 19(1), 27–32. <https://doi.org/10.1080/109158100225015>
- Główka, M., i Krawczyk, T. (2023). New Trends and Perspectives in Production of 1,2-Propanediol. *ACS Sustainable Chemistry i Engineering*, 11(19), 7274–7287. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01018>
- Gojny, F. H., Nastalczyk, J., Roslaniec, Z., i Schulte, K. (2003). Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. *Chemical Physics Letters*, 370(5–6), 820–824. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00187-8)
- Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., i Ochoa-Gómez, J. R. (2017). New approaches to producing polyols from biomass. *Journal of Chemical Technology i Biotechnology*, 92(4), 705–711. <https://doi.org/10.1002/jctb.5149>
- Gu, Y., i Jérôme, F. (2010). Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chemistry*, 12(7), 1127. <https://doi.org/10.1039/c001628d>
- Guo, Z. (2020). A REVIEW ON HEAT TRANSFER ENHANCEMENT WITH NANOFLUIDS. *Journal of Enhanced Heat Transfer*, 27(1), 1–70. <https://doi.org/10.1615/JEnhHeatTransf.2019031575>
- Guzman, J. de. (1913). 11, 353.

- Haaf, F., Sanner, A., i Straub, F. (1985). Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses. *Polymer Journal*, 17(1), 143–152.
<https://doi.org/10.1295/polymj.17.143>
- Halefadi, S., Maré, T., i Estellé, P. (2014). Efficiency of carbon nanotubes water based nanofluids as coolants. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 53, 104–110.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.11.010>
- Hamilton, R. L., i Crosser, O. K. (1962). Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems. *Industrial i Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(3), 187–191.
<https://doi.org/10.1021/i160003a005>
- Hamze, S., Berrada, N., Desforges, A., Vigolo, B., Gleize, J., Ghanbaja, J., Maré, T., Cabaleiro, D., i Estellé, P. (2020). Dynamic Viscosity of Purified Multi-Walled Carbon Nanotubes Water and Water-Propylene Glycol-Based Nanofluids. *Heat Transfer Engineering*, 42(19–20), 1663–1674. <https://doi.org/doi.org/10.1080/01457632.2020.1818382>
- Harish, S., Ishikawa, K., Einarsson, E., Aikawa, S., Chiashi, S., Shiomi, J., i Maruyama, S. (2012). Enhanced thermal conductivity of ethylene glycol with single-walled carbon nanotube inclusions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(13–14), 3885–3890.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.03.001>
- He, Y., Jin, Y., Chen, H., Ding, Y., Cang, D., i Lu, H. (2007). Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of TiO₂ nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(11–12), 2272–2281.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.10.024>
- Heister, E., Lamprecht, C., Neves, V., Tilmaciu, C., Datas, L., Flahaut, E., Soula, B., Hinterdorfer, P., Coley, H. M., Silva, S. R. P., i McFadden, J. (2010). Higher Dispersion Efficacy of Functionalized Carbon Nanotubes in Chemical and Biological Environments. *ACS Nano*, 4(5), 2615–2626. <https://doi.org/10.1021/mn100069k>
- Hemmat Esfe, M., i Esfandeh, S. (2021). Comparative thermal analysis of an EG-based nanofluid containing DWCNTs. *The European Physical Journal Plus*, 136(4), 469.
<https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01412-0>
- Hong, T.-K., Yang, H.-S., i Choi, C. J. (2005). Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 97(6), 064311. <https://doi.org/10.1063/1.1861145>
- Hordy, N., Meunier, J.-L., i Coulombe, S. (2014). High Temperature Stability of Plasma Functionalized Carbon Nanotube Nanofluids for Direct Solar Thermal Absorption. *High Temperature Stability of Plasma Functionalized Carbon Nanotube Nanofluids for Direct Solar Thermal Absorption*, 105, 82–90.
- Hordy, N., Rabilloud, D., Meunier, J.-L., i Coulombe, S. (2014). High temperature and long-term stability of carbon nanotube nanofluids for direct absorption solar thermal collectors. *Solar Energy*, 105, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.03.013>
- Hu, C., Liao, H., Li, F., Xiang, J., Li, W., Duo, S., i Li, M. (2008). Noncovalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with siloxane polyether copolymer. *Materials Letters*, 62(17–18), 2585–2588. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.060>
- Hung, Y.-H., Teng, T.-P., Teng, T.-C., i Chen, J.-H. (2012). Assessment of heat dissipation performance for nanofluid. *Applied Thermal Engineering*, 32, 132–140.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.09.008>
- Hwang, Y., Lee, J. K., Lee, C. H., Jung, Y. M., Cheong, S. I., Lee, C. G., Ku, B. C., i Jang, S. P. (2007). Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids. *Thermochimica Acta*, 455(1–2), 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.036>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58.
<https://doi.org/10.1038/354056a0>

- Ilyas, S. U., Pendyala, R., i Marneni, N. (2017). Stability of Nanofluids. W V. S. Korada i N. Hisham B Hamid (Red.), *Engineering Applications of Nanotechnology* (s. 1–31). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29761-3_1
- ISO 1628, 1628. (2021). *ISO 1628-1:2021(en) Tworzywa sztuczne—Oznaczanie lepkości polimerów w rozcieńczonym roztworze za pomocą lepkościomierzy kapilarnych—Część 1: Zasady ogólne*. ISO. <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:1628:-1:ed-4:v1:en:ref:4>
- Jabbari, F., Saedodin, S., i Rajabpour, A. (2019). Experimental Investigation and Molecular Dynamics Simulations of Viscosity of CNT-Water Nanofluid at Different Temperatures and Volume Fractions of Nanoparticles. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 64(1), 262–272. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00783>
- Jang, S. P., i Choi, S. U. S. (2004). Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids. *Applied Physics Letters*, 84(21), 4316–4318. <https://doi.org/10.1063/1.1756684>
- Jang, S. P., i Choi, S. U. S. (2006). Cooling performance of a microchannel heat sink with nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 26(17–18), 2457–2463. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.02.036>
- Janiak, C. (2013). Ionic Liquids for the Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 68(10), 1059–1089. <https://doi.org/10.5560/znb.2013-3140>
- Jia, G., Wang, H., Yan, L., Wang, X., Pei, R., Yan, T., Zhao, Y., i Guo, X. (2005). Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene. *Environmental Science i Technology*, 39(5), 1378–1383. <https://doi.org/10.1021/es048729I>
- Jia, Z., Kou, K., Qin, M., Wu, H., Puleo, F., i Liotta, L. (2017). Controllable and Large-Scale Synthesis of Carbon Nanostructures: A Review on Bamboo-Like Nanotubes. *Catalysts*, 7(9), 256. <https://doi.org/10.3390/catal7090256>
- Jiao, Y., Xing, M., i Estellé, P. (2024). Efficient utilization of hybrid photovoltaic/thermal solar systems by nanofluid-based spectral beam splitting: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 265, 112648. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112648>
- Jiménez, E., Cabanas, M., Segade, L., Garc a-Garabal, S., i Casas, H. (2001). Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 180(1–2), 151–164. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00519-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00519-7)
- Jóźwiak, B., Dzido, G., Zorębski, E., Kolanowska, A., Jędrysiak, R., Dziadosz, J., Libera, M., Boncel, S., i Dzida, M. (2020). Remarkable Thermal Conductivity Enhancement in Carbon-Based Ionanofluids: Effect of Nanoparticle Morphology. *ACS Applied Materials i Interfaces*, 12(34), 38113–38123. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09752>
- Jóźwiak, B., Greer, H. F., Dzido, G., Kolanowska, A., Jędrysiak, R., Dziadosz, J., Dzida, M., i Boncel, S. (2021). Effect of ultrasonication time on microstructure, thermal conductivity, and viscosity of ionanofluids with originally ultra-long multi-walled carbon nanotubes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 77, 105681. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105681>
- Kagan, V. E., Bayir, H., i Shvedova, A. A. (2005). Nanomedicine and nanotoxicology: Two sides of the same coin. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 1(4), 313–316. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2005.10.003>
- Kang, S.-W., Wei, W.-C., Tsai, S.-H., i Yang, S.-Y. (2006). Experimental investigation of silver nano-fluid on heat pipe thermal performance. *Applied Thermal Engineering*, 26(17–18), 2377–2382. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.02.020>
- Karthikeyan, A., Coulombe, S., Kietzig, A. M., Stein, R. S., i van de Ven, T. (2018). Interaction of oxygen functionalized multi-walled carbon nanotube nanofluids with copper. *Carbon*, 140, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.051>

- Kim, B. H., i Peterson, G. P. (2007). Effect of Morphology of Carbon Nanotubes on Thermal Conductivity Enhancement of Nanofluids. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 21(3), 451–459. <https://doi.org/10.2514/1.18341>
- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., i McEuen, P. L. (2001). Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical Review Letters*, 87(21), 215502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.215502>
- Kim, S. H., Choi, S. R., i Kim, D. (2007). Thermal Conductivity of Metal-Oxide Nanofluids: Particle Size Dependence and Effect of Laser Irradiation. *Journal of Heat Transfer*, 129(3), 298–307. <https://doi.org/10.1115/1.2427071>
- Koczkur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., i Skrabalak, S. E. (2015). Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*, 44(41), 17883–17905. <https://doi.org/10.1039/C5DT02964C>
- Kolanowska, A., Kuziel, A., Li, Y., Jurczyk, S., i Boncel, S. (2017). Rieche formylation of carbon nanotubes – one-step and versatile functionalization route. *RSC Advances*, 7(81), 51374–51381. <https://doi.org/10.1039/C7RA10525H>
- Krause, B., Petzold, G., Pegel, S., i Pötschke, P. (2009). Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers. *Carbon*, 47(3), 602–612. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.040>
- Krieger, I. M., i Dougherty, T. J. (1959). A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3(1), 137–152. <https://doi.org/10.1122/1.548848>
- Krishna, Y., Faizal, M., Saidur, R., Ng, K. C., i Aslfattahi, N. (2020). State-of-the-art heat transfer fluids for parabolic trough collector. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 152, 119541. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119541>
- Kulkarni, D. P., Das, D. K., i Patil, S. L. (2007). Effect of Temperature on Rheological Properties of Copper Oxide Nanoparticles Dispersed in Propylene Glycol and Water Mixture. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(7), 2318–2322. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.437>
- Kumanek, B., i Janas, D. (2019). Thermal conductivity of carbon nanotube networks: A review. *Journal of Materials Science*, 54(10), 7397–7427. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03368-0>
- Kumar, D. H., Patel, H. E., Kumar, V. R. R., Sundararajan, T., Pradeep, T., i Das, S. K. (2004). Model for Heat Conduction in Nanofluids. *Physical Review Letters*, 93(14), 144301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.144301>
- Kumar, L. H., Kazi, S. N., Masjuki, H. H., i Zubir, M. N. M. (2022). A review of recent advances in green nanofluids and their application in thermal systems. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132321. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132321>
- Kumar, P. G., Kumaresan, V., i Velraj, R. (2016). Experimental investigation on thermophysical properties of solar glycol dispersed with multi-walled carbon nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24(10), 641–652. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2016.1219852>
- Kumar, S. A., Meenakshi, K. S., Narashimhan, B. R. V., Srikanth, S., i Arthanareeswaran, G. (2009). Synthesis and characterization of copper nanofluid by a novel one-step method. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.027>
- Kumaresan, V., i Velraj, R. (2012). Experimental investigation of the thermo-physical properties of water–ethylene glycol mixture based CNT nanofluids. *Thermochimica Acta*, 545, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.017>
- Kyrychenko, A., Korsun, O. M., Gubin, I. I., Kovalenko, S. M., i Kalugin, O. N. (2015). Atomistic Simulations of Coating of Silver Nanoparticles with Poly(vinylpyrrolidone) Oligomers:

- Effect of Oligomer Chain Length. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(14), 7888–7899. <https://doi.org/10.1021/jp510369a>
- LaKind, J. S., McKenna, E. A., Hubner, R. P., i Tardiff, R. G. (1999). A Review of the Comparative Mammalian Toxicity of Ethylene Glycol and Propylene Glycol. *Critical Reviews in Toxicology*, 29(4), 331–365. <https://doi.org/10.1080/10408449991349230>
- Lam, C.-W. (2003). Pulmonary Toxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation. *Toxicological Sciences*, 77(1), 126–134. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg243>
- Lamas, B., Abreu, B., Fonseca, A., Martins, N., i Oliveira, M. (2012). Assessing colloidal stability of long term MWCNT based nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 381(1), 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.014>
- Lee, J., Kim, D., i Yoon, Y. J. (2019). Specific heat measurements of CNT nanofluids. *International Journal of Nanotechnology*, 16(4/5), 289. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2019.104474>
- Lee, J.-H., Lee, S.-H., Choi, C., Jang, S., i Choi, S. (2010). A Review of Thermal Conductivity Data, Mechanisms and Models for Nanofluids. *International Journal of Micro-Nano Scale Transport*, 1(4), 269–322. <https://doi.org/10.1260/1759-3093.1.4.269>
- Lee, S., Choi, S. U.-S., Li, S., i Eastman, J. A. (1999). Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*, 121(2), 280–289. <https://doi.org/10.1115/1.2825978>
- Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., i Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), 2581–2602. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>
- Lenert, A., i Wang, E. N. (2012). Optimization of nanofluid volumetric receivers for solar thermal energy conversion. *Solar Energy*, 86(1), 253–265. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.09.029>
- Leong, K. C., Yang, C., i Murshed, S. M. S. (2006). A model for the thermal conductivity of nanofluids – the effect of interfacial layer. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(2), 245–254. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-9018-9>
- Leong, K., Mohd Nurfadhillah, H., Mohd, S., i Amer, N. (2016). The effect of surfactant on stability and thermal conductivity of carbon nanotube based nanofluids. *Thermal Science*, 20(2), 429–436. <https://doi.org/10.2298/TSCI130914078L>
- Li, H., i Qiu, Y. (2019). Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants. *Royal Society Open Science*, 6(7), 190241. <https://doi.org/10.1098/rsos.190241>
- Li, J., Zhang, X., Xu, B., i Yuan, M. (2021). Nanofluid research and applications: A review. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 127, 105543. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105543>
- Li, L.-J., Nicholas, R. J., Chen, C.-Y., Darton, R. C., i Baker, S. C. (2005). Comparative study of photoluminescence of single-walled carbon nanotubes wrapped with sodium dodecyl sulfate, surfactin and polyvinylpyrrolidone. *Nanotechnology*, 16(5), S202–S205. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/5/012>
- Li, Q., Liu, C., Wang, X., i Fan, S. (2009). Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method. *Nanotechnology*, 20(14), 145702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/14/145702>
- Li, Q.-S., Su, M.-G., i Wang, S. (2007). Densities and Excess Molar Volumes for Binary Glycerol + 1-Propanol, + 2-Propanol, + 1,2-Propanediol, and + 1,3-Propanediol Mixtures at Different Temperatures. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 52(3), 1141–1145. <https://doi.org/10.1021/je0604961>

- Lin, D., Liu, N., Yang, K., Xing, B., i Wu, F. (2010). Different stabilities of multiwalled carbon nanotubes in fresh surface water samples. *Environmental Pollution*, 158(5), 1270–1274. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.020>
- Lin, M., Tan, J. P. Y., Boothroyd, C., Loh, K. P., Tok, E. S., i Foo, Y.-L. (2007). Dynamical Observation of Bamboo-like Carbon Nanotube Growth. *Nano Letters*, 7(8), 2234–2238. <https://doi.org/10.1021/nl070681x>
- Liu, K., Wang, N., Pan, Y., Alahmadi, T. A., Alharbi, S. A., Jhanani, G. K., i Brindhadevi, K. (2024). Photovoltaic thermal system with phase changing materials and MWCNT nanofluids for high thermal efficiency and hydrogen production. *Fuel*, 355, 129457. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129457>
- Liu, M.-S., Ching-Cheng Lin, M., Huang, I.-T., i Wang, C.-C. (2005). Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 32(9), 1202–1210. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2005.05.005>
- Liu, M.-S., Lin, M. C.-C., Tsai, C. Y., i Wang, C.-C. (2006). Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(17–18), 3028–3033. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.02.012>
- Liu, Z., i Zhu, Q. (2011). Application of aqueous nanofluids in a horizontal mesh heat pipe. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.07.001>
- Lo, C.-H., Tsung, T.-T., Chen, L.-C., Su, C.-H., i Lin, H.-M. (2005). Fabrication of copper oxide nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS). *Journal of Nanoparticle Research*, 7(2–3), 313–320. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-7770-x>
- Lyu, Z., Asadi, A., Alarifi, I. M., Ali, V., i Foong, L. K. (2020). Thermal and Fluid Dynamics Performance of MWCNT-Water Nanofluid Based on Thermophysical Properties: An Experimental and Theoretical Study. *Scientific Reports*, 10(1), 5185. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62143-3>
- Mafuné, F., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T., i Sawabe, H. (2000). Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(39), 9111–9117. <https://doi.org/10.1021/jp001336y>
- Malikov, E. Y., Muradov, M. B., Akperov, O. H., Eyvazova, G. M., Puskás, R., Madarász, D., Nagy, L., Kukovecz, Á., i Kónya, Z. (2014). Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol based multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 61, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.03.026>
- Mary, A. H., Suganthi, K. S., i Rajan, K. S. (2013). Mechanistic Investigations of Viscosity and Thermal Conductivity Enhancement in Multi-Walled Carbon Nanotubes-Propylene Glycol Nanofluids. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 5(10), 1125–1129. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1673>
- Masoumi, N., Sohrabi, N., i Behzadmehr, A. (2009). A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(5), 055501. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055501>
- Matsumoto, Y., Touhara, H., Nakanishi, K., i Watanabe, N. (1977). Molar excess enthalpies for water + ethanediol, + 1,2-propanediol, and + 1,3-propanediol at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 9(8), 801–805. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90024-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90024-6)
- Maxwell, J. C. (1873). *A Treatise on Electricity and Magnetism* (T. 1). Clarendon Press, Oxford, U.K.,. <https://books.google.pl/books?hl=pl&lr=iid=92QSAAAIAAJioi=fndipg=PR5iots=SpSIjsjF9>

- 0isig=v_kVwA9Qb1K4tLo-
Hzo4joXDmlkiredir_esc=y#v=snippetiq=thermal%20conductivityif=false
- McNally, T., Pötschke, P., Halley, P., Murphy, M., Martin, D., Bell, S. E. J., Brennan, G. P., Bein, D., Lemoine, P., i Quinn, J. P. (2005). Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, *46*(19), 8222–8232. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.094>
- Meng, Z., Wu, D., Wang, L., Zhu, H., i Li, Q. (2012). Carbon nanotube glycol nanofluids: Photo-thermal properties, thermal conductivities and rheological behavior. *Particuology*, *10*(5), 614–618. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.04.001>
- Minea, A. A., i Moldoveanu, M. G. (2018). Overview of Hybrid Nanofluids Development and Benefits. *Journal of Engineering Thermophysics*, *27*(4), 507–514. <https://doi.org/10.1134/S1810232818040124>
- Mingo, N., i Broido, D. A. (2005). Length Dependence of Carbon Nanotube Thermal Conductivity and the “Problem of Long Waves”. *Nano Letters*, *5*(7), 1221–1225. <https://doi.org/10.1021/nl050714d>
- Mishra, P. C., Mukherjee, S., Nayak, S. K., i Panda, A. (2014). A brief review on viscosity of nanofluids. *International Nano Letters*, *4*(4), 109–120. <https://doi.org/10.1007/s40089-014-0126-3>
- Mohaček-Grošev, V., i Baran, N. (2020). Vibrational dynamics of 1,3-propanediol in liquid, polycrystalline and glassy states: A Raman spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *226*, 117567. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117567>
- Mohd Saidi, N., Norizan, M. N., Abdullah, N., Janudin, N., Kasim, N. A. M., Osman, M. J., i Mohamad, I. S. (2022). Characterizations of MWCNTs Nanofluids on the Effect of Surface Oxidative Treatments. *Nanomaterials*, *12*(7), 1071. <https://doi.org/10.3390/nano12071071>
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., i da Silva César, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *88*, 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>
- Moodley, P., Loos, J., Niemantsverdriet, J. W., i Thüne, P. C. (2009). Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter? *Carbon*, *47*(8), 2002–2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.046>
- Mooney, M. (1951). The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, *6*(2), 162–170. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(51\)90036-0](https://doi.org/10.1016/0095-8522(51)90036-0)
- Moore, K. E., Cretu, O., Mitome, M., i Golberg, D. (2016). In situ cyclic telescoping of multi-walled carbon nanotubes in a transmission electron microscope. *Carbon*, *107*, 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.067>
- Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Hauge, R. H., Smalley, R. E., Schmidt, J., i Talmon, Y. (2003). Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. *Nano Letters*, *3*(10), 1379–1382. <https://doi.org/10.1021/nl034524j>
- Moreira, R., Chenlo, F., i LeGall, D. (2009). Kinematic Viscosity and Refractive Index of Aqueous Solutions of Ethanol and Glycerol. *Industrial i Engineering Chemistry Research*, *48*(4), 2157–2161. <https://doi.org/10.1021/ie801410d>
- Moseenkov, S. I., Kuznetsov, V. L., Zolotarev, N. A., Kolesov, B. A., Prosvirin, I. P., Ishchenko, A. V., i Zavorin, A. V. (2023). Investigation of Amorphous Carbon in Nanostructured Carbon Materials (A Comparative Study by TEM, XPS, Raman Spectroscopy and XRD). *Materials*, *16*(3), 1112. <https://doi.org/10.3390/ma16031112>
- Mousa, M. G. (2011). Effect of nanofluid concentration on the performance of circular heat pipe. *Ain Shams Engineering Journal*, *2*(1), 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2011.03.003>

- Mukherjee, S., Mishra, P. C., i Chaudhuri, P. (2018). Stability of Heat Transfer Nanofluids—A Review. *ChemBioEng Reviews*, 5(5), 312–333. <https://doi.org/10.1002/cben.201800008>
- Muller, J., Decordier, I., Hoet, P. H., Lombaert, N., Thomassen, L., Huaux, F., Lison, D., i Kirsch-Volders, M. (2008). Clastogenic and aneugenic effects of multi-wall carbon nanotubes in epithelial cells. *Carcinogenesis*, 29(2), 427–433. <https://doi.org/10.1093/carcin/bgm243>
- Murshed, S. M. S., Castro, C. A. N. de, Lourenço, M. J. V., Lopes, M. L. M., i Santos, F. J. V. (2012). Current research and future applications of nano- and ionano-fluids. *Journal of Physics: Conference Series*, 395, 012117. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/395/1/012117>
- Murshed, S. M. S., i Estellé, P. (2017). A state of the art review on viscosity of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1134–1152. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.113>
- Murshed, S. M. S., Leong, K. C., i Yang, C. (2005). Enhanced thermal conductivity of TiO₂—Water based nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 44(4), 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2004.12.005>
- Murshed, S. M. S., Leong, K. C., i Yang, C. (2008). Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids – A critical review. *Applied Thermal Engineering*, 28(17–18), 2109–2125. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.01.005>
- Murshed, S. M. S., Leong, K. C., i Yang, C. (2009). A combined model for the effective thermal conductivity of nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 29(11–12), 2477–2483. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.12.018>
- Murshed, S. M. S., i Nieto de Castro, C. A. (2011). Forces Convective Heat Transfer of Nanofluids in Minichannels. W *Two Phase Flow, Phase Change and Numerical Modeling* (s. 419–434).
- Murshed, S. M. S., i Nieto de Castro, C. A. (2012). Nanofluids as Advanced Coolants. W A. Mohammad i Inamuddin (Red.), *Green Solvents I* (s. 397–415). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1712-1_14
- Murshed, S. M. S., i Nieto de Castro, C. A. (2014). Superior thermal features of carbon nanotubes-based nanofluids – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 155–167. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.017>
- Murshed, S. M. S., i Nieto de Castro, C. A. (2017). A critical review of traditional and emerging techniques and fluids for electronics cooling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 821–833. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.112>
- Nair, B. (1998). Final Report On the Safety Assessment of Polyvinylpyrrolidone (PVP). *International Journal of Toxicology*, 17(4_suppl), 95–130. <https://doi.org/10.1177/109158189801700408>
- Nakhaei Pour, A., Gholizadeh, M., Housaindokht, M., Moosavi, F., i Monhemi, H. (2017). A new method for preparing mono-dispersed nanoparticles using magnetized water. *Applied Physics A*, 123(4), 269. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0876-7>
- Namburu, P. K., Das, D. K., Tanguturi, K. M., i Vajjha, R. S. (2009). Numerical study of turbulent flow and heat transfer characteristics of nanofluids considering variable properties. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(2), 290–302. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2008.01.001>
- Nasouri, K., Shoushtari, A. M., i Mojtahedi, M. R. M. (2017). Synthesis and characterization of highly dispersed multi-walled carbon nanotubes/polyvinylpyrrolidone composite nanofibers for EMI shielding application. *Polymer Composites*, 38(9), 2026–2034. <https://doi.org/10.1002/pc.23774>
- Nguyen, C. T., Desgranges, F., Roy, G., Galanis, N., Maré, T., Boucher, S., i Angue Mintsa, H. (2007). Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids –

- Hysteresis phenomenon. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 28(6), 1492–1506. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2007.02.004>
- Nieto de Castro, C. A., Li, S. F. Y., Nagashima, A., Trengove, R. D., i Wakeham, W. A. (1986). Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15(3), 1073–1086. <https://doi.org/10.1063/1.555758>
- Nieto de Castro, C. A., Lourenço, M. J. V., Ribeiro, A. P. C., Langa, E., Vieira, S. I. C., Goodrich, P., i Hardacre, C. (2010). Thermal Properties of Ionic Liquids and IoNanofluids of Imidazolium and Pyrrolidinium Liquids. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 55(2), 653–661. <https://doi.org/10.1021/je900648p>
- Nieto de Castro, CarlosA., Vieira, SaloméI. C., Lourenço, MariaJ., i Murshed, S. M. S. (2017). Understanding Stability, Measurements, and Mechanisms of Thermal Conductivity of Nanofluids. *Journal of Nanofluids*, 6(5), 804–811. <https://doi.org/10.1166/jon.2017.1388>
- Ntim, S. A., Sae-Khow, O., Witzmann, F. A., i Mitra, S. (2011). Effects of polymer wrapping and covalent functionalization on the stability of MWCNT in aqueous dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355(2), 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.052>
- O’Connell, M. J., Bachilo, S. M., Huffman, C. B., Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Rialon, K. L., Boul, P. J., Noon, W. H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R. H., Weisman, R. B., i Smalley, R. E. (2002). Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297(5581), 593–596. <https://doi.org/10.1126/science.1072631>
- O’Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, J., Ausman, K. D., i Smalley, R. E. (2001). Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters*, 342(3–4), 265–271. <https://doi.org/b>
- Oh, D.-W., Jain, A., Eaton, J. K., Goodson, K. E., i Lee, J. S. (2008). Thermal conductivity measurement and sedimentation detection of aluminum oxide nanofluids by using the 3 ω method. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 29(5), 1456–1461. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2008.04.007>
- Omrani, A. N., Esmailzadeh, E., Jafari, M., i Behzadmehr, A. (2019). Effects of multi walled carbon nanotubes shape and size on thermal conductivity and viscosity of nanofluids. *Diamond and Related Materials*, 93, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.02.002>
- Pak, B. C., i Cho, Y. I. (1998). HYDRODYNAMIC AND HEAT TRANSFER STUDY OF DISPERSED FLUIDS WITH SUBMICRON METALLIC OXIDE PARTICLES. *Experimental Heat Transfer*, 11(2), 151–170. <https://doi.org/10.1080/08916159808946559>
- Palabiyik, I., Musina, Z., Witharana, S., i Ding, Y. (2011). Dispersion stability and thermal conductivity of propylene glycol-based nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(10), 5049–5055. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0485-x>
- Páramo, R., Zouine, M., Sobrón, F., i Casanova, C. (2006). Saturated Heat Capacities of Some Linear and Branched Alkylbenzenes between (332 and 401) K. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 51(1), 123–126. <https://doi.org/10.1021/je050273f>
- Park, C., Ounaies, Z., Watson, K. A., Crooks, R. E., Smith, J., Lowther, S. E., Connell, J. W., Siochi, E. J., Harrison, J. S., i Clair, T. L. S. (2002). Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical Physics Letters*, 364(3–4), 303–308. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01326-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01326-X)
- Parra-Vasquez, A. N. G., Behabtu, N., Green, M. J., Pint, C. L., Young, C. C., Schmidt, J., Kesselman, E., Goyal, A., Ajayan, P. M., Cohen, Y., Talmon, Y., Hauge, R. H., i Pasquali, M. (2010). Spontaneous Dissolution of Ultralong Single- and Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 4(7), 3969–3978. <https://doi.org/10.1021/nn100864v>

- Pastoriza-Gallego, M. J., Lugo, L., Legido, J. L., i Piñeiro, M. M. (2011). Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol-based Al₂O₃ nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 221. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-221>
- Patel, H. E., Das, S. K., Sundararajan, T., Sreekumaran Nair, A., George, B., i Pradeep, T. (2003). Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. *Applied Physics Letters*, 83(14), 2931–2933. <https://doi.org/10.1063/1.1602578>
- Patel, H. E., Sundararajan, T., i Das, S. K. (2008). A cell model approach for thermal conductivity of nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(1), 87–97. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9236-4>
- Patlolla, A., Knighten, B., i Tchounwou, P. (2010). Multi-walled carbon nanotubes induce cytotoxicity, genotoxicity and apoptosis in normal human dermal fibroblast cells. *Ethnicity i Disease*, 20(1 Suppl 1), S1-65–72.
- Pereira, J. E., Moita, A. S., i Moreira, A. L. N. (2022). The pressing need for green nanofluids: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107940. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107940>
- Piacenza, E., Presentato, A., i Turner, R. J. (2018). Stability of biogenic metal(loid) nanomaterials related to the colloidal stabilization theory of chemical nanostructures. *Critical Reviews in Biotechnology*, 38(8), 1137–1156. <https://doi.org/10.1080/07388551.2018.1440525>
- Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., i Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(11), 1276–1290. <https://doi.org/10.1039/B613962K>
- Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K., i Dai, H. (2006). Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Letters*, 6(1), 96–100. <https://doi.org/10.1021/nl052145f>
- Pradhan, N. R., Duan, H., Liang, J., i Iannacchione, G. S. (2009). The specific heat and effective thermal conductivity of composites containing single-wall and multi-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 20(24), 245705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/24/245705>
- Prasher, R., Bhattacharya, P., i Phelan, P. E. (2005). Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions (Nanofluids). *Physical Review Letters*, 94(2), 025901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.025901>
- Prieto, N. M. C. T., Souza, T. A., Egas, A. P., Ferreira, A. G. M., Lobo, L. Q., i Portugal, A. T. A. (2016). Liquid glycerol: Experimental densities at pressures of up to 25 MPa, and some derived thermodynamic properties. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 101, 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.05.006>
- Pulskamp, K., Diabate, S., i Krug, H. (2007). Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species in dependence on contaminants. *Toxicology Letters*, 168(1), 58–74. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2006.11.001>
- Qadariyah, L., Mahfud, Sumarno, Machmudah, S., Wahyudiono, Sasaki, M., i Goto, M. (2011). Degradation of glycerol using hydrothermal process. *Bioresource Technology*, 102(19), 9267–9271. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.066>
- Rahmati, A. R., i Reiszadeh, M. (2018). An experimental study on the effects of the use of multi-walled carbon nanotubes in ethylene glycol/water-based fluid with indirect heaters in gas pressure reducing stations. *Applied Thermal Engineering*, 134, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.01.111>
- Rodrigues, M., i Francesconi, A. Z. (2011). Experimental Study of the Excess Molar Volumes of Binary and Ternary Mixtures Containing Water + (1,2-Ethanediol, or 1,2-Propanediol, or 1,3-Propanediol, or 1,2-Butanediol) + (1-n-Butyl-3-methylimidazolium Bromide) at 298.15

- K and Atmospheric Pressure. *Journal of Solution Chemistry*, 40(11), 1863–1873.
<https://doi.org/10.1007/s10953-011-9756-5>
- Romero, C. M., Páez, M. S., i Pérez, D. (2008). A comparative study of the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1-propanol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, and 1,2,3-propanetriol at various temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(12), 1645–1653. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.07.005>
- Ruan, B., i Jacobi, A. M. (2012). Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 127.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-127>
- Ruddick, J. A. (1972). Toxicology, metabolism, and biochemistry of 1,2-propanediol. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 21(1), 102–111. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(72\)90032-4](https://doi.org/10.1016/0041-008X(72)90032-4)
- Rudyak, V. Y., i Tretiakov, D. S. (2019). Viscosity and rheology of the ethylene glycol based nanofluids with single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics: Conference Series*, 1382(1), 012100. <https://doi.org/10.1088/1757-1399/1382/1/012100>
- Rudyak, V. Ya., Pryazhnikov, M. I., Minakov, A. V., i Shupik, A. A. (2023). Comparison of thermal conductivity of nanofluids with single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 139, 110376. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110376>
- Sabri, F. N. A. M., Zakaria, M. R., i Akil, H. M. (2020). *Dispersion and stability of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in different solvents*. 020043.
<https://doi.org/10.1063/5.0024711>
- Sadri, R., Ahmadi, G., Togun, H., Dahari, M., Kazi, S. N., Sadeghinezhad, E., i Zubir, N. (2014). An experimental study on thermal conductivity and viscosity of nanofluids containing carbon nanotubes. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 151. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-151>
- Salazar, A. n. (2003). On thermal diffusivity. *European Journal of Physics*, 24(4), 351–358.
<https://doi.org/10.1088/0143-0807/24/4/353>
- Sanderson, D. M. (2011). A Note on Glycerol Formal as a Solvent in Toxicity Testing. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 11(1), 150–156. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1959.tb12538.x>
- Sandhu, H., i Gangacharyulu, D. (2017). An experimental study on stability and some thermophysical properties of multiwalled carbon nanotubes with water–ethylene glycol mixtures. *Particulate Science and Technology*, 35(5), 547–554.
<https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1180335>
- Sani, E., Papi, N., Mercatelli, L., i Żyła, G. (2018). Graphite/diamond ethylene glycol-nanofluids for solar energy applications. *Renewable Energy*, 126, 692–698.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.078>
- Sato, Y., Yokoyama, A., Shibata, K., Akimoto, Y., Ogino, S., Nodasaka, Y., Kohgo, T., Tamura, K., Akasaka, T., Uo, M., Motomiya, K., Jeyadevan, B., Ishiguro, M., Hatakeyama, R., Watari, F., i Tohji, K. (2005). Influence of length on cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes against human acute monocytic leukemia cell line THP-1 in vitro and subcutaneous tissue of rats in vivo. *Molecular BioSystems*, 1(2), 176. <https://doi.org/10.1039/b502429c>
- Satti, J. R., Das, D. K., i Ray, D. R. (2016). Measurements of Densities of Propylene Glycol-Based Nanofluids and Comparison With Theory. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 8(2), 021021. <https://doi.org/10.1115/1.4032671>
- Scheller, L., Dziadosz, J., Józwiak, B., Greer, H. F., Jędrzyśiak, R., Kolanowska, A., Dzido, G., Cwynar, K., Boncel, S., i Dzida, M. (2023). On twin substantially improved thermal properties and stability of pyrrolidinium-based ionanofluids with long multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 390, 122971.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122971>

- Scott, R. S., Frame, S. R., Ross, P. E., Loveless, S. E., i Kennedy, G. L. (2005). Inhalation Toxicity of 1,3-Propanediol in the Rat. *Inhalation Toxicology*, 17(9), 487–493. <https://doi.org/10.1080/08958370590964485>
- Sekhar, K. Ch., Surakasi, R., Garip, ilhan, Srujana, S., Kumar, V. V. P., i Begum, N. (2021). Evaluation of Physicothermal Properties of Solar Thermic Fluids Dispersed with Multiwalled Carbon Nanotubes and Prediction of Data Using Artificial Neural Networks. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2021/7306189>
- Sekrani, G., i Poncet, S. (2018). Ethylene- and Propylene-Glycol Based Nanofluids: A Litterature Review on Their Thermophysical Properties and Thermal Performances. *Applied Sciences*, 8(11), Art. 11. <https://doi.org/10.3390/app8112311>
- Shahrul, I. M., Mahbulul, I. M., Khaleduzzaman, S. S., Saidur, R., i Sabri, M. F. M. (2014). A comparative review on the specific heat of nanofluids for energy perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.081>
- Shahrul, I. M., Mahbulul, I. M., Saidur, R., i Sabri, M. F. M. (2016). Experimental investigation on Al₂O₃–W, SiO₂–W and ZnO–W nanofluids and their application in a shell and tube heat exchanger. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 97, 547–558. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.02.016>
- Shanov, V., Yeo-Heung, Y., i Schulz, M. J. (2006). Synthesis and characterization of carbon nanotube materials (review). *Journal of the University Chemical Technology and Metallurgy*, 377–390.
- Sharma, A. K., Tiwari, A. K., i Dixit, A. R. (2016). Rheological behaviour of nanofluids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 779–791. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.033>
- Shende, R. C., i Ramaprabhu, S. (2016). Thermo-optical properties of partially unzipped multiwalled carbon nanotubes dispersed nanofluids for direct absorption solar thermal energy systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.037>
- Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S., Schwegler-Berry, D., Hubbs, A. F., Antonini, J., Evans, D. E., Ku, B.-K., Ramsey, D., Maynard, A., Kagan, V. E., Castranova, V., i Baron, P. (2005). Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 289(5), L698–L708. <https://doi.org/10.1152/ajplung.00084.2005>
- Si, R., Zhang, Y.-W., You, L.-P., i Yan, C.-H. (2006). Self-Organized Monolayer of Nanosized Ceria Colloids Stabilized by Poly(vinylpyrrolidone). *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(12), 5994–6000. <https://doi.org/10.1021/jp057501x>
- Singh, A. K., i Raykar, V. S. (2008). Microwave synthesis of silver nanofluids with polyvinylpyrrolidone (PVP) and their transport properties. *Colloid and Polymer Science*, 286(14–15), 1667–1673. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1932-9>
- Singh, N., Chand, G., i Kanagaraj, S. (2012). Investigation of Thermal Conductivity and Viscosity of Carbon Nanotubes–Ethylene Glycol Nanofluids. *Heat Transfer Engineering*, 33(9), 821–827. <https://doi.org/h>
- Singh, S., i Ghosh, S. K. (2022). A unique artificial intelligence approach and mathematical model to accurately evaluate viscosity and density of several nanofluids from experimental data. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 640, 128389. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128389>
- Sobczak, J., Vallejo, J. P., Traciak, J., Hamze, S., Fal, J., Estellé, P., Lugo, L., i Żyła, G. (2021). Thermophysical profile of ethylene glycol based nanofluids containing two types of carbon

- black nanoparticles with different specific surface areas. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115255. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115255>
- Spangler, J., i Davies, E. (1943). Freezing Points, Densities, and Refractive Indexes of System Glycerol-Ethylene Glycol-Water. *Industrial i Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(2), 96–99. <https://doi.org/10.1021/i560114a004>
- Starace, A. K., Gomez, J. C., Wang, J., Pradhan, S., i Glatzmaier, G. C. (2011). Nanofluid heat capacities. *Journal of Applied Physics*, 110(12), 124323. <https://doi.org/10.1063/1.3672685>
- Stryczniewicz, W. (2015). *Badanie poprzecznej składowej procesu dyfuzji ciepła dla cienkowarstwowego pokrycia grafitowego*. Wojskowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego.
- Stynoski, P., Mondal, P., Wotring, E., i Marsh, C. (2013). Characterization of silica-functionalized carbon nanotubes dispersed in water. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(1), 1396. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1396-1>
- Surakasi, R., Sagari, J., Vinjamuri, K. B., Sanduru, B., i Vadapalli, S. (2021). Stability and Thermo-Physical Properties of Ethylene Glycol Based Nanofluids for Solar Thermal Applications. *International Journal of Heat and Technology*, 39(1), 137–144. <https://doi.org/10.18280/ijht.390114>
- Susterra® Propanediol HTF. (2016). *Susterra® Propanediol Heat Transfer Fluids*. https://covationbiopdo.com/wp-content/uploads/Susterra_Technical_Information_CPI_Susterra_White_Paper_2009.pdf
- Tahmasebi Sulgani, M., i Karimipour, A. (2019). Improve the thermal conductivity of 10w40-engine oil at various temperature by addition of Al₂O₃/Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 283, 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.140>
- Tam, N. T., Van Trinh, P., Anh, N. N., Hong, N. T., Hong, P. N., Minh, P. N., i Thang, B. H. (2018). Thermal Conductivity and Photothermal Conversion Performance of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2018/2750168>
- Tan, N., Zhang, Y., Wei, B., i Zou, C. (2018). Experimental investigation on optical and thermal properties of propylene glycol–water based nanofluids for direct absorption solar collectors. *Applied Physics A*, 124(8), 569. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1994-6>
- Tawfik, M. M. (2017). Experimental studies of nanofluid thermal conductivity enhancement and applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1239–1253. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.111>
- Taylor, R. A., Phelan, P. E., Otanicar, T. P., Walker, C. A., Nguyen, M., Trimble, S., i Prasher, R. (2011). Applicability of nanofluids in high flux solar collectors. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 3(2), 023104. <https://doi.org/10.1063/1.3571565>
- Teng, T.-P., i Yu, C.-C. (2013). Heat dissipation performance of MWCNTs nano-coolant for vehicle. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 49, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.03.007>
- Tomczyk, M. M., Boncel, S., Herman, A., Krawczyk, T., Jakóbiak-Kolon, A., Pawlyta, M., Krzywiecki, M., Chrobak, A., Minoshima, M., Sugihara, F., Kikuchi, K., i Kuźnik, N. (2020). Oxygen Functional Groups on MWCNT Surface as Critical Factor Boosting T₂ Relaxation Rate of Water Protons: Towards Improved CNT-Based Contrast Agents. *International Journal of Nanomedicine, Volume 15*, 7433–7450. <https://doi.org/10.2147/IJN.S257230>
- Traciak, J., Sobczak, J., i Żyła, G. (2023). The experimental study of the surface tension of titanium dioxide–ethylene glycol nanofluids. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 145, 115494. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115494>

- Tsai, T.-H., Kuo, L.-S., Chen, P.-H., i Yang, C.-T. (2008). Effect of viscosity of base fluid on thermal conductivity of nanofluids. *Applied Physics Letters*, 93(23), 233121. <https://doi.org/10.1063/1.3046732>
- Tsang, S. C., Chen, Y. K., Harris, P. J. F., i Green, M. L. H. (1994). A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature*, 372(6502), 159–162. <https://doi.org/10.1038/372159a0>
- Tsierkezos, N. G., i Molinou, I. E. (1998). Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 43(6), 989–993. <https://doi.org/10.1021/je9800914>
- Uosaki, Y., Kitaura, S., i Moriyoshi, T. (2004). Static Relative Permittivities of Polyhydric Alcohols under Pressures up to 300 MPa at 298.15 K. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 49(5), 1410–1413. <https://doi.org/10.1021/je049883q>
- Vajjha, R. S., Das, D. K., i Chukwu, G. A. (2015). An Experimental Determination of the Viscosity of Propylene Glycol/Water Based Nanofluids and Development of New Correlations. *Journal of Fluids Engineering*, 137(8), 081201. <https://doi.org/10.1115/1.4029928>
- Vallejo, J., Sani, E., Żyła, G., i Lugo, L. (2019). Tailored silver/graphene nanoplatelet hybrid nanofluids for solar applications. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 112007. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112007>
- Vallejo, J., Żyła, G., Fernández-Seara, J., i Lugo, L. (2019). Influence of Six Carbon-Based Nanomaterials on the Rheological Properties of Nanofluids. *Nanomaterials*, 9(2), 146. <https://doi.org/10.3390/nano9020146>
- Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K.-H., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., Rinaudo, M., i Schué, F. (2012). Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, 84(2), 377–410. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>
- Wakabayashi, T., Adachi, K., i Popinigis, J. (1991). Effects of Alkyl Alcohols and Related Chemicals on Rat Liver Structure and Function. *Pathology International*, 41(6), 405–413. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1827.1991.tb03207.x>
- Wang, B., Liu, S., Zhu, Y., i Ge, S. (2014). Influence of polyvinyl pyrrolidone on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 88(13), 2385–2390. <https://doi.org/10.1134/S0036024414130020>
- Wang, B.-X., Zhou, L.-P., i Peng, X.-F. (2003). A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46(14), 2665–2672. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(03\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(03)00016-4)
- Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Wang, X., i Ding, S. (2005). Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 94(2–3), 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.005>
- Wang, X., Li, X., i Yang, S. (2009). Influence of pH and SDBS on the Stability and Thermal Conductivity of Nanofluids. *Energy i Fuels*, 23(5), 2684–2689. <https://doi.org/10.1021/ef800865a>
- Wang, X., Qing, S., Luo, Z., Liu, Y., Shi, Z., i Li, J. (2023). Stability and Thermal Property Optimization of Propylene Glycol-Based MWCNT Nanofluids. *Fluid Dynamics i Materials Processing*, 19(9), 2399–2416. <https://doi.org/10.32604/fdmp.2023.028024>
- Wang, X., Xu, X., i Choi, S. U. S. (1999). Thermal Conductivity of Nanoparticle—Fluid Mixture. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 13(4), 474–480. <https://doi.org/10.2514/2.6486>
- Wang, Y., Vasileva, D., Zustiak, S. P., i Kuljanishvili, I. (2017). Raman spectroscopy enabled investigation of carbon nanotubes quality upon dispersion in aqueous environments. *Biointerphases*, 12(1), 011004. <https://doi.org/10.1116/1.4978922>

- Wang, Y., Zhou, J., i Guo, X. (2015). Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: A review. *RSC Advances*, 5(91), 74611–74628. <https://doi.org/10.1039/C5RA11957J>
- Warheit, D. B. (2006). What is currently known about the health risks related to carbon nanotube exposures? *Carbon*, 44(6), 1064–1069. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.10.013>
- Warrier, P., i Teja, A. (2011). Effect of particle size on the thermal conductivity of nanofluids containing metallic nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 247. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-247>
- Wen, D., i Ding, Y. (2004). Effective Thermal Conductivity of Aqueous Suspensions of Carbon Nanotubes (Carbon Nanotube Nanofluids). *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 18(4), 481–485. <https://doi.org/10.2514/1.9934>
- Winek, C. L., Shingleton, D. P., i Shanor, S. P. (1978). Ethylene and Diethylene Glycol Toxicity. *Clinical Toxicology*, 13(2), 297–324. <https://doi.org/10.3109/15563657808988239>
- Woodward, S., i Gershun, A. (1993). Characterization of Used Engine Coolant by Statistical Analysis. W R. Beal, *Engine Coolant Testing: Third Volume* (s. 234–245). ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. <https://doi.org/10.1520/STP25169S>
- Wozniak, M., Danelska, A., Kata, D., i Szafran, M. (2013). New anhydrous aluminum nitride dispersions as potential heat-transferring media. *Powder Technology*, 235, 717–722. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.11.023>
- Xia, R., Wang, R., Hasa, B., Lee, A., Liu, Y., Ma, X., i Jiao, F. (2023). Electrosynthesis of ethylene glycol from C1 feedstocks in a flow electrolyzer. *Nature Communications*, 14(1), 4570. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40296-9>
- Xie, H., Cai, A., i Wang, X. (2007). Thermal diffusivity and conductivity of multiwalled carbon nanotube arrays. *Physics Letters A*, 369(1–2), 120–123. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.02.079>
- Xie, H., i Chen, L. (2009). Adjustable thermal conductivity in carbon nanotube nanofluids. *Physics Letters A*, 373(21), 1861–1864. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.03.037>
- Xie, H., i Chen, L. (2011). Review on the Preparation and Thermal Performances of Carbon Nanotube Contained Nanofluids. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 56(4), 1030–1041. <https://doi.org/10.1021/je101026j>
- Xie, H., Fujii, M., i Zhang, X. (2005). Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(14), 2926–2932. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.10.040>
- Xie, H., Lee, H., Youn, W., i Choi, M. (2003). Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. *Journal of Applied Physics*, 94(8), 4967–4971. <https://doi.org/10.1063/1.1613374>
- Xie, H., Wang, J., Xi, T., i Liu, Y. (2002). Thermal Conductivity of Suspensions Containing Nanosized SiC Particles. *International Journal of Thermophysics*, 23(2), 571–580. <https://doi.org/10.1023/A:1015121805842>
- Xie, H., Wang, J., Xi, T., Liu, Y., Ai, F., i Wu, Q. (2002). Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. *Journal of Applied Physics*, 91(7), 4568–4572. <https://doi.org/10.1063/1.1454184>
- Xie, H., Yu, W., i Chen, W. (2010). MgO nanofluids: Higher thermal conductivity and lower viscosity among ethylene glycol-based nanofluids containing oxide nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 5(5), 463–472. <https://doi.org/10.1080/17458081003628949>
- Xing, M., Yu, J., i Wang, R. (2015). Thermo-physical properties of water-based single-walled carbon nanotube nanofluid as advanced coolant. *Applied Thermal Engineering*, 87, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.05.033>

- Xuan, Y., i Li, Q. (2000). Heat transfer enhancement of nanofluids. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 21(1), 58–64. [https://doi.org/10.1016/S0142-727X\(99\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0142-727X(99)00067-3)
- Xuan, Y., Li, Q., i Hu, W. (2003). Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids. *AIChE Journal*, 49(4), 1038–1043. <https://doi.org/10.1002/aic.690490420>
- Xuan, Y., i Roetzel, W. (2000). Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43(19), 3701–3707. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(99\)00369-5](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(99)00369-5)
- Xue, Q., i Xu, W.-M. (2005). A model of thermal conductivity of nanofluids with interfacial shells. *Materials Chemistry and Physics*, 90(2–3), 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.029>
- Xue, Q.-Z. (2003). Model for effective thermal conductivity of nanofluids. *Physics Letters A*, 307(5–6), 313–317. [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(02\)01728-0](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(02)01728-0)
- Yadav, D., Naruka, D. S., i Kumar Singh, P. (2020). Employing ANN Model for Prediction of Thermal Conductivity of CNT nanofluids. *2020 International Conference on Contemporary Computing and Applications (IC3A)*, 163–168. <https://doi.org/10.1109/IC3A48958.2020.233290>
- Yadav, P., Gupta, S. M., i Sharma, S. K. (2022). A review on stabilization of carbon nanotube nanofluid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(12), 6537–6561. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10999-6>
- Yang, B. (2008). Thermal Conductivity Equations Based on Brownian Motion in Suspensions of Nanoparticles (Nanofluids). *Journal of Heat Transfer*, 130(4), 042408. <https://doi.org/10.1115/1.2789721>
- Yang, L., Ji, W., Mao, M., i Huang, J. (2020). Dynamic stability, sedimentation, and time-dependent heat transfer characteristics of TiO₂ and CNT nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 141(3), 1183–1195. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09103-w>
- Yang, X., Kim, D. S., Choi, H. S., Kim, C. K., Thapa, L. P., Park, C., i Kim, S. W. (2017). Repeated batch production of 1,3-propanediol from biodiesel derived waste glycerol by *Klebsiella pneumoniae*. *Chemical Engineering Journal*, 314, 660–669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.029>
- Yaqoob, A. A., Umar, K., i Ibrahim, M. N. M. (2020). Silver nanoparticles: Various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. *Applied Nanoscience*, 10(5), 1369–1378. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01318-w>
- Younes, H., Mao, M., Sohel Murshed, S. M., Lou, D., Hong, H., i Peterson, G. P. (2022). Nanofluids: Key parameters to enhance thermal conductivity and its applications. *Applied Thermal Engineering*, 207, 118202. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118202>
- Yu, J., Grossiord, N., Koning, C. E., i Loos, J. (2007). Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*, 45(3), 618–623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.010>
- Yu, W., i Choi, S. U. S. (2003). The Role of Interfacial Layers in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids: A Renovated Maxwell Model. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(1/2), 167–171. <https://doi.org/10.1023/A:1024438603801>
- Yu, W., i Choi, S. U. S. (2004). The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: A renovated Hamilton-Crosser model. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(4), 355–361. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-2601-7>
- Yu, W., France, D. M., Routbort, J. L., i Choi, S. U. S. (2008). Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements. *Heat Transfer Engineering*, 29(5), 432–460. <https://doi.org/10.1080/01457630701850851>

- Yu, W., i Xie, H. (2012). A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–17. <https://doi.org/10.1155/2012/435873>
- Yue, H., Zhao, Y., Ma, X., i Gong, J. (2012). Ethylene glycol: Properties, synthesis, and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(11), 4218. <https://doi.org/10.1039/c2cs15359a>
- Zábranský, M., Kolská, Z., Růžička, V., i Domalski, E. S. (2010). Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 39(1), 013103. <https://doi.org/10.1063/1.3182831>
- Zalecenie Komisji UE 2011/696/UE. (2011). *Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011 r. Dotyczące definicji nanomateriału*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX%3A32011H0696>
- Zaripov, Z. I., Aetov, A. U., Nakipov, R. R., Khairutdinov, V. F., Gumerov, F. M., i Abdulagatov, I. M. (2020). Isobaric heat capacity of 1,2-propanediol at high temperatures and high pressures. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112935. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112935>
- Zemánková, K., Troncoso, J., i Romani, L. (2013). Excess volumes and excess heat capacities for alkanediol+water systems in the temperature interval (283.15–313.15)K. *Fluid Phase Equilibria*, 356, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.06.041>
- Zeroual, S., Estellé, P., Cabaleiro, D., Vigolo, B., Emo, M., Halim, W., i Ouaskit, S. (2020). Ethylene glycol based silver nanoparticles synthesized by polyol process: Characterization and thermophysical profile. *Journal of Molecular Liquids*, 310, 113229. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113229>
- Zhang, F., Zhang, H., Zhang, Z., Chen, Z., i Xu, Q. (2008). Modification of Carbon Nanotubes: Water-Soluble Polymers Nanocrystal Wrapping to Periodic Patterning with Assistance of Supercritical CO₂. *Macromolecules*, 41(12), 4519–4523. <https://doi.org/10.1021/ma800514a>
- Zhang, N., Xie, J., i Varadan, V. K. (2006). Soluble functionalized carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposite as the electrode for glucose sensing. *Smart Materials and Structures*, 15(1), 123–128. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/1/040>
- Zhang, R., Qing, S., Zhang, X., Luo, Z., i Liu, Y. (2023). Enhanced thermal conductivity in Ag-H₂O nanofluids by nanoparticles of different shapes: Insights from molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 388, 122750. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122750>
- Zhang, Y., i Xu, X. (2020). Predicting the thermal conductivity enhancement of nanofluids using computational intelligence. *Physics Letters A*, 384(20), 126500. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126500>
- Zhao, N., Li, S., i Yang, J. (2016). A review on nanofluids: Data-driven modeling of thermalphysical properties and the application in automotive radiator. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 596–616. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.029>
- Zhou, L. G., i Shi, S.-Q. (2003). Formation energy of Stone–Wales defects in carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 83(6), 1222–1224. <https://doi.org/10.1063/1.1599961>
- Zhou, L.-P., Wang, B.-X., Peng, X.-F., Du, X.-Z., i Yang, Y.-P. (2010). On the Specific Heat Capacity of CuO Nanofluid. *Advances in Mechanical Engineering*, 2, 172085. <https://doi.org/10.1155/2010/172085>
- Zhu, H., Lin, Y., i Yin, Y. (2004). A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.026>
- Zorębski, E., Dzida, M., i Piotrowska, M. (2008). Study of the Acoustic and Thermodynamic Properties of 1,2- and 1,3-Propanediol by Means of High-Pressure Speed of Sound

- Measurements at Temperatures from (293 to 318) K and Pressures up to 101 MPa. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 53(1), 136–144. <https://doi.org/10.1021/je7004374>
- Zorębski, E., i Góralski, P. (2007). Molar heat capacities for (1-butanol+1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-butanediol, and 2-methyl-2,4-pentanediol) as function of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(12), 1601–1607. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.04.011>
- Zorębski, E., i Lubowiecka-Kostka, B. (2009). Thermodynamic and transport properties of (1,2-ethanediol+1-nonanol) at temperatures from (298.15 to 313.15)K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(2), 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.09.018>
- Zorębski, E., Musiał, M., Bałuszyńska, K., Zorębski, M., i Dzida, M. (2018). Isobaric and Isochoric Heat Capacities as Well as Isentropic and Isothermal Compressibilities of Di- and Trisubstituted Imidazolium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature. *Industrial i Engineering Chemistry Research*, 57(14), 5161–5172. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00506>
- Zorębski, E., i Waligóra, A. (2008). Densities, Excess Molar Volumes, and Isobaric Thermal Expansibilities for 1,2-Ethanediol + 1-Butanol, or 1-Hexanol, or 1-Octanol in the Temperature Range from (293.15 to 313.15) K. *Journal of Chemical i Engineering Data*, 53(2), 591–595. <https://doi.org/10.1021/je700580g>
- Zorębski, E., Zorębski, M., Dzida, M., Goodrich, P., i Jacquemin, J. (2017). Isobaric and Isochoric Heat Capacities of Imidazolium-Based and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature: Modeling of Isobaric Heat Capacity. *Industrial i Engineering Chemistry Research*, 56(9), 2592–2606. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04780>
- Zou, H., Chen, C., Zha, M., Zhou, K., Xiao, R., Feng, Y., Qiu, L., Zhang, X., i Wang, Z. (2021). A Neural Regression Model for Predicting Thermal Conductivity of CNT Nanofluids with Multiple Base Fluids. *Journal of Thermal Science*, 30(6), 1908–1916. <https://doi.org/10.1007/s11630-021-1497-1>
- Żyła, G., Vallejo, J. P., Fal, J., i Lugo, L. (2018). Nanodiamonds – Ethylene Glycol nanofluids: Experimental investigation of fundamental physical properties. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 121, 1201–1213. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.073>
- Żyła, G., Vallejo, J. P., i Lugo, L. (2018). Isobaric heat capacity and density of ethylene glycol based nanofluids containing various nitride nanoparticle types: An experimental study. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 530–539. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.012>

11. CV i Dorobek naukowy



mgr inż. Karolina Brzoska

Data i miejsce urodzenia: 08 maja 1990 r., Koszalin
Boryszew S.A. Oddział Boryszew ERG w Sochaczewie
Dział Badawczo-Rozwojowy
ul. 15 sierpnia 106
96-500, Sochaczew
e-mail: karolina.brzoska@boryszewerg.com.pl

<https://www.boryszewerg.com.pl/>

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Instytut Chemii
Zespół Chemii Fizycznej
ul. Szkolna 9
40-006, Katowice
e-mail: kbrzoska@us.edu.pl

<http://www.zchf.us.edu.pl/>

WYKSZTAŁCENIE

11.2018 – obecnie **Chemia, Studia doktoranckie**

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Tytuł rozprawy doktorskiej: Otrzymywanie, właściwości i zastosowania nanofluidów z wielościennymi nanorurkami węglowymi i biopoliolami

02.2013 – 07.2014 **Biotechnologia, Studia magisterskie**

Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Leków i Biochemii
Politechnika Gdańska

Tytuł pracy: Translaktonizacja Nystatyny A1

10.2009 – 02.2013 **Chemia, Studia inżynierskie**

Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Leków i Biochemii
Politechnika Gdańska

Tytuł pracy: Właściwości fizykochemiczne przeciwnowotworowej pochodnej imidazoakrydonu C1311 w aspekcie przemian enzymatycznych

DOŚWIADCZENIE ZAWODOWE

12.2018 - obecnie **Szef Działu Badawczo-Rozwojowego**

Boryszew S.A. Oddział Boryszew ERG w Sochaczewie – Sochaczew

12.2015 – 10.2021 **Specjalista ds. Badań**

Chemical Advisory Sp. z o.o. – Warszawa

05.2017 – 11.2018 **Z-ca Szefa Działu Badawczo-Rozwojowego**

Boryszew S.A. Oddział Boryszew ERG w Sochaczewie – Sochaczew

03.2015 – 05.2017 **Młodszy Technolog**

Boryszew S.A. Oddział Boryszew ERG w Sochaczewie – Sochaczew

PUBLIKACJE

Brzóška, K.*, Musiał M., Sobolewska A., Zalewska K., Józwiak B., Dzido G., Nieto de Castro C.A.S., Boncel S., i Dzida M.* (2024) Ecological engine nanocoolant based on green components. *Applied Energy* (w przygotowaniu)

Brzóška, K.*, Sikorska, D., i Krakowiak, S. (2022). Electrochemical investigations on corrosivity of de-icing liquids for railway infrastructure. *OCHRONA PRZED KORROZJĄ*, 1(11), 16–21. <https://doi.org/10.15199/40.2022.11.3>

Brzóška, K., Sikorska, D., Terpiłowski, K.* , i Jamrozik, A. (2022). Innowacyjne środki do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem infrastruktury kolejowej. *PRZEMYSŁ CHEMICZNY*, 1(4), 29–32. <https://doi.org/10.15199/62.2022.4.1>

Brzóška, K.*, Golba, A., Kuczak, M., Mrozek-Wilczkiewicz, A., Boncel, S.* , i Dzida, M.* (2021). Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media. *ACS Sustainable Chemistry i Engineering*, 9(21), 7369–7378. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01944>

Brzóška, K., Józwiak, B., Golba, A., Dzida, M.* , i Boncel, S.* (2020). Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Fluids*, 5(4), Art. 4. <https://doi.org/10.3390/fluids5040241>; praca na zaproszenie (ang. invited paper) prof. Carlosa Nieto de Castro

Dzida, M., Krakowiak, S., **Czerniejewska, K.***, Matusiak, P., i Wawryniuk, A. (2017). Płyny do odladzania i zabezpieczenia przed oblodzeniem samolotów, bazujące na trójskładnikowym ekologicznym układzie glikoli propylenowych i glicerolu. *PRZEMYSŁ CHEMICZNY*, 1(6), 102–109. <https://doi.org/10.15199/62.2017.6.14>

Szwarc, K.* , Płosiński, M., **Czerniejewska, K.**, Laskowski, T., Leniak, A., Czub, J., Kubica, P., Sowiński, P., Pawlak, J., i Borowski, E. (2016). Intramolecular transformation of an antifungal antibiotic nystatin A₁ into its isomer, *iso*-nystatin A₁ – structural and molecular modeling studies. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54(12), 953–961. <https://doi.org/10.1002/mrc.4478>

PATENTY/ZGŁOSZENIA PATENTOWE

1. Patent pt.: Ecological composition for de-icing of ground infrastructure. Twórcy wynalazku: Banach R., Balcerak P., Bogucka-Botorowicz M., Czerniejewska K., Ilnicki M., Krohn M., Łuczkowska D. Wynalazek EP15460136.3A zgłoszony do Europejskiego Urzędu Patentowego w dniu 22.12.2015, publikacja EP3184600A1 w dniu 28.06.2017 r.
2. Zgłoszenie patentowe pt. Mieszanina odstrasżająca przeciw owadom do stosowania w przemyśle lotniczym. Twórcy wynalazku: Brzóska K., Ilnicka A., Sikorska D. P.440500 zgłoszona do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej w dniu 27.02.2022 r.
3. Zgłoszenie patentowe pt. Mieszanina odstrasżająca przeciw skąposzczetów do stosowania w przemyśle lotniczym. Twórcy wynalazku: Brzóska K., Ilnicka A., Sikorska D. P.440501 zgłoszona do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej w dniu 27.02.2022 r.
4. Zgłoszenie patentowe pt. Mieszanina do odladzania dla sektora kolejowego, w szczególności przeznaczona do odladzania układu jezdnego taboru kolejowego oraz torów kolejowych. Twórcy wynalazku: Brzóska K., Sikorska D., Wawryniuk A., Ilnicka A., Terpiłowski K. P.437940 zgłoszona do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej w dniu 22.05.2021 r.
5. Zgłoszenie patentowe pt. Nienewtonowska mieszanina przeciwołodziennowa dla sektora kolejowego, w szczególności przeznaczona do zabezpieczania przed oblodzeniem układu jezdnego taboru kolejowego oraz torów kolejowych. Twórcy wynalazku: Brzóska K., Sikorska D., Wawryniuk A., Ilnicka A., Terpiłowski K. P.438200 zgłoszona do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej w dniu 17.06.2021 r.

KONFERENCJE NAUKOWE

1. **10th Rostocker International Conference:** “Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems” Institute of Technical Thermodynamics, University of Rostock, **Rostock, Niemcy 9-10.09.2021** (on-line)
Brzóska K., Golba A., Dzida M.: “Multi-walled carbon nanotube-based nanofluids: from knowledge to industrial application” (komunikat ustny)
2. **49th Winter School on Wave and Quantum Acoustics,** 16th Winter Workshop on Molecular Acoustics, Relaxation and Calorimetric Methods: **Szczyrk, Polska, 24-26.02.2020**
Brzóska K., Zorebski E., Dzida M. “Long-term stability and thermal conductivity of multi walled carbon nanotubes dispersed in 1,2-propanediol and 1,3-propanediol by sonication” (komunikat ustny)
3. **9th Rostocker International Conference:** “Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems” Institute of Technical Thermodynamics, University of Rostock, **Rostock, Niemcy 15.10.2020** (on-line)
Brzóska K., Dzida M., Golba A., Boncel S.: “Thermal properties of stable nanofluids composed of multi-walled carbon nanotubes dispersed in 1,2-propanediol and 1,3-propanediol for heat transfer application” (komunikat ustny)

WSPÓŁPRACA NAUKOWA

1. Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej, współpraca w zakresie korozji elektrochemicznej ze szczególnym uwzględnieniem chronowoltamperometrii cyklicznej
2. Instytut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, współpraca w zakresie działania repelentnego mieszanin olejków eterycznych
3. NanoCarbon Group pod kierownictwem prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, współpraca w zakresie nanofluidów z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych oraz techniki TEM i cryo-TEM
4. Katedra Zjawisk Międzyfazowych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, współpraca w zakresie stabilności układów koloidalnych

PROJEKTY

12.2018–obecnie – Kierownik projektu dotyczącego optymalizacji składów i metody produkcji płynów i koncentratów płynów chłodniczych do samochodów oraz kosmetyków samochodowych pod marką **Borygo®**

12.2018–obecnie – Kierownik projektu dotyczącego optymalizacji składów i metody produkcji płynów i koncentratów płynów przenoszących ciepło pod marką **Ergolid®**

12.2018–obecnie – Kierownik projektu dotyczącego optymalizacji składów i metody produkcji estrów tereftalanu dioktylu (DOTP), adypinianu dioktylu (ADO) i sebacynianu dioktylu (SDO) oraz epoksydowanego oleju sojowego (ESBO), stosowanych jako plastyfikatory do polichlorku winylu

12.2018–obecnie – Kierownik projektu dotyczącego opracowania składów i metody produkcji środków do odladzania samolotów typu I i typu II oraz odladzania infrastruktury naziemnej pod marką **Borygo® Runway**.

04.2023–12.2023 – Współpraca z Orlen Południe S.A. - badania objęte klauzulą poufności

05.2021–10.2023 – Kierownik projektu dotyczącego opracowania składów i metody produkcji środków do przemysłowego mycia aluminium pod marką **AluClean**. Kierownik zespołu wdrożeniowego na liniach produkcyjnych w spółkach Automotive, Hucie aluminium, firmie produkującej armaturę

06.2018–03.2022 – Twórczyni założeń merytorycznych i wykonawca badań przemysłowych i prac rozwojowych oraz przedwdrożeńowych w projekcie POIR.01.01.01-00-0870/17 **Ekologiczne środki repelentne jako metoda skutecznej eliminacji kolizji statków powietrznych z ptakami w portach lotniczych**, współfinansowanym przez NCBiR

06.2018–04.2022 – Nadzór merytoryczny nad realizacją i wykonawca w projekcie POIR.01.02.00-00-00031/17 **Ekologiczny płyn do chłodnic samochodowych o innowacyjnych parametrach użytkowych**, współfinansowanym przez NCBiR

03.2020–05.2020 – Opracowanie składów, metody produkcji wraz z pozyskaniem pozwoleń na obrót produktów biobójczych z gamy ERG CleanSkin oraz z uruchomienie produkcji w czasie COVID-19: **ERG CleanSkin** Płyny o działaniu wirusobójczym, grzybobójczym i bakterioobójczym przeznaczony do higienicznej i chirurgicznej dezynfekcji rąk oraz dezynfekcji powierzchni, materiałów, wyposażenia i mebli, które nie są stosowane w bezpośrednim kontakcie z żywnością ani paszami, a także w obiektach prywatnych, publicznych i przemysłowych oraz innych obiektach wykorzystywanych w działalności zawodowej (np. obiektach ochrony zdrowia)

10.2016–05.2018 – Twórczyni założeń merytorycznych i wykonawca badań przemysłowych i prac rozwojowych w projekcie POIR.01.02.00-00-0004/16 **Innowacyjne środki do odladzania i zabezpieczenia przed oblodzeniem infrastruktury kolejowej**, współfinansowanym przez NCBiR

03.2015–11.2015 – Wykonawca pracy zleconej w projekcie POIG.01.04.00-14-067/13 **Innowacyjne środki do odladzania pojazdów mechanicznych i infrastruktury naziemnej** współfinansowanym przez NCBiR

KOMPETENCJE/CERTYFIKATY

Audytor wewnętrzny ISO 9001

Polski Fundusz Rozwoju, ekspert w kursie on-line pt. „Planowanie Projektów B+R”

12. Podziękowania

Podziękowania kieruję do:

- prof. dr hab. inż. Sławomira Boncla za zsyntezowanie d-MWCNTs metodą c-CVD oraz pomoc z interpretacji widm TEM i cryo-TEM,
- dr hab. Anny Mrozek-Wilczkiewicz, prof. UŚ za wykonanie badań cytotoksyczności nanofluidów i MWCNTs na modelu komórkowym *in vitro* wraz z interpretacją wyników,
- dr Michała Kuczaka za wykonanie badań cytotoksyczności nanofluidów i MWCNTs na modelu komórkowym *in vitro* wraz z interpretacją wyników,
- dr hab. Mateusza Dulskiego, prof. UŚ za wykonanie widm Ramana nanofluidów MWCNTs oraz cieczy bazowych z MWCNTs wraz z interpretacją wyników,
- dr inż. Bertranda Józwiaka za wykonanie mikrografii optycznych nanofluidów,
- mgr Krzysztofa Cwynara za wykonanie pomiarów izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów i cieczy bazowych,
- mgr Adriana Golby za wykonanie pomiarów izobarycznej pojemności cieplnej, pomiarów stabilności metoda wirowania oraz pomiarów gęstości dla czterech nanofluidów,
- mgr Łukasza Schellera za wykonanie pomiarów gęstości dla pięciu nanofluidów w zakresie temperatury 278,15–363,15 K.

DODATEK A

Wykaz uzyskanych wyników pomiarów i obliczeń

SPIS TREŚCI

Tablica nr A1	Wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego wzorców wraz z wartościami literaturowymi	A4
Tablica nr A2	Gęstość, współczynnik załamania światła, lepkość dynamiczna i przewodnictwo cieplne cieczy bazowych w temperaturze 298,15 K	A5
Tablica nr A3	Gęstość MEG i nanofluidów MEG+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A6
Tablica nr A4	Gęstość MEG i nanofluidów MEG+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A7
Tablica nr A5	Gęstość MPG i nanofluidów MPG+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A8
Tablica nr A6	Gęstość MPG i nanofluidów MPG+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A9
Tablica nr A7	Gęstość PDO i nanofluidów PDO+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A10
Tablica nr A8	Gęstość PDO i nanofluidów PDO+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A11
Tablica nr A9	Gęstość G i nanofluidów G+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A12
Tablica nr A10	Gęstość G i nanofluidów (G+d-MWCNTs) w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A13
Tablica nr A11	Gęstość mieszaniny MEG-G i nanofluidów MEG-G+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A14
Tablica nr A12	Gęstość mieszaniny MEG-G i nanofluidów MEG-G+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A15
Tablica nr A13	Gęstość mieszaniny MPG-G i nanofluidów MPG-G+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A16
Tablica nr A14	Gęstość mieszaniny MPG-G i nanofluidów MPG-G+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A17
Tablica nr A15	Gęstość mieszaniny PDO-G i nanofluidów PDO-G+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A18
Tablica nr A16	Gęstość mieszaniny PDO-G i nanofluidów PDO-G+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K	A19
Tablica nr A17	Współczynniki wielomianu (12) wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji δ_ρ	A20
Tablica nr A18	Wartości przewodnictwa cieplnego dla cieczy bazowych (B) i nanofluidów (NF) w temperaturze 298,15 K	A22
Tablica nr A19	Wartości przewodnictwa cieplnego dla cieczy bazowych (B) i nanofluidów (NF) w temperaturze 298,15 K	A23
Tablica nr A20	Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej MEG i nanofluidów MEG+0,50% mas. d-MWCNTs oraz MEG+1,00% mas. d-MWCNTs	A24
Tablica nr A21	Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej MPG i nanofluidów MPG+2,00% mas. k-MWCNTs oraz MPG+1,00% mas. d-MWCNTs	A24
Tablica nr A22	Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej PDO i nanofluidów PDO+2,00% mas. k-MWCNTs oraz PDO+1,00% mas. d-MWCNTs	A25
		A2

Tablica nr A23	Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej MPG-G i nanofluidów MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs	A25
Tablica nr A24	Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej PDO-G i nanofluidów PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs	A26
Tablica nr A25	Współczynniki b_i wielomianu (13) wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji δ_{C_p}	A26
Tablica nr A26	Wartości lepkości dynamicznej w zależności od szybkości ścinania dla nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs w temperaturze 298,15 K ..	A27
Tablica nr A27	Wartości lepkości dynamicznej w zależności od szybkości ścinania dla nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs w temperaturze 298,15 K ..	A27
Tablica nr A28	Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów w zależności od stężenia k-MWCNTs w temperaturze 298,15 K	A28
Tablica nr A29	Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów w zależności od stężenia d-MWCNTs w temperaturze 298,15 K	A29
Tablica nr A30	Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów zawierających k-MWCNTs w zakresie temperatury 283,15 – 333,15 K	A30
Tablica nr A31	Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów zawierających d-MWCNTs w zakresie temperatury 283,15 – 333,15 K	A32
Tablica nr A32	Współczynniki A i B równania (15) wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji $\delta_{\ln(\eta/mPa\cdot s)}$	A34
Tablica nr A33	Gęstość w temperaturze 298,15 K nanofluidów zawierających k-MWCNTs bezpośrednio po przygotowaniu (ρ_{t_0}) i po badaniu stabilności (ρ_{t_x}).....	A36
Tablica nr A34	Przewodnictwo cieplne w temperaturze 298,15 K nanofluidów zawierających k-MWCNTs bezpośrednio po przygotowaniu (λ_{t_0}) i po badaniu stabilności (λ_{t_x})..	A38
Tablica nr A35	Porównanie właściwości fizykochemicznych wybranych nanofluidów i komercyjnie dostępnych preparatów DOWCAL™ w temperaturze 293,15 K ...	A40
Tablica nr A36	Właściwości fizykochemiczne i wartości liczby Prandtla (Pr) w temperaturze 293,15 K obliczone dla cieczy bazowych i nanofluidów oraz komercyjnie dostępnych preparatów DOWCAL™	A41
Tablica nr A37	Właściwości fizykochemiczne i wartości współczynnika dyfuzyjności cieplnej (α) w temperaturze 293,15 K obliczone dla cieczy bazowych i nanofluidów oraz komercyjnie dostępnych preparatów DOWCAL™	A42
Tablica nr A38	Właściwości fizykochemiczne i wartości objętościowej izobarycznej pojemności cieplnej ($C_p \rho$) w temperaturze 293,15 K obliczone dla cieczy bazowych i nanofluidów oraz komercyjnie dostępnych preparatów DOWCAL™	A43
Literatura	A44

Tablica nr A1 Wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego wzorców wraz z wartościami literaturowymi ([Brzóška i in., 2021](#))

Wzorzec	T (K)	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	
		Wynik pomiaru	Wartość literaturowa
1,2,3-propanotriol	293,15	$0,285 \pm 0,014$	$0,285^1$
toluen	298,15	$0,131 \pm 0,006$	$0,13088 \pm 0,00085^2$
<i>n</i> -heptan	298,15	$0,123 \pm 0,006$	$0,1228 \pm 0,0018^3$
2-propanol	298,15	$0,137 \pm 0,007$	$0,1328^4; 0,141^5$
1-butanol	298,15	$0,152 \pm 0,008$	$0,1468^4; 0,152^5; 0,1525^6$
1,2-etanodiol	298,15	$0,252 \pm 0,013$	$0,247^7; 0,252^8; 0,2520^9$

¹(França i in., 2013), ²(Ramires i in., 2000), ³(Nieto de Castro i in., 1986), ⁴(Ogiwara i in., 1982), ⁵(Mallan i in., 1972), ⁶(Raal & Rijsdijk, 1981), ⁷([Brzóška i in., 2020](#)), ⁸(Deng & Zhang, 2021), ⁹(Bogacheva i in., 1980)

Tablica nr A2 Gęstość, współczynnik załamania światła, lepkość dynamiczna i przewodnictwo cieplne cieczy bazowych w temperaturze 298,15 K

$$RD = \frac{x_{wynik} - x_{lit.}}{x_{wynik}} \cdot 100\%$$

	ρ (kg·m ⁻³)			n_D			η (mPa·s)			λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)		
	wynik	lit.	RD (%)	wynik	lit.	RD (%)	wynik	lit.	RD (%)	wynik	lit.	RD (%)
1,2-etanodiol	1109,84 ¹	1109,89 ²	-0,0045	1,43128	1,4310 ¹⁴	0,020	17,10 ¹	16,952 ⁵	0,87	0,247 ¹	0,245 ³¹	0,81
		1109,79 ³	0,0045		1,4304 ¹⁵	0,062		16,99 ¹²	-0,64		0,245 ³³	0,71
		1109,82 ⁴	0,0018		1,4308 ²⁰	0,034		17,25 ³³	-0,88		0,250 ³⁰	-1,0
		1109,88 ⁵	-0,0036		1,4309 ²¹	0,026		17,14 ¹⁹	-0,23		0,247 ³²	-0,12
1,2-propanodiol	1032,61 ⁴²	1032,71 ⁶	-0,0097	1,43199	1,4314 ¹⁷	0,041	43,80 ⁴²	44,13 ⁹	-0,75	0,201 ⁴²	0,202 ²⁹	-0,25
		1032,86 ³	-0,024		1,43100 ¹⁸	0,069		44,39 ¹²	-1,35		0,196 ³⁵	2,4
		1032,54 ⁷	0,0068		1,43093 ⁸	0,074		44,19 ¹⁶	-0,89		0,196 ³⁶	2,5
		1032,588 ⁸	0,0021		1,4314 ²⁰	0,041		43,43 ¹⁷	0,85		0,201 ³⁷	0,10
1,3-propanodiol	1049,52 ⁴²	1050,37 ⁶	-0,080	1,43908	1,4386 ¹⁷	0,033	40,12 ⁴²	42,064 ⁹	-4,8	0,222 ⁴²	0,220 ³⁸	0,90
		1049,68 ³	-0,014		1,43794 ¹⁸	0,079		41,362 ¹³	-3,1			
		1049,779 ⁷	-0,024		1,43792 ⁸	0,081		40,067 ¹⁷	0,13			
		1049,756 ⁸	-0,022		1,4385 ²⁰	0,040		41,972 ⁸	-4,6			
1,2,3-propanotriol	1257,91	1258,73 ⁶	-0,065	1,47435	1,4722 ²²	0,15	925,95	938,03 ⁹	-1,3	0,283	0,285 ³⁴	-0,71
		1257,98 ⁹	-0,0056		1,4735 ²³	0,058		946,53 ²⁶	-2,2		0,281 ³⁹	0,71
		1258,4 ¹⁰	-0,039		1,4726 ²⁴	0,12		911,98 ²⁷	1,5		0,282 ⁴⁰	0,35
		1258,9 ¹¹	-0,079		1,4722 ²⁵	0,15		943,80 ²⁸	-1,9		0,285 ⁴¹	-0,56

¹(Brzóska i in., 2020), ²(Matsumoto i in., 1977), ³(Zemánková, 2013), ⁴(Douheret & Pal, 1988), ⁵(Zorębski & Lubowiecka-Kostka, 2009), ⁶(Romero i in., 2008), ⁷(Zorębski i in., 2008), ⁸(Bajić i in., 2013), ⁹(Belda Maximino, 2009), ¹⁰(Prieto i in., 2016), ¹¹(Li i in., 2007), ¹²(Tanaka i in., 1988), ¹³(Moosavi i in., 2013), ¹⁴(Tsierkezos & Molinou, 1998), ¹⁵(Jiménez i in., 2001), ¹⁶(Azarang i in., 2020), ¹⁷(George & Sastry, 2003), ¹⁸(Fontao & Iglesias, 2002), ¹⁹(Corradini i in., 1993), ²⁰(Rodrigues & Francesconi, 2011), ²¹(Zorębski & Waligóra, 2008), ²²(Spangler & Davies, 1943), ²³(Moreira i in., 2009), ²⁴(Cháfer i in., 2014), ²⁵(Uosaki i in., 2004), ²⁶(Bandarkar i in., 2015), ²⁷(Kijevčanin i in., 2013), ²⁸(Ge i in., 2010), ²⁹(Assael i in., 1989), ³⁰(Khayet & Zárte, 2005), ³¹(Pastoriza-Gallego i in., 2011), ³²(Peñas i in., 2008), ³³(Pastoriza-Gallego i in., 2014), ³⁴(França i in., 2013), ³⁵(Deng & Zhang, 2021), ³⁶(Sun & Teja, 2004), ³⁷(Vanderkooi i in., 1967), ³⁸(Bleazard i in., 1996), ³⁹(Akilu i in., 2017), ⁴⁰(Hajjyan i in., 2019), ⁴¹(Bates, 1936), ⁴²(Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A3 Gęstość MEG i nanofluidów MEG+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

<i>T</i> (K)	ρ (MEG, MEG+k-MWCNTs), kg·m ⁻³								
	k-MWCNTs								
	0	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	2,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1123,74	1128,21	0,40	1131,05	0,65	1134,56	0,96	1137,30	1,21
283,15	1120,28	1124,77	0,40	1127,62	0,66	1131,15	0,97	1133,99	1,22
288,15	1116,82	1121,31	0,40	1124,18	0,66	1127,72	0,98	1130,56	1,23
293,15	1113,33	1117,84	0,40	1120,73	0,66	1124,28	0,98	1127,12	1,24
298,15	1109,84 ¹	1114,36	0,41	1117,25	0,67	1120,82	0,99	1123,70	1,25
303,15	1106,32	1110,86	0,41	1113,73	0,67	1117,34	1,00	1120,27	1,26
308,15	1102,80	1107,35	0,41	1110,21	0,67	1113,85	1,00	1116,82	1,27
313,15	1099,26	1103,83	0,42	1106,79	0,68	1110,34	1,01	1113,33	1,28
318,15	1095,70	1100,29	0,42	1103,38	0,70	1106,81	1,01	1109,81	1,29
323,15	1092,12	1096,73	0,42	1099,88	0,71	1103,25	1,02	1106,37	1,30
328,15	1088,52 ¹	1093,15	0,43	1096,34	0,72	1099,68	1,02	1102,85	1,32
333,15	1084,89	1089,54	0,43	1092,75	0,72	1096,08	1,03	1099,28	1,33
338,15	1081,20	1085,92	0,44	1089,13	0,73	1092,46	1,04	1095,68	1,34
343,15	1077,54	1082,26	0,44	1085,48	0,74	1088,81	1,05	1092,05	1,35
348,15	1073,81	1078,58	0,44	1081,81	0,74	1085,13	1,05	1088,38	1,36

¹(Brzóska i in., 2020)

Tablica nr A4 Gęstość MEG i nanofluidów MEG+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

<i>T</i> (K)	ρ (MEG, MEG+d-MWCNTs), kg·m ⁻³								
	d-MWCNTs								
	0	0,25	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,75	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1123,74	1125,28	0,14	1127,15	0,30	1128,75	0,45	1130,70	0,62
283,15	1120,28	1121,83 ¹	0,14	1123,68 ¹	0,30	1125,30 ¹	0,45	1127,18 ¹	0,62
288,15	1116,82	1118,36 ¹	0,14	1120,22 ¹	0,30	1121,84 ¹	0,45	1123,73 ¹	0,62
293,15	1113,33	1114,87 ¹	0,14	1116,73 ¹	0,31	1118,36 ¹	0,45	1120,26 ¹	0,62
298,15	1109,84 ¹	1111,38 ¹	0,14	1113,24 ¹	0,31	1114,88 ¹	0,45	1116,77 ¹	0,62
303,15	1106,32	1107,87 ¹	0,14	1109,73 ¹	0,31	1111,38 ¹	0,46	1113,27 ¹	0,63
308,15	1102,80	1104,35 ¹	0,14	1106,21 ¹	0,31	1107,86 ¹	0,46	1109,76 ¹	0,63
313,15	1099,26	1100,81 ¹	0,14	1102,68 ¹	0,31	1104,34 ¹	0,46	1106,24 ¹	0,63
318,15	1095,70	1097,26 ¹	0,14	1099,13 ¹	0,31	1100,79 ¹	0,46	1102,69 ¹	0,64
323,15	1092,12	1093,69 ¹	0,14	1095,56 ¹	0,31	1097,22 ¹	0,47	1099,13 ¹	0,64
328,15	1088,52 ¹	1090,10 ¹	0,15	1091,97 ¹	0,32	1093,63 ¹	0,47	1095,54 ¹	0,64
333,15	1084,89	1086,48 ¹	0,15	1088,36 ¹	0,32	1090,02 ¹	0,47	1091,93 ¹	0,65
338,15	1081,20	1082,98	0,16	1084,75	0,33	1086,31	0,47	1088,27	0,65
343,15	1077,54	1079,26	0,16	1081,12	0,33	1082,65	0,47	1084,82	0,68
348,15	1073,81	1075,55	0,16	1077,35	0,33	1078,81	0,47	1081,26	0,69

¹(Brzóska i in., 2020)

Tablica nr A5 Gęstość MPG i nanofluidów MPG+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

ρ (MPG, MPG+k-MWCNTs), $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$									
k-MWCNTs									
T (K)	0	0,5	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	1,5	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	2,0	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1047,21 ¹	1050,68 ¹	0,33	1054,76 ¹	0,72	1058,59 ¹	1,09	1061,81 ¹	1,39
283,15	1043,58 ¹	1046,99 ¹	0,33	1051,09 ¹	0,72	1054,94 ¹	1,09	1058,17 ¹	1,40
288,15	1039,95 ¹	1043,36 ¹	0,33	1047,40 ¹	0,72	1051,24 ¹	1,09	1054,49 ¹	1,40
293,15	1036,29 ¹	1039,76 ¹	0,33	1043,81 ¹	0,73	1047,59 ¹	1,09	1050,78 ¹	1,40
298,15	1032,60 ¹	1036,14 ¹	0,34	1040,18 ¹	0,73	1043,98 ¹	1,10	1047,14 ¹	1,41
303,15	1028,89 ¹	1032,50 ¹	0,35	1036,54 ¹	0,74	1040,33 ¹	1,11	1043,52 ¹	1,42
308,15	1025,15 ¹	1028,84 ¹	0,36	1032,86 ¹	0,75	1036,65 ¹	1,12	1039,87 ¹	1,44
313,15	1021,37 ¹	1025,11 ¹	0,37	1029,14 ¹	0,76	1032,98 ¹	1,14	1036,17 ¹	1,45
318,15	1017,55 ¹	1021,33 ¹	0,37	1025,46 ¹	0,78	1029,27 ¹	1,15	1032,52 ¹	1,47
323,15	1013,70 ¹	1017,77 ¹	0,40	1021,67 ¹	0,79	1025,49 ¹	1,16	1028,73 ¹	1,48
328,15	1009,81 ¹	1014,00 ¹	0,41	1017,82 ¹	0,79	1021,64 ¹	1,17	1024,87 ¹	1,49
333,15	1005,88 ¹	1010,11 ¹	0,42	1013,92 ¹	0,80	1017,73 ¹	1,18	1020,96 ¹	1,50
338,15	1001,92 ¹	1006,22 ¹	0,43	1009,97 ¹	0,80	1013,78 ¹	1,18	1017,00 ¹	1,51
343,15	997,92 ¹	1002,23 ¹	0,43	1005,98 ¹	0,81	1009,79 ¹	1,19	1013,01 ¹	1,51
348,15	993,87 ¹	998,19 ¹	0,43	1001,95 ¹	0,81	1005,75 ¹	1,20	1008,98 ¹	1,52

¹(Brzóška i in., 2021)

Tablica nr A6 Gęstość MPG i nanofluidów MPG+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

<i>T</i> (K)	ρ (MPG, MPG+d-MWCNTs), kg·m ⁻³								
	d-MWCNTs								
	0	0,25	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,75	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1047,21	1049,49	0,22	1050,50	0,31	1052,01	0,46	1054,31	0,68
283,15	1043,58	1045,92	0,22	1046,85	0,31	1048,36	0,46	1050,68	0,68
288,15	1039,95	1042,36	0,23	1043,32	0,32	1044,74	0,46	1047,00	0,68
293,15	1036,29	1038,75	0,24	1039,72	0,33	1041,16	0,47	1043,43	0,69
298,15	1032,60	1035,09	0,24	1036,07	0,34	1037,52	0,48	1039,81	0,70
303,15	1028,89	1031,39	0,24	1032,38	0,34	1033,84	0,48	1036,14	0,70
308,15	1025,15	1027,66	0,24	1028,65	0,34	1030,13	0,49	1032,43	0,71
313,15	1021,37	1023,89	0,25	1024,89	0,34	1026,37	0,49	1028,68	0,72
318,15	1017,55	1020,08	0,25	1021,08	0,35	1022,56	0,49	1024,89	0,72
323,15	1013,70	1016,23	0,25	1017,24	0,35	1018,72	0,49	1021,06	0,73
328,15	1009,81	1012,35	0,25	1013,35	0,35	1014,83	0,50	1017,18	0,73
333,15	1005,88	1008,42	0,25	1009,42	0,35	1010,91	0,50	1013,26	0,73
338,15	1001,92	1004,46	0,25	1005,46	0,35	1006,94	0,50	1009,31	0,74
343,15	997,92	1000,45	0,25	1001,46	0,35	1002,94	0,50	1005,31	0,74
348,15	993,87	995,73	0,19	997,41	0,36	998,89	0,51	1000,62	0,68

Tablica nr A7 Gęstość PDO i nanofluidów PDO+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

T (K)	ρ (PDO, PDO+k-MWCNTs), $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$								
	k-MWCNTs								
	0	0,5	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	1,5	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	2,0	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1062,59 ¹	1065,84 ¹	0,31	1069,73 ¹	0,67	1073,34 ¹	1,01	1076,70 ¹	1,33
283,15	1059,00 ¹	1062,82 ¹	0,36	1066,57 ¹	0,71	1070,14 ¹	1,05	1073,53 ¹	1,37
288,15	1055,85 ¹	1059,76 ¹	0,37	1063,54 ¹	0,73	1066,93 ¹	1,05	1070,35 ¹	1,37
293,15	1052,69 ¹	1056,68 ¹	0,38	1060,51 ¹	0,74	1063,74 ¹	1,05	1067,16 ¹	1,37
298,15	1049,52 ¹	1053,59 ¹	0,39	1057,44 ¹	0,75	1060,56 ¹	1,05	1063,98 ¹	1,38
303,15	1046,34 ¹	1050,54 ¹	0,40	1054,36 ¹	0,77	1057,41 ¹	1,06	1060,80 ¹	1,38
308,15	1043,15 ¹	1047,47 ¹	0,41	1051,25 ¹	0,78	1054,27 ¹	1,07	1057,63 ¹	1,39
313,15	1039,94 ¹	1044,38 ¹	0,43	1048,14 ¹	0,79	1051,17 ¹	1,08	1054,69 ¹	1,42
318,15	1036,74 ¹	1041,26 ¹	0,44	1044,99 ¹	0,80	1048,07 ¹	1,09	1051,59 ¹	1,43
323,15	1033,53 ¹	1038,10 ¹	0,44	1041,82 ¹	0,80	1044,98 ¹	1,11	1048,49 ¹	1,45
328,15	1030,34 ¹	1034,92 ¹	0,44	1038,63 ¹	0,80	1041,92 ¹	1,12	1045,40 ¹	1,46
333,15	1027,18 ¹	1031,71 ¹	0,44	1035,41 ¹	0,80	1038,82 ¹	1,13	1042,30 ¹	1,47
338,15	1024,04 ¹	1028,47 ¹	0,43	1032,17 ¹	0,79	1035,72 ¹	1,14	1039,21 ¹	1,48
343,15	1020,88 ¹	1025,20 ¹	0,42	1028,91 ¹	0,79	1032,57 ¹	1,15	1036,07 ¹	1,49
348,15	1017,68 ¹	1021,91 ¹	0,42	1025,61 ¹	0,78	1029,40 ¹	1,15	1032,29 ¹	1,44

¹(Brzóška i in., 2021)

Tablica nr A8 Gęstość PDO i nanofluidów PDO+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

<i>T</i> (K)	ρ (PDO, PDO+d-MWCNTs), kg·m ⁻³								
	d-MWCNTs								
	0	0,25	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,75	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1062,59	1064,23	0,15	1065,43	0,27	1067,63	0,47	1069,34	0,64
283,15	1059,00	1061,19	0,21	1062,25	0,31	1064,45	0,51	1066,17	0,68
288,15	1055,85	1058,12	0,21	1059,23	0,32	1061,40	0,53	1063,03	0,68
293,15	1052,69	1055,03	0,22	1056,17	0,33	1058,33	0,54	1059,97	0,69
298,15	1049,52	1051,92	0,23	1053,10	0,34	1055,24	0,54	1056,88	0,70
303,15	1046,34	1048,81	0,24	1050,03	0,35	1052,14	0,55	1053,79	0,71
308,15	1043,15	1045,69	0,24	1046,95	0,36	1049,02	0,56	1050,67	0,72
313,15	1039,94	1042,57	0,25	1043,87	0,38	1045,89	0,57	1047,54	0,73
318,15	1036,74	1039,43	0,26	1040,78	0,39	1042,74	0,58	1044,40	0,74
323,15	1033,53	1036,28	0,27	1037,65	0,40	1039,57	0,58	1041,23	0,75
328,15	1030,34	1033,10	0,27	1034,52	0,41	1036,38	0,59	1038,05	0,75
333,15	1027,18	1029,89	0,26	1031,37	0,41	1033,17	0,58	1034,84	0,75
338,15	1024,04	1026,66	0,26	1028,20	0,41	1029,93	0,58	1031,61	0,74
343,15	1020,88	1023,40	0,25	1024,98	0,40	1026,67	0,57	1028,35	0,73
348,15	1017,68	1020,11	0,24	1021,72	0,40	1023,38	0,56	1024,45	0,67

Tablica nr A9 Gęstość G i nanofluidów G+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

T (K)	ρ (G, G+k-MWCNTs), kg·m ⁻³								
	k-MWCNTs								
	0	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	2,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1270,03	1271,66	0,13	1274,31	0,34	1275,58	0,44	1278,98	0,70
283,15	1267,01	1268,60	0,13	1271,24	0,33	1272,51	0,43	1275,92	0,70
288,15	1263,98	1265,53	0,12	1268,14	0,33	1269,42	0,43	1272,85	0,70
293,15	1260,92	1262,44	0,12	1264,99	0,32	1266,31	0,43	1269,75	0,70
298,15	1257,91	1259,33	0,11	1261,85	0,31	1263,19	0,42	1266,63	0,69
303,15	1254,80	1256,20	0,11	1258,68	0,31	1260,05	0,42	1263,48	0,69
308,15	1251,66	1253,07	0,11	1255,51	0,31	1256,91	0,42	1260,32	0,69
313,15	1248,49	1249,93	0,12	1252,34	0,31	1253,76	0,42	1257,15	0,69
318,15	1245,29	1246,76	0,12	1249,16	0,31	1250,60	0,43	1253,98	0,70
323,15	1242,05	1243,57	0,12	1245,96	0,31	1247,41	0,43	1250,80	0,70
328,15	1238,78	1240,36	0,13	1242,75	0,32	1244,21	0,44	1247,61	0,71
333,15	1235,51	1237,15	0,13	1239,54	0,33	1240,96	0,44	1244,39	0,72
338,15	1232,25	1233,90	0,13	1236,34	0,33	1237,70	0,44	1241,18	0,72
343,15	1228,92	1230,64	0,14	1233,11	0,34	1234,38	0,44	1237,94	0,73
348,15	1225,58	1227,34	0,14	1229,90	0,35	1231,04	0,45	1234,71	0,75

Tablica nr A10 Gęstość G i nanofluidów $G+d$ -MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

ρ (G, G+d-MWCNTs), $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$									
d-MWCNTs									
T (K)	0	0,25	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	0,5	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	0,75	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1270,03	1270,40	0,03	1271,18	0,09	1273,60	0,28	1274,99	0,39
283,15	1267,01	1267,34	0,03	1268,08	0,08	1270,55	0,28	1271,95	0,39
288,15	1263,98	1264,27	0,02	1264,97	0,08	1267,48	0,28	1268,88	0,39
293,15	1260,92	1261,19	0,02	1261,84	0,07	1264,37	0,27	1265,80	0,39
298,15	1257,91	1258,11	0,02	1258,70	0,06	1261,26	0,27	1262,70	0,38
303,15	1254,80	1255,05	0,02	1255,53	0,06	1258,12	0,26	1259,58	0,38
308,15	1251,66	1251,98	0,03	1252,35	0,05	1254,97	0,26	1256,44	0,38
313,15	1248,49	1248,89	0,03	1249,15	0,05	1251,80	0,27	1253,30	0,39
318,15	1245,29	1245,75	0,04	1245,93	0,05	1248,62	0,27	1250,17	0,39
323,15	1242,05	1242,56	0,04	1242,68	0,05	1245,43	0,27	1247,01	0,40
328,15	1238,78	1239,34	0,05	1239,42	0,05	1242,24	0,28	1243,85	0,41
333,15	1235,51	1236,09	0,05	1236,17	0,05	1239,03	0,28	1240,66	0,42
338,15	1232,25	1232,83	0,05	1232,91	0,05	1235,84	0,29	1237,46	0,42
343,15	1228,92	1229,55	0,05	1229,65	0,06	1232,63	0,30	1234,21	0,43
348,15	1225,58	1226,24	0,05	1226,45	0,07	1229,42	0,31	1230,95	0,44

Tablica nr A11 Gęstość mieszaniny MEG-G i nanofluidów MEG-G+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

ρ (MEG-G, MEG-G+k-MWCNTs), kg·m ⁻³									
k-MWCNTs									
T (K)	0	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	2,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1207,69	1212,01	0,36	1213,61	0,49	1216,29	0,71	1218,87	0,93
283,15	1204,49	1208,78	0,36	1210,37	0,49	1213,06	0,71	1215,65	0,93
288,15	1201,27	1205,52	0,35	1207,11	0,49	1209,81	0,71	1212,43	0,93
293,15	1198,01	1202,24	0,35	1203,84	0,49	1206,57	0,71	1209,22	0,94
298,15	1194,73	1198,93	0,35	1200,55	0,49	1203,32	0,72	1206,01	0,94
303,15	1191,43	1195,59	0,35	1197,30	0,49	1200,09	0,73	1202,80	0,95
308,15	1188,12	1192,31	0,35	1194,20	0,51	1196,91	0,74	1199,58	0,96
313,15	1184,79	1189,08	0,36	1191,05	0,53	1193,82	0,76	1196,41	0,98
318,15	1181,44	1185,81	0,37	1187,86	0,54	1190,67	0,78	1193,26	1,00
323,15	1178,08	1182,50	0,38	1184,59	0,55	1187,45	0,80	1190,04	1,01
328,15	1174,70	1179,16	0,38	1181,26	0,56	1184,16	0,81	1186,74	1,03
333,15	1171,29	1175,78	0,38	1177,89	0,56	1180,82	0,81	1183,38	1,03
338,15	1167,85	1172,37	0,39	1174,47	0,57	1177,42	0,82	1179,99	1,04
343,15	1164,38	1168,92	0,39	1171,03	0,57	1173,98	0,82	1175,95	0,99
348,15	1160,89	1165,44	0,39	1166,83	0,51	1169,83	0,77	1172,45	1,00

Tablica nr A12 Gęstość mieszaniny MEG-G i nanofluidów MEG-G+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

ρ (MEG-G, MEG-G+d-MWCNTs), kg·m ⁻³									
d-MWCNTs									
T (K)	0	0,25	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,75	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1207,69	1209,74	0,17	1210,80	0,26	1212,16	0,37	1212,73	0,42
283,15	1204,49	1206,47	0,16	1207,56	0,25	1208,82	0,36	1209,49	0,42
288,15	1201,27	1203,19	0,16	1204,30	0,25	1205,59	0,36	1206,24	0,41
293,15	1198,01	1199,90	0,16	1201,03	0,25	1202,32	0,36	1202,96	0,41
298,15	1194,73	1196,66	0,16	1197,74	0,25	1199,03	0,36	1199,66	0,41
303,15	1191,43	1193,55	0,18	1194,60	0,27	1195,72	0,36	1196,33	0,41
308,15	1188,12	1190,43	0,19	1191,44	0,28	1192,51	0,37	1192,98	0,41
313,15	1184,79	1187,26	0,21	1188,24	0,29	1189,29	0,38	1189,77	0,42
318,15	1181,44	1184,06	0,22	1184,98	0,30	1185,93	0,38	1186,51	0,43
323,15	1178,08	1180,80	0,23	1181,66	0,30	1182,56	0,38	1183,24	0,44
328,15	1174,70	1177,47	0,24	1178,30	0,31	1179,28	0,39	1179,93	0,45
333,15	1171,29	1174,09	0,24	1174,90	0,31	1175,97	0,40	1176,58	0,45
338,15	1167,85	1170,67	0,24	1171,48	0,31	1172,52	0,40	1173,20	0,46
343,15	1164,38	1167,21	0,24	1168,03	0,31	1169,04	0,40	1169,79	0,46
348,15	1160,89	1163,00	0,18	1163,82	0,25	1165,07	0,36	1166,35	0,47

Tablica nr A13 Gęstość mieszaniny MPG-G i nanofluidów MPG-G+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

<i>T</i> (K)	ρ (MPG-G, MPG-G+k-MWCNTs), kg·m ⁻³								
	k-MWCNTs								
	0	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	2,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1161,67	1164,72	0,26	1167,87	0,53	1170,75	0,78	1174,03	1,06
283,15	1158,37	1161,42	0,26	1164,57	0,54	1167,46	0,78	1170,74	1,07
288,15	1155,04	1158,09	0,26	1161,25	0,54	1164,14	0,79	1167,42	1,07
293,15	1151,73	1154,74	0,26	1157,91	0,54	1160,80	0,79	1164,09	1,07
298,15	1148,39	1151,35	0,26	1154,54	0,54	1157,43	0,79	1160,73	1,07
303,15	1145,00	1147,91	0,25	1151,13	0,54	1154,02	0,79	1157,33	1,08
308,15	1141,57	1144,48	0,26	1147,69	0,54	1150,58	0,79	1153,91	1,08
313,15	1138,11	1141,15	0,27	1144,30	0,54	1147,10	0,79	1150,44	1,08
318,15	1134,62	1137,77	0,28	1140,97	0,56	1143,72	0,80	1146,95	1,09
323,15	1131,12	1134,33	0,28	1137,58	0,57	1140,32	0,81	1143,55	1,10
328,15	1127,59	1130,84	0,29	1134,14	0,58	1136,87	0,82	1140,12	1,11
333,15	1124,03	1127,30	0,29	1130,63	0,59	1133,36	0,83	1136,63	1,12
338,15	1120,44	1123,73	0,29	1127,06	0,59	1129,82	0,84	1133,08	1,13
343,15	1116,82	1120,12	0,30	1123,46	0,59	1125,66	0,79	1128,99	1,09
348,15	1113,46	1115,80	0,21	1119,17	0,51	1121,99	0,77	1125,31	1,06

Tablica nr A14 Gęstość mieszaniny MPG-G i nanofluidów MPG-G+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

ρ (MPG-G, MPG-G+d-MWCNTs), $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$									
d-MWCNTs									
T (K)	0	0,25	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	0,5	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	0,75	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{\text{NF}}}{\rho_{\text{B}}} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1161,67	1162,78	0,10	1163,92	0,19	1165,80	0,36	1166,30	0,40
283,15	1158,37	1159,51	0,10	1160,66	0,20	1162,49	0,36	1163,01	0,40
288,15	1155,04	1156,22	0,10	1157,38	0,20	1159,17	0,36	1159,72	0,40
293,15	1151,73	1152,90	0,10	1154,08	0,20	1155,83	0,36	1156,41	0,41
298,15	1148,39	1149,53	0,10	1150,73	0,20	1152,48	0,36	1153,10	0,41
303,15	1145,00	1146,14	0,10	1147,35	0,21	1149,09	0,36	1149,80	0,42
308,15	1141,57	1142,78	0,11	1143,95	0,21	1145,67	0,36	1146,45	0,43
313,15	1138,11	1139,51	0,12	1140,61	0,22	1142,22	0,36	1143,10	0,44
318,15	1134,62	1136,18	0,14	1137,32	0,24	1138,77	0,37	1139,73	0,45
323,15	1131,12	1132,80	0,15	1133,98	0,25	1135,55	0,39	1136,42	0,47
328,15	1127,59	1129,36	0,16	1130,59	0,27	1132,17	0,41	1133,10	0,49
333,15	1124,03	1125,84	0,16	1127,11	0,27	1128,74	0,42	1129,67	0,50
338,15	1120,44	1122,27	0,16	1123,57	0,28	1125,28	0,43	1126,14	0,51
343,15	1116,82	1118,66	0,17	1119,97	0,28	1121,73	0,44	1122,57	0,51
348,15	1112,75	1114,35	0,14	1115,72	0,27	1117,54	0,43	1118,40	0,51

Tablica nr A15 Gęstość mieszaniny PDO-G i nanofluidów PDO-G+k-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

<i>T</i> (K)	ρ (PDO-G, PDO-G+k-MWCNTs), kg·m ⁻³								
	k-MWCNTs								
	0	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	2,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1168,77	1171,49	0,23	1174,24	0,47	1177,09	0,71	1179,92	0,95
283,15	1165,69	1168,36	0,23	1171,12	0,47	1173,98	0,71	1176,80	0,95
288,15	1162,57	1165,22	0,23	1167,99	0,47	1170,85	0,71	1173,67	0,96
293,15	1159,43	1162,05	0,23	1164,83	0,47	1167,70	0,71	1170,54	0,96
298,15	1156,26	1158,84	0,22	1161,65	0,47	1164,51	0,71	1167,38	0,96
303,15	1153,06	1155,62	0,22	1158,44	0,47	1161,30	0,71	1164,21	0,97
308,15	1149,86	1152,52	0,23	1155,24	0,47	1158,06	0,71	1161,01	0,97
313,15	1146,63	1149,38	0,24	1152,15	0,48	1154,92	0,72	1157,79	0,97
318,15	1143,39	1146,23	0,25	1149,02	0,49	1151,76	0,73	1154,57	0,98
323,15	1140,12	1143,05	0,26	1145,87	0,50	1148,55	0,74	1151,32	0,98
328,15	1136,84	1139,87	0,27	1142,70	0,52	1145,31	0,75	1148,09	0,99
333,15	1133,52	1136,65	0,28	1139,49	0,53	1142,05	0,75	1144,83	1,00
338,15	1130,18	1133,38	0,28	1136,24	0,54	1138,75	0,76	1141,57	1,01
343,15	1126,84	1130,06	0,29	1132,92	0,54	1135,43	0,76	1138,27	1,01
348,15	1123,43	1126,00	0,23	1128,90	0,49	1131,43	0,71	1134,92	1,02

Tablica nr A16 Gęstość mieszaniny PDO-G i nanofluidów PDO-G+d-MWCNTs w zakresie temperatury 278,15–348,15 K

<i>T</i> (K)	ρ (PDO-G, PDO-G+d-MWCNTs), kg·m ⁻³								
	d-MWCNTs								
	0	0,25	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,5	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	0,75	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$	1,0	$\left(\frac{\rho_{NF}}{\rho_B} - 1\right) \cdot 100$
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)
278,15	1168,77	1169,86	0,09	1171,38	0,22	1171,80	0,26	1172,69	0,34
283,15	1165,69	1166,89	0,10	1168,26	0,22	1168,70	0,26	1169,61	0,34
288,15	1162,57	1163,74	0,10	1165,13	0,22	1165,58	0,26	1166,51	0,34
293,15	1159,43	1160,58	0,10	1161,96	0,22	1162,46	0,26	1163,41	0,34
298,15	1156,26	1157,39	0,10	1158,77	0,22	1159,30	0,26	1160,26	0,35
303,15	1153,06	1154,21	0,10	1155,54	0,21	1156,13	0,27	1157,09	0,35
308,15	1149,86	1150,97	0,10	1152,39	0,22	1152,94	0,27	1153,90	0,35
313,15	1146,63	1147,85	0,11	1149,25	0,23	1149,73	0,27	1150,69	0,35
318,15	1143,39	1144,67	0,11	1146,07	0,23	1146,61	0,28	1147,48	0,36
323,15	1140,12	1141,39	0,11	1142,85	0,24	1143,45	0,29	1144,38	0,37
328,15	1136,84	1137,97	0,10	1139,60	0,24	1140,45	0,32	1141,33	0,40
333,15	1133,52	1134,81	0,11	1136,33	0,25	1137,11	0,32	1138,19	0,41
338,15	1130,18	1131,71	0,14	1133,02	0,25	1133,82	0,32	1135,00	0,43
343,15	1126,84	1128,54	0,15	1129,74	0,26	1130,40	0,32	1131,72	0,43
348,15	1123,43	1124,61	0,10	1125,75	0,21	1126,50	0,27	1127,96	0,40

Tablica nr A17 Współczynniki a_i wielomianu (17) wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji δ_ρ

Ciecz bazowa	MWCNTs	Zawartość MWCNTs (% mas.)	a_0 (kg·m ⁻³)	a_1 (kg·m ⁻³ ·K ⁻¹)	$a_2 \cdot 10^{-4}$ (kg·m ⁻³ ·K ⁻²)	δ_ρ (kg·m ⁻³)
MEG	k-MWCNTs	0,00	1123,71	-0,6846	-3,9609	0,023
		0,50	1128,18	-0,6835	-3,5232	0,017
		1,00	1131,00	-0,6795	-3,1249	0,075
		1,50	1134,54	-0,6774	-4,0259	0,013
		2,00	1137,30	-0,6704	-3,9416	0,039
MEG	d-MWCNTs	0,00	1123,71	-0,6846	-3,9609	0,023
		0,25	1125,27	-0,6879	-3,0827	0,033
		0,50	1127,12	-0,6865	-3,3659	0,029
		0,75	1128,70	-0,6801	-4,4444	0,049
		1,00	1130,68	-0,6915	-2,2314	0,048
MPG	k-MWCNTs	0,00	1047,17	-0,7137	-6,7621	0,020
		0,50	1050,53	-0,7044	-5,8643	0,104
		1,00	1054,60	-0,7035	-6,7744	0,086
		1,50	1058,44	-0,7045	-6,6574	0,096
		2,00	1061,65	-0,7052	-6,5236	0,111
MPG	d-MWCNTs	0,00	1047,17	-0,7137	-6,7621	0,020
		0,25	1049,40	-0,6936	-9,7057	0,144
		0,50	1050,44	-0,7032	-7,7605	0,025
		0,75	1051,92	-0,7041	-7,6004	0,035
		1,00	1054,14	-0,6940	-9,2973	0,156
PDO	k-MWCNTs	0,00	1062,40	-0,6466	1,1716	0,082
		0,50	1065,79	-0,5983	-3,9877	0,043
		1,00	1069,63	-0,6007	-3,9586	0,039
		1,50	1073,29	-0,6376	1,7295	0,057
		2,00	1076,59	-0,6246	-0,2854	0,184
PDO	d-MWCNTs	0,00	1062,40	-0,6466	1,1716	0,082
		0,25	1064,21	-0,6068	-3,2253	0,026
		0,50	1065,33	-0,6044	-2,5084	0,050
		0,75	1067,54	-0,6074	-3,2712	0,037
		1,00	1069,16	-0,6005	-4,6846	0,158
G	k-MWCNTs	0,00	1270,02	-0,5959	-5,6044	0,027
		0,50	1271,65	-0,6087	-3,4295	0,011
		1,00	1274,35	-0,6222	-1,8734	0,019
		1,50	1275,55	-0,6092	-3,6808	0,031
		2,00	1279,01	-0,6151	-2,5657	0,018
G	d-MWCNTs	0,00	1270,02	-0,5959	-5,6044	0,027
		0,25	1270,25	-0,6021	-3,5637	0,095
		0,50	1271,21	-0,6210	-2,7744	0,034
		0,75	1273,64	-0,6159	-2,3388	0,026
		1,00	1274,99	-0,6094	-2,7755	0,017

c.d. Tablica nr A17 Współczynniki a_i wielomianu (17) wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji δ_ρ

Ciecz bazowa	MWCNTs	Zawartość MWCNTs (% mas.)	a_0 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	a_1 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$)	$a_2 \cdot 10^{-4}$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$)	δ_ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
MEG - G	k-MWCNTs	0,00	1207,69	-0,6399	-4,0676	0,012
		0,50	1211,97	-0,6442	-2,7279	0,067
		1,00	1213,37	-0,6177	-5,6431	0,243
		1,50	1216,06	-0,6158	-5,2598	0,245
		2,00	1218,64	-0,6093	-6,6618	0,220
MEG - G	d-MWCNTs	0,00	1207,69	-0,6399	-4,0676	0,012
		0,25	1209,44	-0,6120	-6,2528	0,252
		0,50	1210,57	-0,6158	-6,4501	0,215
		0,75	1212,00	-0,6338	-4,4811	0,157
		1,00	1212,71	-0,6481	-1,8405	0,065
MPG - G	k-MWCNTs	0,00	1161,61	-0,6464	-6,9131	0,088
		0,50	1164,61	-0,6457	-6,4428	0,186
		1,00	1167,76	-0,6452	-6,0637	0,189
		1,50	1170,66	-0,6457	-6,6765	0,161
		2,00	1173,96	-0,6463	-6,6007	0,140
MPG - G	d-MWCNTs	0,00	1161,61	-0,6464	-6,9131	0,088
		0,25	1162,63	-0,6345	-6,8987	0,210
		0,50	1163,80	-0,6373	-6,1133	0,200
		0,75	1165,73	-0,6533	-4,1293	0,183
		1,00	1166,16	-0,6364	-5,6346	0,186
PDO - G	k-MWCNTs	0,00	1168,78	-0,6176	-4,2967	0,011
		0,50	1171,36	-0,6115	-4,2073	0,205
		1,00	1174,13	-0,6119	-3,9040	0,201
		1,50	1177,01	-0,6124	-4,6944	0,165
		2,00	1179,92	-0,6215	-3,0031	0,015
PDO - G	d-MWCNTs	0,00	1168,78	-0,6176	-4,2967	0,011
		0,25	1169,91	-0,6180	-3,5870	0,146
		0,50	1171,28	-0,6121	-4,6796	0,162
		0,75	1171,69	-0,6068	-4,6638	0,189
		1,00	1172,68	-0,6162	-2,5422	0,150

Tablica nr A18 Wartości przewodnictwa cieplnego dla cieczy bazowych (B) i nanofluidów zawierających k-MWCNTs (NF) w temperaturze 298,15 K i wybranych nanofluidów w temperaturze 313,15 K i 343,15 K

$$P = \left(\frac{\lambda_{NF}}{\lambda_B} - 1 \right) \cdot 100\%$$

Ciecz bazowa	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)										
	298,15 K						313,15 K		343,15 K		
	k-MWCNTs										
	0	0,50	<i>P</i>	1,00	<i>P</i>	1,50	<i>P</i>	2,00	<i>P</i>	2,00	2,00
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(% mas.)
MEG	0,247 ¹	0,268	8,5	0,283	15	0,298	21	0,312	26	0,312	0,313
MPG	0,201 ²	0,214 ²	6,5	0,226 ²	12	0,239 ²	19	0,251 ²	25	0,251	0,250
PDO	0,222 ²	0,240 ²	8,1	0,251 ²	13	0,265 ²	19	0,272 ²	22	0,272	0,272
G	0,283	0,297	5,0	0,312	10	0,327	16	0,341	20		
MEG-G	0,269	0,283	5,2	0,299	11	0,314	17	0,330	23		
MPG-G	0,243	0,254	4,5	0,268	10	0,282	16	0,292	20		0,292
PDO-G	0,253	0,267	5,5	0,280	11	0,293	16	0,305	21		0,305

¹(Brzóska i in., 2020). ²(Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A19 Wartości przewodnictwa cieplnego dla cieczy bazowych (B) i nanofluidów zawierających d-MWCNTs (NF) w temperaturze 298,15 K i wybranych nanofluidów w temperaturze 313,15 K i 345,15 K

$$P = \left(\frac{\lambda_{NF}}{\lambda_B} - 1 \right) \cdot 100\%$$

Ciecz bazowa	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)										
	298,15 K						313,15 K		343,15 K		
	d-MWCNTs										
	0	0,25	<i>P</i>	0,50	<i>P</i>	0,75	<i>P</i>	1,00	<i>P</i>	1,00	1,00
	(% mas.)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(%)	(% mas.)	(% mas.)
MEG	0,247 ¹	0,269 ¹	8,9	0,286 ¹	16	0,303 ¹	23	0,324 ¹	31	0,325	0,324
MPG	0,201 ²	0,228	13,4	0,245	22	0,259	29	0,278	38	0,278	0,278
PDO	0,222 ²	0,241	8,6	0,259	17	0,277	25	0,302	36	0,301	0,302
G	0,283	0,305	7,8	0,335	18	0,363	28	0,384	36		
MEG-G	0,269	0,287	6,7	0,310	15	0,330	23	0,360	34		
MPG-G	0,243	0,273	12,3	0,290	19	0,311	28	0,330	36		0,331
PDO-G	0,253	0,279	10,3	0,297	17	0,323	28	0,347	37		0,346

¹(Brzóska i in., 2020). ²(Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A20 Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej MEG i nanofluidów MEG+0,50% mas. d-MWCNTs oraz MEG+1,00% mas. d-MWCNTs

T (K)	C_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)				
	MEG+d-MWCNTs				
	MEG	0,50 % mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,MEG}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	1,00 % mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,MEG}} - 1\right) \cdot 100$ (%)
283,15	2387 ¹	2385 ¹	-0,1	2365 ¹	-0,9
288,15	2415 ¹	2410 ¹	-0,2	2388 ¹	-1,1
293,15	2442 ¹	2434 ¹	-0,3	2411 ¹	-1,3
298,15	2469 ¹	2459 ¹	-0,4	2435 ¹	-1,4
303,15	2495 ¹	2483 ¹	-0,5	2458 ¹	-1,5
308,15	2520 ¹	2506 ¹	-0,6	2482 ¹	-1,5
313,15	2544 ¹	2529 ¹	-0,6	2506 ¹	-1,5
318,15	2567 ¹	2552 ¹	-0,6	2530 ¹	-1,4
323,15	2590 ¹	2575 ¹	-0,6	2554 ¹	-1,4
328,15	2612 ¹	2597 ¹	-0,6	2578 ¹	-1,3
333,15	2633 ¹	2618 ¹	-0,6	2602 ¹	-1,2

¹(Brzóska i in., 2020)

Tablica nr A21 Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej MPG i nanofluidów MPG+2,00% mas. k-MWCNTs oraz MPG+1,00% mas. d-MWCNTs

T (K)	C_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)				
	MPG+MWCNTs				
	MPG	k-MWCNTs, 2,00% mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,MPG}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	d-MWCNTs, 1,00% mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,MPG}} - 1\right) \cdot 100$ (%)
293,15	2468,34 ^{1,2}	2553 ¹	3,4	2486	0,7
298,15	2497,99 ^{1,2}	2577 ¹	3,2	2520	0,9
303,15	2527,89 ^{1,2}	2603 ¹	3,0	2554	1,0
308,15	2558,02 ^{1,2}	2631 ¹	2,9	2586	1,1
313,15	2588,35 ^{1,2}	2661 ¹	2,8	2615	1,0
318,15	2616,86 ^{1,2}	2693 ¹	2,9	2643	1,0

¹(Zábranský i in., 2010), ² cytowane w (Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A22 Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej PDO i nanofluidów PDO+2,00% mas. k-MWCNTs oraz PDO+1,00% mas. d-MWCNTs

C_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)					
T (K)	PDO+MWCNTs				
	PDO	k-MWCNTs, 2,00% mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,PDO}} - 1\right) \cdot 100$	d-MWCNTs, 1,00% mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,PDO}} - 1\right) \cdot 100$
				(%)	
293,15	2301	2362 ¹	2,7	2282	-0,8
298,15	2336	2381 ¹	1,9	2314	-0,9
303,15	2371	2409 ¹	1,6	2347	-1,0
308,15	2406	2445 ¹	1,6	2380	-1,1
313,15	2438	2490 ¹	2,1	2410	-1,1
318,15	2471	2542 ¹	2,9	2441	-1,2

¹ [\(Brzóska i in., 2021\)](#)

Tablica nr A23 Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej MPG-G i nanofluidów MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs

C_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)					
T (K)	MPG-G+MWCNTs				
	MPG-G	k-MWCNTs, 2,00% mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,MPG-G}} - 1\right) \cdot 100$	d-MWCNTs, 1,00% mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,MPG-G}} - 1\right) \cdot 100$
				(%)	
293,15	2421	2411	-0,4	2409	-0,5
298,15	2452	2442	-0,4	2442	-0,4
303,15	2484	2474	-0,4	2466	-0,7
308,15	2514	2505	-0,4	2503	-0,4
313,15	2541	2533	-0,3	2530	-0,4
318,15	2567	2558	-0,4	2555	-0,5
323,15	2592	2586	-0,2	2582	-0,4

Tablica nr A24 Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowej PDO-G i nanofluidów PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs oraz PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs

T (K)	C_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)				
	PDO-G	PDO-G+MWCNTs			
		k-MWCNTs, 2,00% mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,PDO-G}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	d-MWCNTs, 1,00% mas.	$\left(\frac{C_{p,NF}}{C_{p,PDO-G}} - 1\right) \cdot 100$ (%)
293,15	2381	2316	-2,7	2335	-1,9
298,15	2412	2347	-2,7	2366	-1,9
303,15	2445	2379	-2,7	2397	-2,0
308,15	2476	2410	-2,7	2428	-1,9
313,15	2503	2437	-2,6	2455	-1,9
318,15	2529	2463	-2,6	2481	-1,9
323,15	2556	2492	-2,5	2505	-2,0

Tablica nr A25 Współczynniki b_i wielomianu (13) wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji δ_{C_p}

Układ bazowy	MWCNTs	Zawartość MWCNTs, (% mas.)	b_0 (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	b_1 (J·kg ⁻¹ ·K ⁻²)	b_2 (J·kg ⁻¹ ·K ⁻³)	δ_{C_p} (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)
MEG		0,00	2386,88	5,7074	-0,01571	0,24
	d-MWCNTs	0,50	2384,91	5,0327	-0,00727	0,36
	d-MWCNTs	1,00	2364,78	4,6325	0,00233	0,25
MPG		0,00	2468,11	6,0357	-0,00284	0,50
	k-MWCNTs	2,00	2553,00	4,6000	0,04000	0,00
	d-MWCNTs	1,00	2485,64	7,1900	-0,03571	0,56
PDO		0,00	2300,79	7,1986	-0,01571	0,59
	k-MWCNTs	2,00	2361,82	3,0564	0,16643	0,37
	d-MWCNTs	1,00	2281,61	6,6807	-0,01214	0,74
MPG-G		0,00	2420,50	6,6571	-0,03143	0,79
	k-MWCNTs	2,00	2410,52	6,6286	-0,02667	1,4
	d-MWCNTs	1,00	2408,79	6,4214	-0,02143	3,5
PDO-G		0,00	2380,43	6,7357	-0,03000	1,3
	k-MWCNTs	2,00	2315,79	6,5286	-0,02286	1,5
	d-MWCNTs	1,00	2334,31	6,6714	-0,03238	0,97

Tablica nr A26 Wartości lepkości dynamicznej w zależności od szybkości ścinania dla nanofluidów zawierających 2,00% mas. k-MWCNTs w temperaturze 298,15 K

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)						
	2,00% mas. k-MWCNTs						
	MEG	MPG	PDO	G	MEG-G	MPG-G	PDO-G
39,600	41,5						
19,800	41,5	107,1	105,8				
13,200	41,7	107,0 ¹	105,9 ¹				
6,600	42,0	106,5	106,0		330,0	488,5	430,1
3,960	42,3	106,5	106,1		330,5	489,0	430,0
2,640		106,7	105,8		333,2	489,0	430,2
1,320				2034,0	329,9	490,0	430,1
0,660				2035,0			
0,369				2038,0			
0,132				2040,0			

¹(Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A27 Wartości lepkości dynamicznej w zależności od szybkości ścinania dla nanofluidów zawierających 1,00% mas. d-MWCNTs w temperaturze 298,15 K

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)						
	1,00% mas. d-MWCNTs						
	MEG	MPG	PDO	G	MEG-G	MPG-G	PDO-G
39,600	34,2 ¹	91,7	71,2				
19,800	34,3	91,7	71,0				
13,200	34,5	92,4	71,2		195,0		
6,600	34,8	93,5	71,5		195,0	520,0	435,2
3,960		93,7	71,8		196,0	521,0	435,0
2,640		94,7	72,0		196,7	519,5	435,0
1,320				3802,0	198,0	519,8	429,9
0,660				3805,0			
0,369				3798,0			
0,132				3800,0			

¹(Brzóska i in., 2020)

Tablica nr A28 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów w zależności od stężenia k-MWCNTs w temperaturze 298,15 K

Ciecz bazowa	k-MWCNTs (% mas.)	η (mPa·s)	$\left(\frac{\eta_{NF}}{\eta_B} - 1\right) \cdot 100$ (%)
MEG	0,00	17,1 ¹	
	0,50	23,2	35,7
	1,00	29,4	71,9
	1,50	35,5	108
	2,00	41,5	143
MPG	0,00	43,8 ²	
	0,50	59,7	36,2
	1,00	75,5	72,5
	1,50	92,0	110
	2,00	107,1 ²	144
PDO	0,00	40,1 ²	
	0,50	54,3	35,3
	1,00	67,9	69,2
	1,50	85,9	114
	2,00	105,9 ²	164
G	0,00	925,7	
	0,50	1150,0	24,2
	1,00	1431,0	54,6
	1,50	1753,0	89,4
	2,00	2034,0	120
MEG-G	0,00	121,0	
	0,50	170,0	40,6
	1,00	230,0	90,2
	1,50	280,0	132
	2,00	330,0	173
MPG-G	0,00	225,6	
	0,50	280,9	24,5
	1,00	338,5	50,0
	1,50	412,0	82,6
	2,00	489,0	117
PDO-G	0,00	161,9	
	0,50	218,7	35,0
	1,00	275,4	70,1
	1,50	350,0	116
	2,00	430,0	166

¹(Brzóska i in., 2020), ²(Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A29 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów w zależności od stężenia d-MWCNTs w temperaturze 298,15 K

Ciecz bazowa	d-MWCNTs (% mas.)	η (mPa·s)	$\left(\frac{\eta_{NF}}{\eta_B} - 1\right) \cdot 100$ (%)
MEG	0,00	17,1 ¹	
	0,25	20,7 ¹	21,1
	0,50	24,6 ¹	43,9
	0,75	28,2 ¹	64,9
	1,00	34,2 ¹	100
MPG	0,00	43,8 ²	
	0,25	53,7	22,6
	0,50	63,6	45,2
	0,75	78,1	78,4
	1,00	92,4	111
PDO	0,00	40,1 ²	
	0,25	48,1	19,8
	0,50	56,1	39,8
	0,75	63,6	58,6
	1,00	71,2	77,5
G	0,00	925,7	
	0,25	1500,0	62,0
	0,50	2200,0	138
	0,75	3000,0	224
	1,00	3800,0	310
MEG-G	0,00	121,0	
	0,25	140,0	15,8
	0,50	159,6	32,0
	0,75	177,2	46,5
	1,00	195,0	61,2
MPG-G	0,00	225,6	
	0,25	285,0	26,3
	0,50	348,0	54,3
	0,75	437,0	93,7
	1,00	520,0	130
PDO-G	0,00	161,9	
	0,25	229,0	41,4
	0,50	290,2	79,1
	0,75	355,1	119
	1,00	435,0	169

¹(Brzóska i in., 2020), ²(Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A30 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów zawierających k-MWCNTs w zakresie temperatury 283,15 – 333,15 K

$$P = \left(\frac{\eta_{NF}}{\eta_B} - 1 \right) \cdot 100\%$$

η (mPa·s)

Ciecz bazowa	k-MWCNTs (% mas.)	283,15 K		288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K		308,15 K		313,15 K		318,15 K		323,15 K		328,15 K		333,15 K	
		η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)
MEG	0,00	34,2 ¹		26,7 ¹		21,6 ¹		17,1 ¹		13,9 ¹		11,4 ¹		9,6 ¹		8,2 ¹		7,0 ¹		6,1 ¹		5,2 ¹	
	0,50	46,4	35,7	35,4	32,6	28,4	31,5	23,2	35,7	18,8	35,3	14,5	27,2	13,0	35,4	11,2	36,6	9,5	35,7	8,1	32,8	7,2	38,5
	1,00	58,8	71,9	44,0	64,8	35,2	63,0	29,4	71,9	23,5	69,1	17,5	53,5	16,5	71,9	14,2	73,2	12,0	71,4	10,2	67,2	9,1	75,0
	1,50	71,0	107,6	52,8	97,8	42,0	94,4	35,5	107,6	28,7	106,5	20,5	79,8	20,0	108,3	17,1	108,5	14,6	108,6	12,2	100,0	11,1	113,5
	2,00	83,1	143,0	61,4	130,0	48,7	125,5	41,5	142,7	33,1	138,1	27,6	142,1	23,4	143,8	20,1	145,1	17,3	147,1	14,3	134,4	13,0	150,0
MPG	0,00	114,3 ²		79,0		57,9 ²		43,8 ²		32,5 ²		25,3		19,6 ²		15,1		12,7 ²		10,0		8,6 ²	
	0,50	155,1	35,7	110,1	39,4	79,9	38,0	59,7	36,2	44,7	37,6	34,9	37,8	27,4	39,9	21,3	40,6	17,6	38,9	13,9	39,7	11,8	37,3
	1,00	194,9	0,5	139,2	76,2	102,8	77,6	75,5	72,5	56,9	75,3	44,8	76,8	34,8	77,7	27,4	81,4	22,5	77,9	17,7	77,8	15,0	74,6
	1,50	240,2	110,2	168,5	113,3	123,5	113,3	92,0	110,1	69,0	112,6	53,8	112,6	42,3	116,1	33,6	122,2	27,5	116,8	21,6	116,9	18,1	111,8
	2,00	283,4 ²	148,0	198,6 ²	151,3	145,8 ²	151,8	107,1 ²	144,5	81,2 ²	150,2	63,5 ²	150,9	50,1 ²	155,7	39,6 ²	162,0	32,3 ²	155,1	25,5 ²	156,3	21,3 ²	148,8
PDO	0,00	85,2 ²		67,3		51,3 ²		40,1 ²		32,7 ²		25,2		21,8 ²		18,6		15,2 ²		13,0		10,9 ²	
	0,50	118,1	38,6	92,8	37,9	72,5	41,4	54,3	35,3	45,9	40,3	35,4	40,2	30,0	37,6	25,3	35,7	21,1	38,9	17,7	36,1	15,0	37,9
	1,00	150,7	76,9	120,1	78,6	93,7	82,6	67,9	69,2	58,9	80,3	45,4	80,2	38,1	74,7	32,0	71,7	26,9	77,7	22,3	72,2	19,1	75,9
	1,50	183,5	115,4	145,9	116,9	115,2	124,7	85,9	114,1	72,2	120,8	55,3	119,4	46,4	112,8	38,8	108,0	32,8	116,5	27,0	108,3	23,2	114,0
	2,00	216,0 ²	153,4	169,2 ²	151,5	136,0 ²	165,2	105,9 ²	163,9	85,2 ²	160,7	65,5 ²	159,8	54,5 ²	149,9	45,3 ²	143,0	38,7 ²	155,4	31,7 ²	144,4	27,3 ²	151,6
G	0,00	3817,5		2279,4		1414,9		925,7		613,5		402,3		285,2		199,9		143,8		101,2		82,2	
	0,50	4948,0	29,6	2890,5	26,8	1865,0	31,8	1150,0	24,2	800,5	30,5	525,5	30,6	368,4	29,2	262,0	31,1	188,0	30,7	135,1	33,5	106,0	29,0
	1,00	6080,7	59,3	3500,0	53,6	2290,0	61,8	1431,0	54,6	980,5	59,8	650,7	61,7	451,6	58,4	323,5	61,8	232,4	61,6	170,5	68,5	130,0	58,2
	1,50	7210,3	88,9	4130,0	81,2	2756,8	94,8	1753,0	89,4	1165,9	90,0	773,0	92,1	540,8	89,7	385,3	92,8	280,0	94,7	205,0	102,6	154,5	88,0
	2,00	8340,0	118,5	4720,0	107,1	3156,0	123,1	2034,0	119,7	1350,0	120,0	894,0	122,2	618,0	116,7	447,0	123,6	320,4	122,8	237,0	134,2	178,2	116,8

¹(Brzóska i in., 2020), ²(Brzóska i in., 2021)

c.d. Tablica nr A30 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów zawierających k-MWCNTs w zakresie temperatury 283,15 – 333,15 K

$$P = \left(\frac{\eta_{NF}}{\eta_B} - 1 \right) \cdot 100\%$$

η (mPa·s)

Ciecz bazowa	k-MWCNTs (% mas.)	283,15 K		288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K		308,15 K		313,15 K		318,15 K		323,15 K		328,15 K		333,15 K	
		η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)
MEG-G	0,00	334,1		229,8		160,1		121,0		91,4		69,4		52,6		41,2		33,7		26,6		22,5	
	0,50	483,0	44,6	323,3	40,7	223,8	39,8	170,0	40,6	130,5	42,7	101,5	46,3	77,0	46,4	60,0	45,8	44,8	32,9	35,5	33,7	30,0	33,4
	1,00	630,6	88,8	416,9	81,4	298,0	86,1	230,0	90,2	165,7	81,3	125,0	80,1	95,0	80,6	73,0	77,4	55,0	63,1	44,3	66,8	35,0	55,6
	1,50	780,7	133,7	510,5	122,2	378,0	136,1	280,0	131,5	213,0	133,0	165,0	137,8	127,0	141,4	96,5	134,5	74,0	119,5	58,1	118,8	43,8	94,8
	2,00	927,0	177,5	620,0	169,8	450,0	181,0	330,0	172,8	250,0	173,5	195,0	181,0	150,0	185,2	115,0	179,5	85,0	152,1	68,0	156,0	53,0	135,7
MPG-G	0,00	720,0		465,6		324,4		225,6		154,7		106,1		81,0		60,2		44,8		35,5		26,0	
	0,50	900,0	25,0	617,7	32,7	415,8	28,2	280,9	24,5	203,6	31,6	175,0	64,9	106,2	31,2	80,4	33,6	60,1	34,2	46,4	30,7	37,5	44,2
	1,00	1100,0	52,8	770,8	65,6	507,2	56,3	338,5	50,0	252,4	63,1	181,0	70,6	131,5	62,4	100,5	66,9	74,9	67,3	57,3	61,4	46,7	79,6
	1,50	1405,0	95,1	921,9	98,0	598,8	84,6	412,0	82,6	301,5	94,8	220,5	107,8	156,7	93,5	121,0	101,0	90,0	101,0	68,1	91,8	55,9	115,0
	2,00	1610,0	123,6	1074,0	130,7	690,0	112,7	489,0	116,8	350,0	126,2	256,0	141,2	182,0	124,7	141,0	134,2	105,0	134,5	79,0	122,5	65,0	150,0
PDO-G	0,00	461,2		327,2		229,5		161,9		118,0		89,0		66,3		52,4		40,8		33,5		26,5	
	0,50	626,5	35,8	458,0	40,0	303,7	32,3	218,7	35,0	165,0	39,8	122,0	37,1	90,6	36,6	71,0	35,4	55,5	36,0	44,7	33,4	35,6	34,5
	1,00	792,0	71,7	588,6	79,9	378,0	64,7	275,4	70,1	208,0	76,3	155,8	75,1	114,8	73,1	89,5	70,8	70,0	71,6	55,9	66,8	45,2	70,8
	1,50	957,0	107,5	720,3	120,1	475,0	107,0	350,0	116,1	265,0	124,6	195,1	119,2	139,0	109,6	108,1	106,2	84,5	107,2	67,1	100,2	54,8	107,1
	2,00	1150,0	149,3	850,0	159,7	605,0	163,6	430,0	165,5	316,0	167,8	243,0	173,0	179,0	169,9	142,0	171,0	110,0	169,6	88,0	162,5	70,0	164,6

¹(Brzóska i in., 2020), ²(Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A31 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów zawierających d-MWCNTs w zakresie temperatury 283,15 – 333,15 K

$$P = \left(\frac{\eta_{NF}}{\eta_B} - 1 \right) \cdot 100\%$$

η (mPa·s)

Ciecz bazowa	d-MWCNTs (% mas.)	283,15 K	P (%)	288,15 K	P (%)	293,15 K	P (%)	298,15 K	P (%)	303,15 K	P (%)	308,15 K	P (%)	313,15 K	P (%)	318,15 K	P (%)	323,15 K	P (%)	328,15 K	P (%)	333,15 K	P (%)
MEG	0,00	34,2 ¹		26,7 ¹		21,6 ¹		17,1 ¹		13,9 ¹		11,4 ¹		9,6 ¹		8,2 ¹		7,0 ¹		6,1 ¹		5,2 ¹	
	0,25	40,2 ¹	17,5	30,9 ¹	15,7	25,2 ¹	16,7	20,7 ¹	21,1	16,8 ¹	20,9	14,4 ¹	26,3	11,7 ¹	21,9	9,9 ¹	20,7	8,7 ¹	24,3	7,5 ¹	23,0	6,5 ¹	25,0
	0,50	46,5 ¹	36,0	36,0 ¹	34,8	29,7 ¹	37,5	24,6 ¹	43,9	20,4 ¹	46,8	16,8 ¹	47,4	13,5 ¹	40,6	11,8 ¹	43,9	10,8 ¹	54,3	9,3 ¹	52,5	8,4 ¹	61,5
	0,75	53,7 ¹	57,0	42,6 ¹	59,6	34,8 ¹	61,1	28,2 ¹	64,9	23,4 ¹	68,3	19,2 ¹	68,4	16,5 ¹	71,9	14,4 ¹	75,6	12,3 ¹	75,7	10,8 ¹	77,0	9,8 ¹	88,5
	1,00	63,9 ¹	86,8	51,3 ¹	92,1	41,7 ¹	93,1	34,2 ¹	100,0	28,8 ¹	107,2	24,6 ¹	115,8	20,7 ¹	115,6	17,4 ¹	112,2	15,0 ¹	114,3	13,8 ¹	126,2	12,6 ¹	142,3
MPG	0,00	114,3 ²		79,0 ²		57,9 ²		43,8 ²		32,5 ²		25,3 ²		19,6 ²		15,1 ²		12,7 ²		10,0 ²		8,6 ²	
	0,25	139,8	22,3	97,2	23,1	71,7	23,9	53,7	22,6	40,7	25,3	31,7	25,3	24,9	27,3	19,6	29,4	16,2	28,2	13,1	31,4	10,7	25,4
	0,50	165,3	44,6	115,4	46,1	85,5	47,7	63,6	45,2	48,9	50,7	38,1	50,5	30,3	54,7	24,0	58,8	19,8	56,4	16,2	62,8	12,9	50,7
	0,75	195,1	70,7	138,8	75,7	103,5	78,9	78,1	78,4	58,9	81,6	46,5	83,8	37,3	90,6	30,4	101,5	25,4	100,6	21,3	114,3	18,0	110,4
	1,00	225,0	96,9	162,3	105,4	121,5	109,9	92,4	111,0	69,0	112,6	54,9	116,9	44,4	126,6	36,9	144,2	30,6	141,7	26,4	165,3	23,1	169,9
PDO	0,00	85,2 ²		67,3 ²		51,3 ²		40,1 ²		32,7 ²		25,2 ²		21,8 ²		18,6 ²		15,2 ²		13,0 ²		10,9 ²	
	0,25	100,6	18,1	79,1	17,6	61,2	19,4	48,1	19,8	39,1	19,8	31,2	23,7	26,2	20,2	22,1	18,6	18,0	19,0	15,8	21,8	13,6	25,1
	0,50	116,0	36,1	90,9	35,2	71,1	38,7	56,1	39,8	45,6	39,6	37,2	47,6	30,6	40,3	25,5	36,8	21,0	38,6	18,6	43,4	16,2	49,3
	0,75	133,3	56,4	102,7	52,8	80,1	56,2	63,6	58,6	51,7	58,2	41,8	65,9	34,5	58,1	28,2	51,5	23,9	57,8	20,4	57,4	17,9	64,8
	1,00	150,6	76,7	114,6	70,4	89,1	73,8	71,2	77,5	57,8	76,9	46,5	84,5	38,4	76,1	31,2	67,4	26,8	76,9	22,2	71,2	19,5	79,7
G	0,00	3817,5		2279,4		1414,9		925,7		613,5		402,3		285,2		199,9		143,8		101,2		82,2	
	0,25	5200,0	36,2	3250,0	42,6	2200,0	55,5	1500,0	62,0	1050,0	71,1	750,0	86,4	550,0	92,9	400,0	100,1	300,0	108,6	220,0	117,4	160,0	94,6
	0,50	6500,0	70,3	4200,0	84,3	3200,0	126,2	2200,0	137,7	1600,0	160,8	1200,0	198,3	880,0	208,6	680,0	240,2	480,0	233,8	360,0	255,7	280,0	240,6
	0,75	8500,0	122,7	5800,0	154,5	4200,0	196,8	3000,0	224,1	2200,0	258,6	1600,0	297,7	1200,0	320,8	900,0	350,2	650,0	352,0	500,0	394,1	400,0	386,6
	1,00	11430,0	199,4	8000,0	251,0	5700,0	302,9	3800,0	310,5	3050,0	397,1	2400,0	496,6	1800,0	531,2	1350,0	575,4	1050,0	630,2	830,0	720,2	680,0	727,3

¹(Brzóska i in., 2020), ²(Brzóska i in., 2021)

c.d. Tablica nr A31 Lepkość dynamiczna cieczy bazowych i nanofluidów zawierających d-MWCNTs w zakresie temperatury 283,15 – 333,15 K

$$P = \left(\frac{\eta_{NF}}{\eta_B} - 1 \right) \cdot 100\%$$

η (mPa·s)

Ciecz bazowa	d-MWCNTs (% mas.)	283,15 K		288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K		308,15 K		313,15 K		318,15 K		323,15 K		328,15 K		333,15 K	
		η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)	η	P (%)
MEG-G	0,00	334,1		229,8		160,1		121,0		91,4		69,4		52,6		41,2		33,7		26,6		22,5	
	0,25	393,3	17,7	265,6	15,6	190,3	18,9	140,0	15,8	102,3	11,9	80,8	16,4	63,2	20,2	49,9	21,3	41,5	23,1	33,7	26,9	29,4	30,7
	0,50	452,5	35,5	301,5	31,2	210,8	31,7	159,6	32,0	113,2	23,8	92,2	32,9	73,8	40,3	58,2	41,3	50,0	48,3	40,8	53,6	36,3	61,4
	0,75	511,8	53,2	340,3	48,1	239,9	49,8	177,2	46,5	124,1	35,8	103,6	49,3	84,4	60,5	66,6	61,8	57,2	69,6	47,9	80,3	43,2	92,1
	1,00	571,0	70,9	386,4	68,2	268,4	67,6	195,0	61,2	135,0	47,7	115,0	65,7	95,0	80,6	75,0	82,3	65,0	92,8	55,0	107,1	45,0	100,1
MPG-G	0,00	720,0		465,6		324,4		225,6		154,7		106,1		81,0		60,2		44,8		35,5		26,0	
	0,25	910,0	26,4	589,5	26,6	400,9	23,6	285,0	26,3	203,0	31,2	145,0	36,6	108,0	33,4	80,0	32,9	60,0	34,0	46,8	31,7	35,0	34,6
	0,50	1140,0	58,3	712,8	53,1	497,0	53,2	348,0	54,3	251,0	62,2	180,0	69,6	140,0	72,9	100,0	66,1	78,0	74,2	58,0	63,4	46,5	78,8
	0,75	1320,5	83,4	887,0	90,5	615,0	89,6	437,0	93,7	310,0	100,3	225,0	112,0	165,0	103,8	125,0	107,6	91,0	103,3	69,3	95,1	55,7	114,3
	1,00	1500,0	108,3	1080,0	132,0	790,0	143,5	520,0	130,5	388,0	150,7	280,0	163,9	205,0	153,1	145,0	140,9	105,0	134,5	80,5	126,8	64,4	147,7
PDO-G	0,00	461,2		327,2		229,5		161,9		118,0		89,0		66,3		52,4		40,8		33,5		26,5	
	0,25	567,2	23,0	412,2	26,0	302,0	31,6	229,0	41,4	168,0	42,4	125,0	40,4	95,9	44,6	71,2	35,9	54,9	34,6	42,9	27,8	34,3	29,6
	0,50	713,0	54,6	513,0	56,8	391,0	70,4	290,0	79,1	210,0	78,0	158,0	77,5	115,0	73,4	89,0	69,8	68,0	66,7	52,1	55,5	42,0	58,7
	0,75	950,0	106,0	670,0	104,7	496,0	116,1	355,0	119,2	263,0	122,9	198,0	122,5	151,0	127,7	115,0	119,5	85,0	108,3	70,0	108,8	55,0	107,9
	1,00	1200,0	160,2	843,0	157,6	612,0	166,7	435,0	168,6	350,0	196,6	272,0	205,6	202,0	204,6	152,0	190,1	115,0	181,9	89,0	165,5	70,0	164,6

¹(Brzóska i in., 2020), ²(Brzóska i in., 2021)

Tablica nr A32 Współczynniki A i B równania (15) wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji $\delta_{\ln(\eta/\text{mPa}\cdot\text{s})}$

Układ bazowy	MWCNTs	Zawartość MWCNTs (% mas.)	A (-)	B (K)	$\delta_{\ln(\eta/\text{mPa}\cdot\text{s})}$
MEG	k-MWCNTs	0,00	-9,00	3537,5	0,031
		0,50	-8,59	3500,9	0,035
		1,00	-8,30	3481,9	0,039
		1,50	-8,06	3467,4	0,040
		2,00	-7,83	3445,6	0,040
MEG	d-MWCNTs	0,00	-9,00	3537,5	0,031
		0,25	-8,39	3408,6	0,028
		0,50	-7,71	3255,0	0,046
		0,75	-7,51	3240,6	0,037
		1,00	-7,30	3236,8	0,017
MPG	k-MWCNTs	0,00	-12,6	4897,2	0,045
		0,50	-12,2	4867,7	0,040
		1,00	-11,9	4848,0	0,036
		1,50	-11,7	4847,6	0,040
		2,00	-11,5	4845,7	0,040
MPG	d-MWCNTs	0,00	-12,6	4897,2	0,045
		0,25	-12,1	4792,8	0,040
		0,50	-11,6	4721,2	0,040
		0,75	-10,6	4476,8	0,057
		1,00	-9,9	4322,8	0,069
PDO	k-MWCNTs	0,00	-9,26	3870,4	0,036
		0,50	-9,02	3895,2	0,033
		1,00	-8,84	3914,5	0,038
		1,50	-8,71	3937,9	0,032
		2,00	-8,58	3948,8	0,026
PDO	d-MWCNTs	0,00	-9,26	3870,4	0,036
		0,25	-8,85	3800,9	0,033
		0,50	-8,55	3757,6	0,032
		0,75	-8,62	3815,5	0,030
		1,00	-8,68	3863,9	0,027
G	k-MWCNTs	0,00	-17,6	7289,5	0,060
		0,50	-17,2	7246,2	0,060
		1,00	-16,9	7218,4	0,059
		1,50	-16,7	7210,8	0,056
		2,00	-16,5	7207,8	0,057
G	d-MWCNTs	0,00	-17,6	7289,5	0,060
		0,25	-14,3	6439,6	0,032
		0,50	-12,0	5873,2	0,030
		0,75	-11,4	5790,7	0,017
		1,00	-9,6	5340,0	0,046

c.d. **Tablica nr A32** Współczynniki A i B równania (15) wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji $\delta_{\ln(\eta/\text{mPa}\cdot\text{s})}$

Układ bazowy	MWCNTs	Zawartość MWCNTs (% mas.)	A (-)	B (K)	$\delta_{\ln(\eta/\text{mPa}\cdot\text{s})}$
MEG - G	k-MWCNTs	0,00	-12,2	5081,4	0,049
		0,50	-12,3	5199,8	0,043
		1,00	-12,7	5391,0	0,030
		1,50	-12,0	5266,2	0,032
		2,00	-11,9	5289,3	0,030
MEG - G	d-MWCNTs	0,00	-12,2	5081,4	0,049
		0,25	-11,4	4876,5	0,058
		0,50	-10,8	4740,9	0,081
		0,75	-10,6	4729,5	0,055
		1,00	-10,5	4744,2	0,039
MPG - G	k-MWCNTs	0,00	-15,4	6217,3	0,041
		0,50	-14,6	6059,1	0,044
		1,00	-14,3	6026,5	0,046
		1,50	-14,3	6080,3	0,052
		2,00	-14,1	6072,9	0,049
MPG - G	d-MWCNTs	0,00	-15,4	6217,3	0,041
		0,25	-14,7	6072,4	0,031
		0,50	-14,1	5965,7	0,044
		0,75	-14,0	6000,6	0,023
		1,00	-14,2	6094,5	0,034
PDO - G	k-MWCNTs	0,00	-13,0	5410,2	0,047
		0,50	-12,8	5439,0	0,045
		1,00	-12,6	5446,3	0,048
		1,50	-12,6	5500,2	0,040
		2,00	-11,8	5331,6	0,030
PDO - G	d-MWCNTs	0,00	-13,0	5410,2	0,047
		0,25	-12,5	5341,7	0,015
		0,50	-12,5	5413,3	0,023
		0,75	-12,2	5395,3	0,020
		1,00	-11,7	5331,0	0,025

Tablica nr A33 Wyniki pomiarów gęstości w temperaturze 298,15 K nanofluidów zawierających k-MWCNTs bezpośrednio po przygotowaniu (ρ_{t_0}) i po badaniu stabilności w temperaturze 297 K bez dostępu światła (ρ_{t_x})

Akronim nanofluidu	ρ (kg·m ⁻³) 298,15 K				
	ρ_{t_0}	ρ_{t_x}	x (miesiące)	$\left(\frac{\rho_{t_x}}{\rho_{t_0}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	$\rho_{t_0} - \rho_{t_x}$
MEG+0,50% mas. k-MWCNTs	1114,36	1114,26	9	-0,01	0,10
MEG+1,00% mas. k-MWCNTs	1117,25	1117,17	9	-0,01	0,07
MEG+1,50% mas. k-MWCNTs	1120,82	1120,65	9	-0,01	0,17
MEG+2,00% mas. k-MWCNTs	1123,70	1123,62	9	-0,01	0,07
MPG+0,50% mas. k-MWCNTs	1036,14	1035,79	37	-0,03	0,35
MPG+1,00% mas. k-MWCNTs	1040,18	1039,81	37	-0,04	0,37
MPG+1,50% mas. k-MWCNTs	1043,98	1043,43	37	-0,05	0,55
MPG+2,00% mas. k-MWCNTs	1047,14	1047,03	37	-0,01	0,11
PDO+0,50% mas. k-MWCNTs	1053,59	1053,59	37	0,00	0,00
PDO+1,00% mas. k-MWCNTs	1057,44	1057,13	37	-0,03	0,31
PDO+1,50% mas. k-MWCNTs	1060,56	1060,47	37	-0,01	0,09
PDO+2,00% mas. k-MWCNTs	1063,98	1064,01	37	0,00	-0,03
G+0,50% mas. k-MWCNTs	1259,33	1259,18	8	-0,01	0,14
G+1,00% mas. k-MWCNTs	1261,85	1261,57	8	-0,02	0,28
G+1,50% mas. k-MWCNTs	1263,19	1263,06	8	-0,01	0,13
G+2,00% mas. k-MWCNTs	1266,63	1266,24	8	-0,03	0,39
MEG-G+0,50% mas. k-MWCNTs	1198,93	1198,52	8	-0,03	0,41
MEG-G+1,00% mas. k-MWCNTs	1200,55	1199,99	8	-0,05	0,56
MEG-G+1,50% mas. k-MWCNTs	1203,32	1203,03	8	-0,02	0,29
MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs	1206,01	1205,87	8	-0,01	0,13
MPG-G+0,50% mas. k-MWCNTs	1151,35	1151,10	10	-0,02	0,24
MPG-G+1,00% mas. k-MWCNTs	1154,54	1154,00	10	-0,05	0,54
MPG-G+1,50% mas. k-MWCNTs	1157,43	1156,99	10	-0,04	0,44
MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs	1160,73	1160,24	10	-0,04	0,48
PDO-G+0,50% mas. k-MWCNTs	1158,84	1158,97	10	0,01	-0,13
PDO-G+1,00% mas. k-MWCNTs	1161,65	1161,94	10	0,02	-0,29
PDO-G+1,50% mas. k-MWCNTs	1164,51	1164,13	10	-0,03	0,39
PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs	1167,38	1166,93	10	-0,04	0,46

¹(Brzóska i in., 2020), ²(Brzóska i in., 2021)

c.d. Tablica nr A33 Wyniki pomiarów gęstości w temperaturze 298,15 K nanofluidów zawierających d-MWCNTs bezpośrednio po przygotowaniu (ρ_{t_0}) i po badaniu stabilności w 297 K bez dostępu światła (ρ_{t_x})

Akronim nanofluidu	ρ (kg·m ⁻³) 298,15 K				
	ρ_{t_0}	ρ_{t_x}	x (miesiące)	$\left(\frac{\rho_{t_x}}{\rho_{t_0}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	$\rho_{t_0} - \rho_{t_x}$
MEG+0,25% mas. d-MWCNTs	1111,38 ²	1111,17	28	-0,02	0,21
MEG+0,50% mas. d-MWCNTs	1113,24 ²	1112,83	28	-0,04	0,41
MEG+0,75% mas. d-MWCNTs	1114,88 ²	1114,30	28	-0,05	0,59
MEG+1,00% mas. d-MWCNTs	1116,77 ²	1116,17	28	-0,05	0,60
MPG+0,25% mas. d-MWCNTs	1035,09	1034,78	9	-0,03	0,31
MPG+0,50% mas. d-MWCNTs	1036,07	1036,06	9	0,00	0,01
MPG+0,75% mas. d-MWCNTs	1037,52	1036,98	9	-0,05	0,55
MPG+1,00% mas. d-MWCNTs	1039,81	1039,22	9	-0,08	0,59
PDO+0,25% mas. d-MWCNTs	1051,92	1051,58	9	-0,03	0,34
PDO+0,50% mas. d-MWCNTs	1053,10	1053,16	9	0,01	-0,06
PDO+0,75% mas. d-MWCNTs	1055,24	1054,64	9	-0,06	0,60
PDO+1,00% mas. d-MWCNTs	1056,88	1056,49	9	-0,04	0,39
G+0,25% mas. d-MWCNTs	1257,11	1257,58	8	0,04	-0,46
G+0,50% mas. d-MWCNTs	1258,70	1258,30	8	-0,03	0,40
G+0,75% mas. d-MWCNTs	1261,26	1261,04	8	-0,02	0,23
G+1,00% mas. d-MWCNTs	1262,70	1262,98	8	0,02	-0,28
MEG-G+0,25% mas. d-MWCNTs	1196,66	1196,58	7	-0,01	0,08
MEG-G+0,50% mas. d-MWCNTs	1197,74	1197,19	7	-0,05	0,55
MEG-G+0,75% mas. d-MWCNTs	1199,03	1198,71	7	-0,03	0,32
MEG-G+1,00% mas. d-MWCNTs	1199,66	1199,55	7	-0,01	0,10
MPG-G+0,25% mas. d-MWCNTs	1149,53	1149,34	9	-0,02	0,19
MPG-G+0,50% mas. d-MWCNTs	1150,73	1150,40	9	-0,03	0,33
MPG-G+0,75% mas. d-MWCNTs	1152,48	1151,92	9	-0,05	0,56
MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs	1153,10	1153,13	9	0,00	-0,03
PDO-G+0,25% mas. d-MWCNTs	1157,39	1156,93	9	-0,04	0,46
PDO-G+0,50% mas. d-MWCNTs	1158,77	1158,68	9	-0,01	0,09
PDO-G+0,75% mas. d-MWCNTs	1159,30	1159,39	9	0,01	-0,09
PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs	1160,26	1160,00	9	-0,02	0,26

¹(Brzóška i in., 2020). ²(Brzóška i in., 2021)

Tablica nr A34 Wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K nanofluidów z k-MWCNTs bezpośrednio po przygotowaniu (λ_{t_0}) i po badaniu stabilności w 297 K bez dostępu światła (λ_{t_x})

Akronim nanofluidu	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)				
	λ_{t_0}	λ_{t_x}	x (miesiące)	$\left(\frac{\lambda_{t_x}}{\lambda_{t_0}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	$\lambda_{t_0} - \lambda_{t_x}$
MEG+0,50% mas. k-MWCNTs	0,268	0,265	9	-1,1	0,003
MEG+1,00% mas. k-MWCNTs	0,283	0,281	9	-0,71	0,002
MEG+1,50% mas. k-MWCNTs	0,298	0,297	9	-0,34	0,001
MEG+2,00% mas. k-MWCNTs	0,312	0,312	9	0,00	0,000
MPG+0,50% mas. k-MWCNTs	0,214 ¹	0,214	36	0,00	0,000
MPG+1,00% mas. k-MWCNTs	0,226 ¹	0,228	36	0,88	-0,002
MPG+1,50% mas. k-MWCNTs	0,239 ¹	0,238	36	-0,42	0,001
MPG+2,00% mas. k-MWCNTs	0,251 ¹	0,250	36	-0,40	0,001
PDO+0,50% mas. k-MWCNTs	0,240 ¹	0,240	36	0,00	0,000
PDO+1,00% mas. k-MWCNTs	0,251 ¹	0,250	36	-0,40	0,001
PDO+1,50% mas. k-MWCNTs	0,265 ¹	0,267	36	0,75	-0,002
PDO+2,00% mas. k-MWCNTs	0,272 ¹	0,273	36	0,37	-0,001
G+0,50% mas. k-MWCNTs	0,297	0,295	9	-0,67	0,002
G+1,00% mas. k-MWCNTs	0,312	0,310	9	-0,64	0,002
G+1,50% mas. k-MWCNTs	0,327	0,325	9	-0,61	0,002
G+2,00% mas. k-MWCNTs	0,341	0,340	9	-0,29	0,001
MEG-G+0,50% mas. k-MWCNTs	0,283	0,281	9	-0,71	0,002
MEG-G+1,00% mas. k-MWCNTs	0,299	0,298	9	-0,33	0,001
MEG-G+1,50% mas. k-MWCNTs	0,314	0,312	9	-0,64	0,002
MEG-G+2,00% mas. k-MWCNTs	0,330	0,329	9	-0,30	0,001
MPG-G+0,50% mas. k-MWCNTs	0,254	0,254	10	0,00	0,000
MPG-G+1,00% mas. k-MWCNTs	0,268	0,267	10	-0,37	0,001
MPG-G+1,50% mas. k-MWCNTs	0,282	0,284	10	0,71	-0,002
MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs	0,292	0,291	10	-0,34	0,001
PDO-G+0,50% mas. k-MWCNTs	0,267	0,267	10	0,00	0,000
PDO-G+1,00% mas. k-MWCNTs	0,280	0,279	10	-0,36	0,001
PDO-G+1,50% mas. k-MWCNTs	0,293	0,292	10	-0,34	0,001
PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs	0,305	0,304	10	-0,33	0,001

¹(Brzóska i in., 2020). ²(Brzóska i in., 2021)

c.d. Tablica nr A34 Wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K nanofluidów z d-MWCNTs bezpośrednio po przygotowaniu (λ_{t_0}) i po badaniu stabilności w 297 K bez dostępu światła (λ_{t_x})

Akronim nanofluidu	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)				
	λ_{t_0}	λ_{t_x}	x (miesiące)	$\left(\frac{\lambda_{t_x}}{\lambda_{t_0}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	$\lambda_{t_0} - \lambda_{t_x}$
MEG+0,25% mas. d-MWCNTs	0,269 ²	0,269	27	0,00	0,000
MEG+0,50% mas. d-MWCNTs	0,286 ²	0,285	27	-0,35	0,001
MEG+0,75% mas. d-MWCNTs	0,303 ²	0,302	27	-0,33	0,001
MEG+1,00% mas. d-MWCNTs	0,324 ²	0,324	27	0,00	0,000
MPG+0,25% mas. d-MWCNTs	0,228	0,225	9	-1,3	0,003
MPG+0,50% mas. d-MWCNTs	0,245	0,240	9	-2,0	0,005
MPG+0,75% mas. d-MWCNTs	0,259	0,255	9	-1,5	0,004
MPG+1,00% mas. d-MWCNTs	0,278	0,270	9	-2,9	0,008
PDO+0,25% mas. d-MWCNTs	0,241	0,239	9	-0,83	0,002
PDO+0,50% mas. d-MWCNTs	0,259	0,258	9	-0,39	0,001
PDO+0,75% mas. d-MWCNTs	0,277	0,275	9	-0,72	0,002
PDO+1,00% mas. d-MWCNTs	0,302	0,300	9	-0,66	0,002
G+0,25% mas. d-MWCNTs	0,305	0,299	9	-2,0	0,006
G+0,50% mas. d-MWCNTs	0,335	0,333	9	-0,60	0,002
G+0,75% mas. d-MWCNTs	0,363	0,364	9	0,28	-0,001
G+1,00% mas. d-MWCNTs	0,384	0,382	9	-0,52	0,002
MEG-G+0,25% mas. d-MWCNTs	0,287	0,285	9	-0,70	0,002
MEG-G+0,50% mas. d-MWCNTs	0,310	0,309	9	-0,32	0,001
MEG-G+0,75% mas. d-MWCNTs	0,330	0,328	9	-0,61	0,002
MEG-G+1,00% mas. d-MWCNTs	0,360	0,359	9	-0,28	0,001
MPG-G+0,25% mas. d-MWCNTs	0,273	0,272	9	-0,37	0,001
MPG-G+0,50% mas. d-MWCNTs	0,290	0,288	9	-0,69	0,002
MPG-G+0,75% mas. d-MWCNTs	0,311	0,309	9	-0,64	0,002
MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs	0,330	0,328	9	-0,61	0,002
PDO-G+0,25% mas. d-MWCNTs	0,279	0,278	9	-0,36	0,001
PDO-G+0,50% mas. d-MWCNTs	0,297	0,296	9	-0,34	0,001
PDO-G+0,75% mas. d-MWCNTs	0,323	0,321	9	-0,62	0,002
PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs	0,347	0,346	9	-0,29	0,001

¹ (Brzóska i in., 2021), ² (Brzóska i in., 2020)

Tablica nr A35 Zestawienie właściwości wybranych cieczy bazowych, nanofluidów i komercyjnie dostępnych preparatów typu DOWCAL™ w temperaturze 293,15 K

Akronim	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	C_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)
MEG	1113,33 ¹	21,6 ¹	0,247 ¹	2442 ¹
MEG+0,50% mas. d-MWCNTs	1116,73 ¹	29,7 ¹	0,286 ¹	2434 ¹
MEG+1,00% mas. d-MWCNT	1120,26 ¹	41,7 ¹	0,324 ¹	2411 ¹
MPG	1036,29 ³	57,9 ³	0,201 ³	2468,34 ^{2,3}
MPG+2,00% mas. k-MWCNTs	1050,78 ³	145,8 ³	0,251 ³	2553 ³
MPG+1,00% mas. d-MWCNTs	1043,43	121,5	0,278	2486
PDO	1052,69 ³	51,3 ³	0,222 ³	2301 ³
PDO+2,00% mas. k-MWCNTs	1067,16 ³	136,0 ³	0,272 ³	2362 ³
PDO+1,00% mas. d-MWCNTs	1059,97	89,1	0,302	2282
MPG-G	1151,73	324,4	0,243	2421
MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs	1164,09	690,0	0,292	2411
MPG-G+1,00% mas. d-MWCNTs	1156,41	790,0	0,330	2409
PDO-G	1159,43	229,5	0,253	2381
PDO-G+2,00% mas. k-MWCNTs	1170,54	605,0	0,305	2316
PDO-G+1,00% mas d-MWCNTs	1163,41	612,0	0,347	2335
DOWCAL™100	1135 ⁴	26,4 ⁴	0,29 ⁴	2330 ⁴
DOWCAL™200	1057 ^{3,4}	62,3 ^{3,4}	0,21 ^{3,4}	2180 ^{3,4}
DOWCAL™N	1051 ^{3,4}	45,7 ^{3,4}	0,24 ^{3,4}	2450 ^{3,4}

¹ (Brzóska i in., 2020), ² (Zábranský i in., 2010), ³ (Brzóska i in., 2021), ⁴ (DOWCAL™ Fluids, 2023)

Tablica nr A36 Właściwości fizykochemiczne i wartości liczby Prandtla (Pr) w temperaturze 293,15 K obliczone dla cieczy bazowych i nanofluidów oraz komercyjnie dostępnych preparatów typu DOWCAL™

Akronim	C_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	η ($mPa \cdot s$)	λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Pr (-)
MEG	2442 ¹	21,6 ¹	0,247 ¹	213,6
MEG+0,50% d-MWCNTs	2434 ¹	29,7 ¹	0,286 ¹	252,8
MEG+1,00% d-MWCNT	2411 ¹	41,7 ¹	0,324 ¹	310,3
MPG	2468,34 ^{2,3}	57,9 ³	0,201 ³	711,0
MPG+2,00% k-MWCNTs	2553 ³	145,8 ³	0,251 ³	1483,0
MPG+1,00% d-MWCNTs	2486	121,5	0,278	1086,5
PDO	2301 ³	51,3 ³	0,222 ³	531,7
PDO+2,00% k-MWCNTs	2362 ³	136,0 ³	0,272 ³	1181,0
PDO+1,00% d-MWCNTs	2282	89,1	0,302	673,3
MPG-G	2421	324,4	0,243	3232,0
MPG-G+2,00% k-MWCNTs	2411	690,0	0,292	5697,3
MPG-G+1,00% d-MWCNTs	2409	790,0	0,330	5767,0
PDO-G	2381	229,5	0,253	2159,8
PDO-G+2,00% k-MWCNTs	2316	605,0	0,305	4594,0
PDO-G+1,00% d-MWCNTs	2335	612,0	0,347	4118,2
DOWCAL™100	2330 ⁴	26,4 ⁴	0,29 ⁴	212,1
DOWCAL™200	2180 ^{3,4}	62,3 ^{3,4}	0,21 ^{3,4}	646,7 ^{3,4}
DOWCAL™N	2450 ^{3,4}	45,7 ^{3,4}	0,24 ^{3,4}	466,5 ^{3,4}

¹ (Brzóska i in., 2020), ² (Zábranský i in., 2010), ³ (Brzóska i in., 2021), ⁴ (DOWCAL™ Fluids, 2023)

Tablica nr A37 Właściwości fizykochemiczne i wartości współczynnika dyfuzyjności cieplnej (α) w temperaturze 293,15 K obliczone dla cieczy bazowych i nanofluidów oraz komercyjnie dostępnych preparatów typu DOWCAL™

Akronim	C_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	ρ (kg·m ⁻³)	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	α (mm ² ·s ⁻¹)
MEG	2442 ¹	1113,33 ¹	0,247 ¹	0,091
MEG+0,50% d-MWCNTs	2434 ¹	1116,73 ¹	0,286 ¹	0,105
MEG+1,00% d-MWCNT	2411 ¹	1120,26 ¹	0,324 ¹	0,120
MPG	2468,34 ^{2,3}	1036,29 ³	0,201 ³	0,079
MPG+2,00% k-MWCNTs	2553 ³	1050,178 ³	0,251 ³	0,094
MPG+1,00% d-MWCNTs	2486	1043,43	0,278	0,107
PDO	2301 ³	1052,69 ³	0,222 ³	0,092
PDO+2,00% k-MWCNTs	2362 ³	1067,16 ³	0,272 ³	0,108
PDO+1,00% d-MWCNTs	2282	1059,97	0,302	0,125
MPG-G	2421	1151,73	0,243	0,087
MPG-G+2,00% k-MWCNTs	2411	1164,09	0,292	0,104
MPG-G+1,00% d-MWCNTs	2409	1156,41	0,33	0,118
PDO-G	2381	1159,43	0,253	0,092
PDO-G+2,00% k-MWCNTs	2316	1170,54	0,305	0,113
PDO-G+1,00% d-MWCNTs	2335	1163,41	0,347	0,128
DOWCAL™100	2330 ⁴	1135 ⁴	0,29 ⁴	0,110
DOWCAL™200	2180 ^{3,4}	1057 ^{3,4}	0,21 ^{3,4}	0,091
DOWCAL™N	2450 ^{3,4}	1051 ^{3,4}	0,24 ^{3,4}	0,093

¹ (Brzóska i in., 2020), ² (Zábranský i in., 2010), ³ (Brzóska i in., 2021), ⁴ (DOWCAL™ Fluids, 2023)

Tablica nr A38 Właściwości fizykochemiczne i wartości objętościowej izobarycznej pojemności cieplnej ($C_p\rho$) w temperaturze 293,15 K obliczone dla cieczy bazowych i nanofluidów oraz komercyjnie dostępnych preparatów typu DOWCAL™

Akronim	C_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	ρ (kg·m ⁻³)	$C_p\rho$ (kJ·m ⁻³ ·K ⁻¹)
MEG	2442 ¹	1113,33 ¹	2719
MEG+0,50% d-MWCNTs	2434 ¹	1116,73 ¹	2718
MEG+1,00% d-MWCNT	2411 ¹	1120,26 ¹	2701
MPG	2468,34 ^{2,3}	1036,29 ³	2558
MPG+2,00% k-MWCNTs	2553 ³	1050,78 ³	2683
MPG+1,00% d-MWCNTs	2486	1043,43	2594
PDO	2301 ³	1052,69 ³	2422
PDO+2,00% k-MWCNTs	2362 ³	1067,16 ³	2521
PDO+1,00% d-MWCNTs	2282	1059,97	2419
MPG-G	2421	1151,73	2788
MPG-G+2,00% k-MWCNTs	2411	1164,09	2807
MPG-G+1,00% d-MWCNTs	2409	1156,41	2786
PDO-G	2381	1159,43	2761
PDO-G+2,00% k-MWCNTs	2316	1170,54	2711
PDO-G+1,00% d-MWCNTs	2335	1163,41	2717
DOWCAL™100	2330 ⁴	1135 ⁴	2645
DOWCAL™200	2180 ^{3,4}	1057 ^{3,4}	2304
DOWCAL™N	2450 ^{3,4}	1051 ^{3,4}	2575

¹ (Brzóška i in., 2020), ² (Zábranský i in., 2010), ³ (Brzóška i in., 2021), ⁴ (DOWCAL™ Fluids, 2023)

Literatura:

- Akilu, S., Baheta, A. T., Minea, A. A., & Sharma, K. V. (2017). Rheology and thermal conductivity of non-porous silica (SiO₂) in viscous glycerol and ethylene glycol based nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 88, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.08.001>
- Assael, M. J., Charitidou, E., Avgoustiniatos, S., & Wakeham, W. A. (1989). Absolute measurements of the thermal conductivity of mixtures of alkene-glycols with water. *International Journal of Thermophysics*, 10(6), 1127–1140. <https://doi.org/10.1007/BF00500567>
- Azarang, N., Movagharnjad, K., Pirdashti, M., & Ketabi, M. (2020). Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Poly(ethylene glycol) 300 + 1,2-Ethenediol, 1,2-Propanediol, 1,3-Propanediol, 1,3-Butanediol, or 1,4-Butanediol Binary Liquid Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(7), 3448–3462. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01189>
- Bajić, D. M., Ivaniš, G. R., Visak, Z. P., Živković, E. M., Šerbanović, S. P., & Kijevčanin, M. Lj. (2013). Densities, viscosities, and refractive indices of the binary systems (PEG200+1,2-propanediol, +1,3-propanediol) and (PEG400+1,2-propanediol, +1,3-propanediol) at (288.15 to 333.15)K and atmospheric pressure: Measurements and modeling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 510–529. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.07.024>
- Bandarkar, F., Khattab, I. S., Martinez, F., Khoubnasabjafari, M., Vahdati, S., & Jouyban, A. (2015). Viscosity and surface tension of glycerol + *N*-methyl-2-pyrrolidone mixtures from 293 to 323 K. *Physics and Chemistry of Liquids*, 53(1), 104–116. <https://doi.org/10.1080/00319104.2014.947373>
- Bates, O. K. (1936). Binary Mixtures of Water and Glycerol—Thermal Conductivity of Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(4), 494–498. <https://doi.org/10.1021/ie50316a033>
- Belda Maximino, R. (2009). Viscosity and density of binary mixtures of alcohols and polyols with three carbon atoms and water: Equation for the correlation of viscosities of binary mixtures. *Physics and Chemistry of Liquids*, 47(5), 515–529. <https://doi.org/10.1080/00319100802372114>
- Bleazard, J. G., Sun, T. F., Johnson, R. D., DiGuillio, R. M., & Teja, A. S. (1996). The transport properties of seven alkanediols. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1–2), 386–393. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02976-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02976-1)
- Bogacheva, I. S., Zemdikhanov, K. B., Mukhamedzyanov, G. Kh., Sadykov, A. Kh., & Usmanov, A. G. (1980). *Heat Conductivity of Mixtures of Organic Liquids*. 54, 1468–1470.
- Brzóška*, K., Golba, A., Kuczak, M., Mrozek-Wilczkiewicz, A., Boncel, S.*, & Dzida, M.* (2021). Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(21), 7369–7378. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01944>**

Brzóška, K., Józwiak, B., Golba, A., Dzida, M.*, & Boncel, S.* (2020). Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Fluids*, 5(4), Art. 4. <https://doi.org/10.3390/fluids5040241>

- Cháfer, A., de la Torre, J., Lladosa, E., & Montón, J. B. (2014). Measurements and correlation at different temperatures of liquid–liquid equilibria of 2-butanol or 2-methyl-2-butanol+1,2,3-propanetriol+water ternary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 377, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.06.015>
- Corradini, F., Franchini, G., Marchetti, A., Tagliazucchi, M., Tassi, L., & Tosi, G. (1993). Viscosities of 1,2-Ethandiol-2-Methoxyethanol solvent mixtures at various temperatures. *Journal of Solution Chemistry*, 22(11), 1019–1028. <https://doi.org/10.1007/BF00647725>
- Deng, C., & Zhang, K. (2021). Thermal Conductivity of 1,2-Ethandiol and 1,2-Propanediol Binary Aqueous Solutions at Temperature from 253 K to 373 K. *International Journal of Thermophysics*, 42(6), 81. <https://doi.org/10.1007/s10765-021-02837-6>
- Douheret, G., & Pal, A. (1988). Dielectric constants and densities of aqueous mixtures of 2-alkoxyethanols at 25.degree.C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 33(1), 40–43. <https://doi.org/10.1021/je00051a014>
- DOWCAL™ Fluids. (2023). *DOWCAL™ Fluids Inhibited Glycol-based Heat Transfer Fluids*. Data dostępu 10.11.2023
- Fontao, M. J., & Iglesias, M. (2002). [No title found]. *International Journal of Thermophysics*, 23(2), 513–527. <https://doi.org/10.1023/A:1015113604024>
- França, J. M. P., Vieira, S. I. C., Lourenço, M. J. V., Murshed, S. M. S., & Nieto de Castro, C. A. (2013). Thermal Conductivity of [C₄mim][(CF₃SO₂)₂N] and [C₂mim][EtSO₄] and Their Ionanofluids with Carbon Nanotubes: Experiment and Theory. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(2), 467–476. <https://doi.org/10.1021/je301183r>
- Ge, M.-L., Ma, J.-L., & Chu, B. (2010). Densities and Viscosities of Propane-1,2,3-triol + Ethane-1,2-diol at $T = (298.15 \text{ to } 338.15) \text{ K}$. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(7), 2649–2651. <https://doi.org/10.1021/je900938b>
- George, J., & Sastry, N. V. (2003). Densities, Dynamic Viscosities, Speeds of Sound, and Relative Permittivities for Water + Alkanediols (Propane-1,2- and -1,3-diol and Butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-Diol) at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(6), 1529–1539. <https://doi.org/10.1021/je0340755>
- Hajiyan, M., Ebadi, S., Mahmud, S., Biglarbegian, M., & Abdullah, H. (2019). Experimental investigation of the effect of an external magnetic field on the thermal conductivity and viscosity of Fe₃O₄–glycerol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135(2), 1451–1464. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7531-1>
- Jiménez, E., Cabanas, M., Segade, L., García-Garabal, S., & Casas, H. (2001). Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethandiol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 180(1–2), 151–164. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00519-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00519-7)
- Khayet, M., & Zárate, J. M. O. de. (2005). Application of the Multi-Current Transient Hot-Wire Technique for Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Glycols. *International Journal of Thermophysics*, 26(3), 637–646. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-5568-4>

- Kijevčanin, M. Lj., Živković, E. M., Djordjević, B. D., Radović, I. R., Jovanović, J., & Šerbanović, S. P. (2013). Experimental determination and modeling of excess molar volumes, viscosities and refractive indices of the binary systems (pyridine+1-propanol, +1,2-propanediol, +1,3-propanediol, and +glycerol). New UNIFAC-VISCO parameters determination. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *56*, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.06.031>
- Li, Q.-S., Su, M.-G., & Wang, S. (2007). Densities and Excess Molar Volumes for Binary Glycerol + 1-Propanol, + 2-Propanol, + 1,2-Propanediol, and + 1,3-Propanediol Mixtures at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *52*(3), 1141–1145. <https://doi.org/10.1021/je0604961>
- Mallan, G. M., Michaelian, M. S., & Lockhart, F. J. (1972). Liquid thermal conductivities of organic compounds and petroleum fractions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *17*(4), 412–415. <https://doi.org/10.1021/je60055a028>
- Matsumoto, Y., Touhara, H., Nakanishi, K., & Watanabe, N. (1977). Molar excess enthalpies for water + ethanediol, + 1,2-propanediol, and + 1,3-propanediol at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *9*(8), 801–805. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90024-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90024-6)
- Moosavi, M., Motahari, A., Omrani, A., & Rostami, A. A. (2013). Investigation on some thermophysical properties of poly(ethylene glycol) binary mixtures at different temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *58*, 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.016>
- Moreira, R., Chenlo, F., & LeGall, D. (2009). Kinematic Viscosity and Refractive Index of Aqueous Solutions of Ethanol and Glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *48*(4), 2157–2161. <https://doi.org/10.1021/ie801410d>
- Nieto de Castro, C. A., Li, S. F. Y., Nagashima, A., Trengove, R. D., & Wakeham, W. A. (1986). Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *15*(3), 1073–1086. <https://doi.org/10.1063/1.555758>
- Ogiwara, K., Arai, Y., & Saito, S. (1982). Thermal conductivities of liquid alcohols and their binary mixtures. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, *15*(5), 335–342. <https://doi.org/10.1252/jcej.15.335>
- Pastoriza-Gallego, M. J., Lugo, L., Cabaleiro, D., Legido, J. L., & Piñeiro, M. M. (2014). Thermophysical profile of ethylene glycol-based ZnO nanofluids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *73*, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.002>
- Pastoriza-Gallego, M. J., Lugo, L., Legido, J. L., & Piñeiro, M. M. (2011). Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol-based Al₂O₃ nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, *6*(1), 221. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-221>
- Peñas, J. R. V., Ortiz de Zárate, J. M., & Khayet, M. (2008). Measurement of the thermal conductivity of nanofluids by the multicurrent hot-wire method. *Journal of Applied Physics*, *104*(4), 044314. <https://doi.org/10.1063/1.2970086>
- Prieto, N. M. C. T., Souza, T. A., Egas, A. P., Ferreira, A. G. M., Lobo, L. Q., & Portugal, A. T. A. (2016). Liquid glycerol: Experimental densities at pressures of up to 25 MPa, and some derived thermodynamic properties. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *101*, 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.05.006>

- Raal, J. D., & Rijdsdijk, R. L. (1981). Measurement of alcohol thermal conductivities using a relative strain-compensated hot-wire method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 26(4), 351–359. <https://doi.org/10.1021/je00026a001>
- Ramires, M. L. V., Nieto de Castro, C. A., Perkins, R. A., Nagasaka, Y., Nagashima, A., Assael, M. J., & Wakeham, W. A. (2000). Reference Data for the Thermal Conductivity of Saturated Liquid Toluene Over a Wide Range of Temperatures. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29(2), 133–139. <https://doi.org/10.1063/1.556057>
- Rodrigues, M., & Francesconi, A. Z. (2011). Experimental Study of the Excess Molar Volumes of Binary and Ternary Mixtures Containing Water + (1,2-Ethandiol, or 1,2-Propanediol, or 1,3-Propanediol, or 1,2-Butanediol) + (1-n-Butyl-3-methylimidazolium Bromide) at 298.15 K and Atmospheric Pressure. *Journal of Solution Chemistry*, 40(11), 1863–1873. <https://doi.org/10.1007/s10953-011-9756-5>
- Romero, C. M., Páez, M. S., & Pérez, D. (2008). A comparative study of the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1-propanol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, and 1,2,3-propanetriol at various temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(12), 1645–1653. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.07.005>
- Spangler, J., & Davies, E. (1943). Freezing Points, Densities, and Refractive Indexes of System Glycerol-Ethylene Glycol-Water. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(2), 96–99. <https://doi.org/10.1021/i560114a004>
- Sun, T., & Teja, A. S. (2004). Density, Viscosity and Thermal Conductivity of Aqueous Solutions of Propylene Glycol, Dipropylene Glycol, and Tripropylene Glycol between 290 K and 460 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(5), 1311–1317. <https://doi.org/10.1021/je049960h>
- Tanaka, Y., Ohta, K., Kubota, H., & Makita, T. (1988). Viscosity of aqueous solutions of 1,2-ethanediol and 1,2-propanediol under high pressures. *International Journal of Thermophysics*, 9(4), 511–523. <https://doi.org/10.1007/BF00503150>
- Tsierkezos, N. G., & Molinou, I. E. (1998). Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(6), 989–993. <https://doi.org/10.1021/je9800914>
- Uosaki, Y., Kitaura, S., & Moriyoshi, T. (2004). Static Relative Permittivities of Polyhydric Alcohols under Pressures up to 300 MPa at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(5), 1410–1413. <https://doi.org/10.1021/je049883q>
- Vanderkooi, W. N., Hildenbrand, D. L., & Stull, D. R. (1967). Liquid thermal conductivities. The apparatus, values for several glycols and their aqueous solutions, and five high molecular weight hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 12(3), 377–379. <https://doi.org/10.1021/je60034a023>
- Zábranský, M., Kolská, Z., Růžička, V., & Domalski, E. S. (2010). Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 39(1), 013103. <https://doi.org/10.1063/1.3182831>
- Zemánková, K. (2013). Excess volumes and excess heat capacities for alkanediol+water systems in the temperature interval (283.15–313.15)K. *Fluid Phase Equilibria*, 356, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.06.041>

- Zorębski, E., Dzida, M., & Piotrowska, M. (2008). Study of the Acoustic and Thermodynamic Properties of 1,2- and 1,3-Propanediol by Means of High-Pressure Speed of Sound Measurements at Temperatures from (293 to 318) K and Pressures up to 101 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(1), 136–144. <https://doi.org/10.1021/je7004374>
- Zorębski, E., & Lubowiecka-Kostka, B. (2009). Thermodynamic and transport properties of (1,2-ethanediol+1-nonanol) at temperatures from (298.15 to 313.15)K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(2), 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.09.018>
- Zorębski, E., & Waligóra, A. (2008). Densities, Excess Molar Volumes, and Isobaric Thermal Expansibilities for 1,2-Ethanediol + 1-Butanol, or 1-Hexanol, or 1-Octanol in the Temperature Range from (293.15 to 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(2), 591–595. <https://doi.org/10.1021/je700580g>

DODATEK B

**Pozwolenia na wykorzystanie materiałów
z publikacji**

W Dodatku B zamieszczono pozwolenia (ang. *permissions*) na użycie rysunków z następujących publikacji: (O’Connell i in., 2001; Yu i in., 2007; Stynoski i in., 2013; Moore i in., 2003).

Do prac: Brzóska i in. ([Brzóska i in., 2020](#), [Brzóska i in. 2021](#); Dzida i in., 2022; Scheller i in., 2023) dostęp jest otwarty (ang. *open access*).

Spis treści

1.	O’Connel i in., 2001	B3
2.	Yu i in., 2007	B4
3.	Stynoski i in., 2013	B5
4.	Moore i in., 2003	B6
5.	Brzóska i in., 2020	B7
6.	Brzóska i in., 2021	B8
7.	Dzida i in., 2022	B9
8.	Scheller i in. 2023	B10
	Literatura	B11

1. (O'Connell i in., 2001)

[My Orders](#)[My Library](#)[My Profile](#)Welcome kbrzoska@us.edu.pl [Log out](#) | [Help](#) | [FAQ](#)[My Orders](#) > [Orders](#) > [All Orders](#)

License Details

This Agreement between Mrs. Karolina Brzoska ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

[Print](#)[Copy](#)

License Number	5780170444659
License date	May 01, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Chemical Physics Letters
Licensed Content Title	Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping
Licensed Content Author	Michael J. O'Connell, Peter Boul, Lars M. Ericson, Chad Huffman, Yuhuang Wang, Erik Haroz, Cynthia Kuper, Jim Tour, Kevin D. Ausman, Richard E. Smalley
Licensed Content Date	Jul 13, 2001
Licensed Content Volume	342
Licensed Content Issue	3-4
Licensed Content Pages	7
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of translations	1
Title of new work	Otrzymywanie, właściwości i zastosowania nanofluidów z wielościennymi nanorurkami węglowymi i biopoliołami
Institution name	Silesian University of Katowice
Expected presentation date	Sep 2024
Portions	Figure 7 on page 270
Specific Languages	Polish
Requestor Location	Mrs. Karolina Brzoska Parkowa 54c Pełce Male, 05-806 Poland

2. (Yu i in., 2007)



[My Orders](#)

[My Library](#)

[My Profile](#)

Welcome kbrzoska@us.edu.pl [Log out](#) | [Help](#) | [FAQ](#)

[My Orders](#) > [Orders](#) > [All Orders](#)


License Details

This Agreement between Mrs. Karolina Brzóska ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

[Print](#) [Copy](#)

License Number	5780150039456
License date	May 01, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Carbon
Licensed Content Title	Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution
Licensed Content Author	Junrong Yu,Nadia Grossiord,Cor E. Koning,Joachim Loos
Licensed Content Date	Mar 1, 2007
Licensed Content Volume	45
Licensed Content Issue	3
Licensed Content Pages	6
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of translations	1
Title of new work	Otrzymywanie, właściwości i zastosowania nanofluidów z wielościennymi nanorurkami węglowymi i biopoliolami
Institution name	Silesian University of Katowice
Expected presentation date	Sep 2024
Portions	Figure 4 a on page 621
Specific Languages	Polish
Requestor Location	Mrs. Karolina Brzóska Parkowa 54c Pęcice Małe, 05-806 Poland

3. (Stynoski i in., 2013)



My Orders My Library My Profile Welcome kbrzoska@us.edu.pl [Log out](#) | [Help](#) | [FAQ](#)

My Orders > Orders > All Orders

License Details

This Agreement between Mrs. Karolina Brzoska ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

[Print](#) [Copy](#)

License Number	5786920688331
License date	May 13, 2024
Licensed Content Publisher	Springer Nature
Licensed Content Publication	Journal of Nanoparticle Research
Licensed Content Title	Characterization of silica-functionalized carbon nanotubes dispersed in water
Licensed Content Author	Peter Stynoski et al
Licensed Content Date	Jan 18, 2013
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/university or research institute
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	4
Will you be translating?	yes, without original language
Number of languages	1
Circulation/distribution	1 - 29
Author of this Springer Nature content	no
Title of new work	Otrzymywanie, właściwości i zastosowania nanofluidów z wielościennymi nanorurkami węglowymi i biopoliolami
Institution name	Silesian University of Katowice
Expected presentation date	Sep 2024
Portions	Figures 5b), 6a), 6b), 6c)
Specific Languages	Polish
Requestor Location	Mrs. Karolina Brzoska Parkowa 54c Pęcice Male, 05-806 Poland Attn: University of Silesia in Katowice

4. (Moore i in., 2003)



Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants

Author: Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, et al

Publication: Nano Letters

Publisher: American Chemical Society

Date: Oct 1, 2003

Copyright © 2003, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}, Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK



CLOSE WINDOW

5. [\(Brzóska i in., 2020\)](#)



Open Access Article

Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long Multi-Walled Carbon Nanotubes

by Karolina Brzóska ^{1,2} , Bertrand Józwiak ³  , Adrian Golba ¹ , Marzena Dzida ^{1,*}   and Sławomir Boncel ^{3,*}  

¹ Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

² Boryszew S.A. Branch Boryszew ERG Sochaczew, 15 Sierpnia 106, 96-500 Sochaczew, Poland

³ Department of Organic Chemistry, Bioorganic Chemistry and Biotechnology, Silesian University of Technology, B. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, Poland


* Authors to whom correspondence should be addressed.

Fluids **2020**, *5*(4), 241; <https://doi.org/10.3390/fluids5040241>

Submission received: 10 November 2020 / Revised: 2 December 2020 / Accepted: 10 December 2020 /

Published: 12 December 2020

(This article belongs to the Special Issue **Thermophysical Properties of Nanofluids - From Measurement to Interpretation**)

Download 

Browse Figures

Versions Notes

6. [\(Brzóska i in., 2021\)](#)



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

ACS
Sustainable
Chemistry & Engineering

RETURN TO ISSUE | < PREV RESEARCH ARTICLE NEXT >

Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media

Karolina Brzóska*, Adrian Golba, Michał Kuczak, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Sławomir Boncel*, and Marzena Dzida*

Cite this: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 21, 7369–7378

Publication Date: May 18, 2021

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01944>

Copyright © 2021 The Authors. Published by American Chemical Society. This publication is licensed under [CC-BY 4.0](#).

[Open Access](#)

Article Views | Altmetric | Citations

1957 | 1 | 7

[LEARN ABOUT THESE METRICS](#)

Share | Add to | Export



PDF (5 MB)

Supporting Info (1) »

SUBJECTS: Carbon nanotubes, Stability, Thermal conductivity, Toxicity, Viscosity

7. (Dzida i in., 2022)



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

ACS APPLIED MATERIALS
& INTERFACES

RETURN TO ISSUE | < PREV ENERGY, ENVIRONMENTA... NEXT >

High-Performance Ionanofluids from Subzipped Carbon Nanotube Networks

Marzena Dzida*, Sławomir Boncel*, Bertrand Józwiak, Heather F. Greer, Mateusz Dulski, Łukasz Scheller, Adrian Golba, Rafał Flamholz, Grzegorz Dzido, Justyna Dziadosz, Anna Kołanowska, Rafał Jędrysiak, Anna Blacha, Krzysztof Cwynar, Edward Zorebski, Carlos E.S. Bernardes, Maria José V. Lourenço, and Carlos A. Nieto de Castro

Cite this: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 45, 50836–50848

Publication Date: November 4, 2022

<https://doi.org/10.1021/acsami.2c14057>

Copyright © 2022 The Authors. Published by American Chemical Society. This publication is licensed under

CC-BY 4.0.

Open Access

Article Views | Altmetric | Citations

1194 | 1 | 1

[LEARN ABOUT THESE METRICS](#)

Share | Add to | Export



PDF (14 MB)

Supporting Info (1) »

SUBJECTS: Carbon nanotubes, Interfaces, Ions, Layers, Thermal conductivity

8. (Scheller i in., 2023)







Journal of Molecular Liquids




Volume 390, Part A, 15 November 2023, 122971



On twin substantially improved thermal properties and stability of pyrrolidinium-based ionanofluids with long multi-walled carbon nanotubes

[Lukasz Scheller](#)^a, [Justyna Dziadosz](#)^a, [Bertrand Józwiak](#)^{b c}, [Heather F. Greer](#)^d, [Rafał Jędrzyak](#)^{b e},
[Anna Kolanowska](#)^b, [Grzegorz Dzido](#)^c, [Krzysztof Cwynar](#)^a, [Sławomir Boncel](#)^{b e}  ,
[Marzena Dzida](#)^a  


Show more 

 Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122971> 

[Get rights and content](#) 

Under a Creative Commons [license](#) 

 open access

Literatura:

- Brzóska, K.*, Golba, A., Kuczak, M., Mrozek-Wilczkiewicz, A., Boncel, S.*, & Dzida, M.* (2021). Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(21), 7369–7378. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01944>**
- Brzóska, K., Józwiak, B., Golba, A., Dzida, M.*, & Boncel, S.* (2020). Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Fluids*, 5(4), Art. 4. <https://doi.org/10.3390/fluids5040241>**
- Dzida, M., Boncel, S., Józwiak, B., Greer, H. F., Dulski, M., Scheller, Ł., Golba, A., Flamholz, R., Dzido, G., Dziadosz, J., Kolanowska, A., Jędrzyak, R., Blacha, A., Cwynar, K., Zorębski, E., Bernardes, C. E. S., Lourenço, M. J. V., & Nieto de Castro, C. A. (2022). High-Performance Ionanofluids from Subzipped Carbon Nanotube Networks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(45), 50836–50848. <https://doi.org/10.1021/acsmi.2c14057>
- Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Hauge, R. H., Smalley, R. E., Schmidt, J., & Talmon, Y. (2003). Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. *Nano Letters*, 3(10), 1379–1382. <https://doi.org/10.1021/nl034524j>
- O’Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, J., Ausman, K. D., & Smalley, R. E. (2001). Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters*, 342(3–4), 265–271. <https://doi.org/b>
- Scheller, Ł., Dziadosz, J., Józwiak, B., Greer, H. F., Jędrzyak, R., Kolanowska, A., Dzido, G., Cwynar, K., Boncel, S., & Dzida, M. (2023). On twin substantially improved thermal properties and stability of pyrrolidinium-based ionanofluids with long multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 390, 122971. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122971>
- Stynoski, P., Mondal, P., Wotring, E., & Marsh, C. (2013). Characterization of silica-functionalized carbon nanotubes dispersed in water. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(1), 1396. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1396-1>
- Yu, J., Grossiord, N., Koning, C. E., & Loos, J. (2007). Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*, 45(3), 618–623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.010>

mgr inż. Marcin Płosiński
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
Katedra Technologii Leków i Biochemii

Gdańsk, 26.05.2017

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jako współautor niżej przedstawionej publikacji brałem udział w eksperymentach syntetycznych, mających na celu wyjaśnienie mechanizmu wewnątrzcząsteczkowej translaktonizacji nystatyny A₁ oraz uczestniczyłem w rejestracji, obróbce oraz interpretacji danych spektralnych.

Katarzyna Szware, Marcin Płosiński, Karolina Czerniejewska, Tomasz Laskowski, Arkadiusz Leniak, Jacek Czub, Paweł Kubica, Paweł Sowiński, Jan Pawlak, Edward Borowski; "Intramolecular transformation of an antifungal antibiotic nystatin A₁ into its isomer, *is*-nystatin A₁ – structural and molecular modeling studies"; *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 953-961.


.....

mgr inż. Marcin Płosiński

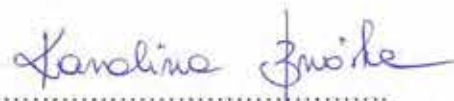
mgr inż. Karolina Brzóska
(z domu Czerniejewska)
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Bankowa 14
Katowice 40-006

Warszawa, 10.05.2024

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jako współautor niżej przedstawionej publikacji brałam udział w eksperymentach syntetycznych, mających na celu wyjaśnienie mechanizmu wewnątrzcząsteczkowej translaktonizacji nystatyny A₁ oraz uczestniczyłam w interpretacji danych spektralnych.

Katarzyna Szware*, Marcin Płosiński, Karolina Czerniejewska, Tomasz Laskowski, Arkadiusz Leniak, Jacek Czub, Paweł Kubica, Paweł Sowiński, Jan Pawlak, Edward Borowski; "Intramolecular transformation of an antifungal antibiotic nystatin A₁ into its isomer, *iso*-nystatin A₁ – structural and molecular modeling studies"; *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 953-961.



.....
mgr inż. Karolina Brzóska

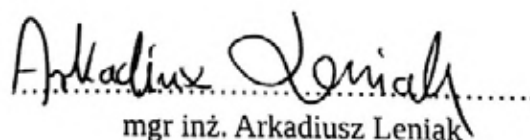
mgr inż. Arkadiusz Leniak
Zespół XVI
Instytut Chemii Organicznej
Polska Akademia Nauk

Warszawa, 26.05.2017

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jako współautor niżej przedstawionej publikacji wykonałem obliczenia na poziomie *ab initio* z wykorzystaniem metod Hartree-Focka oraz DFT na funkcjonale *Becke-Lee-Yang-Parr* (BLYP) w wariacie zamknięto-powłokowym (closed-shell). Finalną bazą, na której optymalizowane były struktury, była baza *B3LYP/6-31G**. Obliczenia obejmowały optymalizację geometrii, analizę częstości wibracyjnych oraz wyliczenie energii dla poszczególnych konformacji chromoforu, produktów pośrednich oraz finalnych produktów reakcji izomeryzacji Nystatyny.

Katarzyna Szwarz, Marcin Płosiński, Karolina Czerniejewska, Tomasz Laskowski, Arkadiusz Leniak, Jacek Czub, Paweł Kubica, Paweł Sowiński, Jan Pawlak, Edward Borowski; "Intramolecular transformation of an antifungal antibiotic nystatin A₁ into its isomer, *iso-nystatin A₁* – structural and molecular modeling studies"; *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 953-961.


mgr inż. Arkadiusz Leniak

dr hab. inż. Jacek Czub
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
Katedra Chemii Fizycznej

Gdańsk, 26.05.2017

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jako współautor niżej przedstawionej publikacji nadzorowałem wykonanie eksperymentów obliczeniowych oraz pełniłem rolę konsultanta merytorycznego.

Katarzyna Szwarz, Marcin Płosiński, Karolina Czerniejewska, Tomasz Laskowski, Arkadiusz Leniak, Jacek Czub, Paweł Kubica, Paweł Sowiński, Jan Pawlak, Edward Borowski; "Intramolecular transformation of an antifungal antibiotic nystatin A₁ into its isomer, *is*-nystatin A₁ – structural and molecular modeling studies"; *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 953-961.



.....
dr hab. inż. Jacek Czub


dr inż. Paweł Kubica
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
Katedra Chemii Analitycznej

Gdańsk, 26.05.2017

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jako współautor niżej przedstawionej publikacji uczestniczyłem w rejestracji oraz interpretacji widm MS dla nystatyny A₁ oraz izo-nystatyny A₁. Ponadto, brałem udział w przedstawionych w pracy badaniach analitycznych metodami chromatografii cieczowej.

Katarzyna Szwarz, Marcin Płosiński, Karolina Czerniejewska, Tomasz Laskowski, Arkadiusz Leniak, Jacek Czub, Paweł Kubica, Paweł Sowiński, Jan Pawlak, Edward Borowski; "Intramolecular transformation of an antifungal antibiotic nystatin A₁ into its isomer, *iso*-nystatin A₁ – structural and molecular modeling studies"; *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 953-961.


.....
dr inż. Paweł Kubica

Zał. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Katowice , dnia 07.05.2024r.

Prof. dr hab. Marzena Dzida

**Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Marzena Dzida, Krakowiak Stefan, Czerniejewska Karolina, Matusiak Paulina,
Wawryniuk Anna, 2017, **Płyny do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem
samolotów, bazujące na trójskładnikowym ekologicznym układzie glikoli
propylenowych i glicerolu**, Przemysł Chemiczny, nr 6, 1288 – 1295

mój udział polegał na przygotowaniu i opracowaniu ostatecznej wersji manuskryptu.

..... *Marzena Dzida*

Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Załącznik nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Gdańsk, dnia 07.05.2024

dr hab. inż. Stefan Krakowiak, prof. PG

**Politechnika Gdańska
Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Marzena Dzida, Krakowiak Stefan, Czerniejewska Karolina, Matusiak Paulina,
Wawryniuk Anna, 2017, **Płyny do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem
samolotów, bazujące na trójskładnikowym ekologicznym układzie glikoli
propylenowych i glicerolu**, Przemysł Chemiczny, nr 6, 1288 – 1295

mój udział polegał na współudziale w tworzeniu tekstu manuskryptu.



.....
Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Zał. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Warszawa , dnia 08.05.2024

mgr inż. Karolina Brzóska
(z domu Czerniejewska)
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Bankowa 14
Katowice 40-006

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Marzena Dzida, Krakowiak Stefan, Czerniejewska Karolina*, Matusiak Paulina, Wawryniuk Anna, 2017, **Płyny do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem samolotów, bazujące na trójskładnikowym ekologicznym układzie glikoli propylenowych i glicerolu**, Przemysł Chemiczny, nr 6, 1288 – 1295

mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy naukowej i jej weryfikacji opracowaniu składów preparatów, wykonywaniu analiz właściwości fizykochemicznych w tym lepkości dynamicznej za pomocą aparatu Brookfield DV2T Viscometer oraz lepkości kinematycznej za pomocą wiskozymetrów Ubbelohdego, pH, współczynnika załamania światła oraz badań korozji próbek metodą charakterystyk chronowoltamperometrycznych z użyciem aparatu Atlas 0531 EU z oprogramowaniem AtlasCorr05, badania korozji zanurzeniowej próbek gotowych wg normy ASTM F483-09, badania Chemicznego Zapotrzebowania na Tlen (ChZT) i pisaniu manuskryptu.



Podpis współautora publikacji

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Sochaczew , dnia 08.05.2024

mgr Paulina Matusiak-Pająk

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Marzena Dzida, Krakowiak Stefan, Czerniejewska Karolina, Matusiak Paulina,
Wawryniuk Anna, 2017, **Płyny do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem
samolotów, bazujące na trójskładnikowym ekologicznym układzie glikoli
propylenowych i glicerolu**, Przemysł Chemiczny, nr 6, 1288 – 1295

mój udział polegał na opracowaniu składów preparatów, wykonywaniu analiz właściwości fizykochemicznych w tym temperatury krystalizacji, lepkości, pH oraz badania przesiewowe inhibitorów korozji metodą charakterystyk chronowoltamperometrycznych, badania korozji zanurzeniowej wg normy ASTM F483-09 i korozji kadmowej metodą wg ASTM F1111 próbek gotowych.

Paulina Matusiak-Pająk.....

Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Załącznik nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Warszawa, dnia 08.05.2024

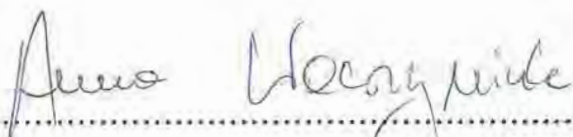
Anna Wawryniuk

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Marzena Dzida, Krakowiak Stefan, Czerniejewska Karolina, Matusiak Paulina, Wawryniuk Anna, 2017, **Płyny do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem samolotów, bazujące na trójskładnikowym ekologicznym układzie glikoli propylenowych i glicerolu**, Przemysł Chemiczny, nr 6, 1288 – 1295

mój udział polegał na udziale w opracowaniu manuskryptu, który obejmował badania opisane w tej pracy.


.....
Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Zał. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**


Warszawa, dnia 10.05.2024

**mgr inż. Karolina Brzóska
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Bankowa 14
Katowice 40-006**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Karolina Brzóska, Bertrand Józwiak, Adrian Golba, Marzena Dzida*, Sławomir Boncel*,
2020, **Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long
Multi-Walled Carbon Nanotubes,**
Fluids, 5, 241

mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, opracowaniu składów nanofluidów,
dobraniu stabilizatora i opracowaniu metody otrzymywania nanofluidów, przygotowaniu
Rysunku 2c i edycji manuskryptu.



.....
Podpis współautora publikacji

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Gliwice, dn. 11.08.2023 r.

Dr inż. Bertrand Józwiak

**Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego
ul. M. Strzody 7, 44-100 Gliwice**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Brzóska, Bertrand Józwiak, Adrian Golba, Marzena Dzida, Sławomir Boncel, 2020,
“**Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long
Multi-Walled Carbon Nanotubes**”, Fluids, 5, 241

mój udział polegał na:

- wykonaniu pomiarów współczynnika przewodzenia ciepła nanopłynów techniką „gorącego drutu” przy użyciu analizatora KD2 Pro firmy Decagon Devices (USA);
- przygotowaniu tekstu manuskryptu zamieszczonego w rozdziałach 2.3, 3.1, 3.2 i 3.5, opisujących metodykę pomiarową oraz wyniki badań cieplnych i reologicznych nanopłynów;
- przygotowaniu rysunków 3+8, tabeli 3 oraz tabeli 8.



.....
Podpis współautora publikacji

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Miejsce Katowice, dnia 27.07.2023

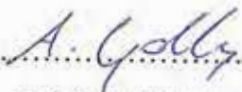
Mgr Adrian Golba

**Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Bankowa 14, 40-006 Katowice**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Karolina Brzóska, Bertrand Józwiak, Adrian Golba, Marzena Dzida, Sławomir Boncel, 2020,
**Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long
Multi-Walled Carbon Nanotubes,**
Fluids, 5, 241

mój udział polegał na pomiarze gęstości próbek przy użyciu densytometru oscylacyjnego DMA 5000 oraz DMA 5000M oraz na pomiarze lepkości kinematycznej próbek przy użyciu wiskozymetrów szklanych z odwróconym przepływem oraz wiskozymetrów Ubbelohde'a w stabilizowanej termicznie łaźni wodno-glikolowej.

.....

.....
Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Zal. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Miejsce Katowice , dnia 7.05.2024r.


Prof. dr hab. Marzena Dzida

**Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Karolina Brzóska, Bertrand Józwiak, Adrian Golba, Marzena Dzida, Sławomir Boncel, 2020,
**Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long
Multi-Walled Carbon Nanotubes,**
Fluids, 5, 241

mój udział polegał na kierowaniu projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej
pracy, współautorstwie koncepcji pracy i hipotezy badawczej, interpretacji wyników i pisaniu
manuskryptu.

.....


Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Załącznik nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Miejsce Gliwice, dnia 27.07.2023

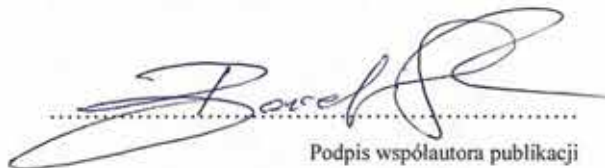
Prof. dr hab. inż. Sławomir Boncel

**Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii
ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Karolina Brzóska, Bertrand Józwiak, Adrian Golba, Marzena Dzida, Sławomir Boncel, 2020,
**Thermophysical Properties of Nanofluids Composed of Ethylene Glycol and Long
Multi-Walled Carbon Nanotubes,**
Fluids, 5, 241

mój udział polegał na: (a) kierowaniu zadaniami projektu naukowego z ramienia konsorcjanta, tj. Politechniki Śląskiej, (b) współautorstwie koncepcji pracy i hipotezy badawczej oraz (c) syntezie wielościennych nanorurek węglowych metodą katalitycznego chemicznego osadzania z fazy gazowej (c-CVD).



.....
Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Zał. nr 5 do wniosku

Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Warszawa , dnia 10.05.2024

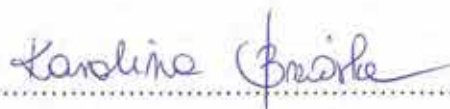
mgr inż. Karolina Brzóska
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Bankowa 14
Katowice 40-006

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Brzóska, Adrian Golba, Michał Kuczak, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Sławomir Boncel, Marzena Dzida, 2021, **Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media**, ACS Sustainable Chem. Eng., 9, 7369–7378

mój udział polegał na współautorstwie koncepcji pracy i hipotezy badawczej, opracowaniu składów nanofluidów w tym dobraniu stabilizatora, badaniach właściwości fizykochemicznych w tym gęstości, lepkości dynamicznej, przewodnictwa cieplnego, przygotowaniu rysunków nr 2, 3 i 4, współudziale w tworzeniu abstraktu graficznego, interpretacji wyników oraz pisaniu manuskryptu



Podpis współautora publikacji

Zal. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Miejsce Katowice, dnia 27.07.2023

Mgr Adrian Golba

**Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Bankowa 14, 40-006 Katowice**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Karolina Brzóska, Adrian Golba, Michał Kuczak, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Sławomir Boncel, Marzena Dzida, 2021, **Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media**, ACS Sustainable Chem. Eng., 9, 7369–7378

mój udział polegał na pomiarze izobarycznej pojemności cieplnej przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego typu Tian-Calvet μ SC-2c (SETARAM, Francja)

.....*A. Golba*.....
Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Zał. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Miejsce Chorzów , dnia 27.07.2023

Dr hab. Anna Mrozek-Wilczkiewicz, prof. UŚ

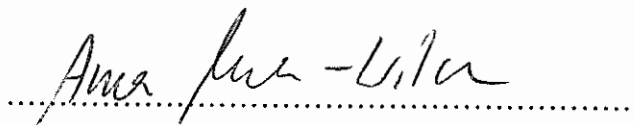
**Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Fizyki im. Augusta Chelkowskiego
75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Brzóska, Adrian Golba, Michał Kuczak, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Sławomir Boncel, Marzena Dzida, 2021, **Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media**, ACS Sustainable Chem. Eng., 9, 7369–7378

mój udział polegał na analizie wyników dotyczących cytotoksyczności badanych próbek na modelu komórkowym *in vitro*.



Podpis współautora publikacji

Załącznik nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Miejsce Gliwice, dnia 27.07.2023

Prof. dr hab. inż. Sławomir Boncel

**Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii
ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Karolina Brzóska, Adrian Golba, Michał Kuczak, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Sławomir Boncel, Marzena Dzida, 2021, **Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media**, ACS Sustainable Chem. Eng., 9, 7369–7378

mój udział polegał na (a) kierowaniu zadaniami projektu naukowego z ramienia konsorcjanta, tj. Politechniki Śląskiej, oraz (b) analizie oraz opisie części wyników mikroskopowych (SEM, TEM) i biologicznych / toksykologicznych.



Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Zal. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Katowice , dnia 7.05.2024r.

Prof. dr hab. Marzena Dzida

**Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Brzóska, Adrian Golba, Michał Kuczak, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Sławomir Boncel, Marzena Dzida, 2021, **Bio-Based Nanofluids of Extraordinary Stability and Enhanced Thermal Conductivity as Sustainable Green Heat Transfer Media**, ACS Sustainable Chem. Eng., 9, 7369–7378

mój udział polegał na kierowaniu projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy, współautorstwie koncepcji pracy i hipotezy badawczej oraz współudziale w opracowaniu ostatecznej wersji manuskryptu.

Marzena Dzida

.....
Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*

Zał. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Warszawa , dnia 10.05.2024

mgr inż. Karolina Brzóška
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Bankowa 14
Katowice 40-006

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Brzóška, K., Sikorska, D., & Krakowiak, S. (2022). **Electrochemical investigations on
corosivity of de-icing liquids for railway infrastructure**. *Ochrona Przed Korozją*, 16-21.
<https://doi.org/10.15199/40.2022.11.3>

mój udział polegał na tworzeniu koncepcji pracy, opracowaniu składów próbek w szczególności pakietu inhibitorów korozji dla badanych metali, pomiarze właściwości fizykochemicznych: pH i przewodnictwa elektrycznego oraz współudziale w tworzeniu manuskryptu.



.....
Podpis współautora publikacji

Załącznik nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Sochaczew, dnia 08.05.2024

mgr Dorota Sikorska

Boryszew S.A. Oddział Boryszew ERG w Sochaczewie
ul. 15 sierpnia 106
96-500 Sochaczew

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Brzóska, K., Sikorska, D., & Krakowiak, S. (2022). **Electrochemical investigations on
corosivity of de-icing liquids for railway infrastructure.** Ochrona Przed Korozją, 16-21.
<https://doi.org/10.15199/40.2022.11.3>

mój udział polegał na opracowaniu składów środków do odladzania infrastruktury kolejowej
w szczególności układu inhibitorów dla stali i aluminium oraz żeliwa. Wykonanie
właściwości fizykochemicznych pH i przewodnictwa elektrycznego próbek.

.....*Sikorska Dorota*.....

Podpis współautora publikacji

Załącznik nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Gdańsk, dnia 07.05.2024

dr hab. inż. Stefan Krakowiak, prof. PG

**Politechnika Gdańska
Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk**

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Brzoska, K., Sikorska, D., & Krakowiak, S. (2022). **Electrochemical investigations on
corrosivity of de-icing liquids for railway infrastructure**. Ochrona Przed Korozją, 16-21.
<https://doi.org/10.15199/40.2022.11.3>

mój udział polegał na ocenie podatności wybranych materiałów konstrukcyjnych na korozję
wzrównaną metodą polaryzacji cyklicznej oraz współuczestniczyłem w przygotowaniu tekstu
publikacji.



.....
Podpis współautora publikacji

* dotyczy współautorów

Zał. nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

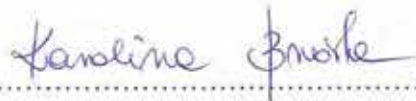
Warszawa , dnia 10.05.2024

mgr inż. Karolina Brzóska
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Bankowa 14
Katowice 40-006

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Brzóska Karolina, Sikorska Dorota, Terpiłowski Konrad, Jamrozik Aleksandra, 2022,
**Innowacyjne środki do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem infrastruktury
kolejowej**, Przemysł Chemiczny, 1(4):29-32, DOI 10.15199/62.2022.4.1

mój udział polegał na tworzeniu koncepcji pracy, weryfikacji wyników, opracowaniu receptury preparatów odladzających i zabezpieczających przed oblodzeniem oraz sposobie produkcji środka ww. środków dla sektora kolejowego. Ponadto wykonywałam analizy fizykochemiczne tj. lepkość dynamiczną, pH, gęstość, temperaturę krystalizacji, napięcie powierzchniowe oraz badania środowiskowe i współtworzyłam manuskrypt.



.....
Podpis współautora publikacji

* dotyczy współautorów

Załącznik nr 5 do wniosku

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Sochaczew, dnia 08.05.2024

mgr Dorota Sikorska

Boryszew S.A. Oddział Boryszew ERG w Sochaczewie
ul. 15 sierpnia 106
96-500 Sochaczew

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Brzoska Karolina, Sikorska Dorota, Terpiłowski Konrad, Jamrozik Aleksandra, 2022,
**Innowacyjne środki do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem infrastruktury
kolejowej**, Przemysł Chemiczny, 1(4):29-32, DOI 10.15199/62.2022.4.1

mój udział polegał na opracowaniu receptury oraz sposobie produkcji środka przeciwoblodzeniowego dla sektora kolejowego. Wykonaniu analiz fizykochemicznych tj. lepkości dynamicznej, pH, gęstości, temperatury krystalizacji, napięcia powierzchniowego.

.....Dorota Sikorska.....

Podpis współautora publikacji

* dotyczy współautorów

**Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy**

Lublin, dnia 08.05.2024


dr hab. Konrad Terpilowski, prof. UMCS
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Katedra Zjawisk Międzyfazowych
Collegium Chemicum im. Profesora Andrzeja Waksmundzkiego
pl. M. Curie-Skłodowskiej 3
20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Brzoska Karolina, Sikorska Dorota, Terpilowski Konrad, Jamrozik Aleksandra, 2022.
Innowacyjne środki do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem infrastruktury
kolejowej, Przemysł Chemiczny, 1(4):29-32, DOI 10.15199/62.2022.4.1

mój udział polegał na tworzeniu koncepcji pracy i współdziałanie przy tworzeniu tekstu manuskryptu.

Katedra Zjawisk Międzyfazowych
Instytut Nauk Chemicznych
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

dr hab. Konrad Terpilowski
prof. UMCS

.....
Podpis współautora publikacji

* dotyczy współautorów

Oświadczenia osoby współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Kraków, dnia 08.05.2024

dr inż. Aleksandra Jamrozik

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu
Katedra Wiertnictwa i Geoinżynierii
Ul. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Brzóska Karolina, Sikorska Dorota, Terpiłowski Konrad, Jamrozik Aleksandra, 2022,
**Innowacyjne środki do odladzania i zabezpieczania przed oblodzeniem infrastruktury
kolejowej**, Przemysł Chemiczny, 1(4):29-32, DOI 10.15199/62.2022.4.1

mój udział polegał na przygotowaniu tekstu manuskryptu.

.....*A. Jamrozik*.....
Podpis współautora publikacji

** dotyczy współautorów*