

**Julian Traciak**

Rozprawa doktorska

**Wpływ udziału  
masowego  
nanocząstek na  
napięcie  
powierzchniowe  
nanociecchy**

Promotor:  
dr hab. inż. Gawel Żyła

**Rzeszów 2026**



Julian Traciak

Rozprawa doktorska

**Wpływ udziału  
masowego nanocząstek  
na napięcie  
powierzchniowe  
nanocieczny**

Promotor:

dr hab. inż. Gawel Żyła

Rzeszów 2026

## Podziękowania

Pragnę wyrazić najgłębszą wdzięczność mojej Żonie, Annie za nieustające wsparcie, cierpliwość i wyrozumiałość, a także za motywację. To dzięki Jej obecności i pomocy w codziennych obowiązkach mogłem konsekwentnie dążyć do zakończenia tej pracy.

Moim Córkom, Idze i Sarze dziękuję za radość i siłę, jaką wnoszą każdego dnia w moje życie. Ich uśmiech i energia były dla mnie źródłem inspiracji oraz przypomnieniem, jak ważna jest równowaga między pracą a rodziną.

Dziękuję także mojej Rodzinie — Rodzicom, Bliskim i Krewnym — za wsparcie, życzliwość oraz wiarę w sens i wartość moich starań. Nie zapominam również o Przyjaciołach i Znajomych, którzy towarzyszyli mi w tej drodze.

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do mojego Promotora dr hab. inż. Gawła Żyły, którego wiedza, doświadczenie i życzliwe wskazówki były dla mnie bezcennym drogowskazem w pracy badawczej i procesie powstawania tej rozprawy.

## Streszczenie

Rozprawa podejmuje problematykę oddziaływania nanocząstek na właściwości międzyfazowe cieczy, ze szczególnym uwzględnieniem napięcia powierzchniowego. Zjawiska powierzchniowe odgrywają istotną rolę w wielu procesach fizycznych, chemicznych i technologicznych, dlatego poznanie wpływu dodatku nanocząstek na charakterystykę układów ciekłych stanowi ważny krok w rozwoju nanoinżynierii, technologii chłodzenia czy systemów transportu masy i ciepła. Celem pracy było zbadanie, w jaki sposób stężenie nanocząstek wpływa na napięcie powierzchniowe cieczy bazowych. W tym kontekście postawiono hipotezę, że nanocząstki, poprzez oddziaływania powierzchniowe i międzycząsteczkowe, mogą istotnie modyfikować energię powierzchniową cieczy, a tym samym kształtować jej własności użytkowe. Badania miały zarówno charakter poznawczy, jak i aplikacyjny, ukierunkowany na potencjalne zastosowania w przemyśle i inżynierii. Praca obejmuje przegląd literatury dotyczącej nanocieczy, ich stabilności, metod syntezy oraz mechanizmów oddziaływania na napięcie powierzchniowe. Część eksperymentalna rozprawy obejmowała przygotowanie serii nanocieczy z wykorzystaniem różnych typów nanocząstek (m.in. tlenków metali) w cieczach bazowych, a następnie pomiar ich napięcia powierzchniowego w udziale masowego nanocząstek. Zastosowano precyzyjną metodę pomiarową, w tym technikę pierścienia du Noüy oraz metodę kropli wiszącej, pozwalające na ocenę niewielkich zmian w parametrach powierzchniowych. Istotnym aspektem badań była kontrola stabilności układów i minimalizacja efektów ubocznych związanych z aglomeracją. Wyniki wykazały, że wpływ nanocząstek na napięcie powierzchniowe nie jest jednoznaczny i zależy od czynników, takich jak rodzaju cieczy bazowej, wielkości i kształtu nanocząstek, oraz udziału masowego. Z kolei analiza tych wyników pozwoliła na wyciągnięcie wniosku, że mechanizm oddziaływania nanocząstek na napięcie powierzchniowe związany jest przede wszystkim z ich dystrybucją na granicy faz. Potwierdzono również, że istnieje próg udziału masowego, powyżej którego dalszy dodatek nanocząstek nie prowadzi do znaczących zmian parametrów powierzchniowych. Rozprawa wnosi wkład do badań nad nanocieczami, dostarczając nowych danych eksperymentalnych oraz potencjalnie wskazując kierunki dalszych prac. Uzyskane rezultaty mogą znaleźć zastosowanie w systemach wymiany ciepła, gdzie kontrola zjawisk powierzchniowych odgrywa zasadniczą rolę.

**Słowa kluczowe:** nanocieczy, napięcie powierzchniowe, nanocząstki, właściwości międzyfazowe

## Abstract

This thesis examines the influence of nanoparticles on the interfacial properties of liquids, with particular emphasis on surface tension. Surface phenomena play a significant role in many physical, chemical and technological processes; therefore, understanding the effect of nanoparticle addition on the characteristics of liquid systems represents an important step in the development of nanoengineering, cooling technology and mass and heat transfer systems. The aim of this work was to investigate how the concentration of nanoparticles affects the surface tension of base liquids. In this context, the hypothesis was put forward that nanoparticles, through surface and intermolecular interactions, can significantly modify the surface energy of a liquid, and thus shape its functional properties. The research was both exploratory and applied, focused on potential applications in industry and engineering. The thesis includes a review of the literature on nanoliquids, their stability, synthesis methods and mechanisms of interaction with surface tension. The experimental part of the thesis involved the preparation of a series of nanofluids using various types of nanoparticles (including metal oxides) in base liquids, followed by the measurement of their surface tension as a function of nanoparticle mass fraction. A precise measurement method was employed, including the du Noüy ring technique and the hanging drop method, allowing for the assessment of slight changes in surface parameters. A key aspect of the research was the control of system stability and the minimisation of side effects associated with agglomeration. The results showed that the effect of nanoparticles on surface tension is not unambiguous and depends on factors such as the type of base liquid, the size and shape of the nanoparticles, and their mass fraction. In turn, analysis of these results led to the conclusion that the mechanism by which nanoparticles affect surface tension is primarily related to their distribution at the phase boundary. It was also confirmed that there is a mass fraction threshold above which the further addition of nanoparticles does not lead to significant changes in surface parameters. The thesis contributes to research on nanofluids by providing new experimental data and potentially indicating directions for further work. The results obtained may find application in heat transfer systems, where the control of surface phenomena plays a crucial role.

**Keywords:** nanoliquids, surface tension, nanoparticles, interfacial properties

## Spis treści

<b>1</b>	<b>Wprowadzenie</b>	<b>11</b>
1.1	Zastosowanie nanotechnologii w procesach energetycznych . . . . .	11
1.2	Nanociecze . . . . .	14
1.3	Metody wytwarzania nanocieczy . . . . .	15
1.3.1	Metoda jednoetapowa . . . . .	15
1.3.2	Metoda dwuetapowa . . . . .	16
1.4	Właściwości fizyczne nanocieczy . . . . .	16
1.4.1	Właściwości cieplne . . . . .	17
1.4.2	Właściwości reologiczne . . . . .	19
1.4.3	Gęstość . . . . .	23
1.4.4	Właściwości elektryczne . . . . .	25
1.4.5	Napięcie powierzchniowe . . . . .	27
1.5	Wybrane zastosowania nanocieczy . . . . .	31
1.5.1	Zastosowania w energetyce jądrowej . . . . .	32
1.5.2	Zastosowania w medycynie . . . . .	33
1.6	Wyzwania dla zastosowań nanocieczy . . . . .	35
1.6.1	Stabilność nanocieczy . . . . .	35
1.6.2	Zdrowie człowieka i kwestie środowiskowe . . . . .	36
1.6.3	Erozja i korozja powierzchni . . . . .	37
1.7	Rola napięcia powierzchniowego w analizie systemów cieplnych . . . . .	38
1.8	Techniki pomiarowe napięcia powierzchniowego . . . . .	43
1.9	Stan wiedzy na temat modeli napięcia powierzchniowego nanocieczy . . . . .	44
<b>2</b>	<b>Zakres i cel pracy</b>	<b>49</b>
2.1	Zakres zaplanowanych badań . . . . .	49
2.2	Założone cele naukowe . . . . .	49
2.2.1	Budowa tensjometru laboratoryjnego . . . . .	49
2.2.2	Uzupełnienie literatury . . . . .	50
2.2.3	Wyjaśnienie mechanizmu i model empiryczny . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Materiały i metodologia</b>	<b>51</b>
3.1	Materiały . . . . .	51
3.1.1	Dwutlenek tytanu — $\text{TiO}_2$ . . . . .	52
3.1.2	Dwutlenek krzemu — $\text{SiO}_2$ . . . . .	53
3.1.3	Dwutlenek cyrkonu — $\text{ZrO}_2$ . . . . .	54
3.1.4	Tlenek indu — $\text{In}_2\text{O}_3$ . . . . .	55

3.1.5	Tlenek magnezu — MgO . . . . .	55
3.1.6	Tlenek cynku — ZnO . . . . .	56
3.1.7	Wielościennie nanorurki węglowe — MWCNT . . . . .	57
3.1.8	Płatki grafenowe — GF . . . . .	57
3.1.9	Azotek boru — BN . . . . .	59
3.1.10	Węglan wapnia — CaCO <sub>3</sub> . . . . .	59
3.1.11	Glikol etylenowy — C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	60
3.2	Przygotowanie nanocieczy . . . . .	61
3.3	Gęstość nanocieczy — pomiar z wykorzystaniem zasady oscylującej U- rurki . . . . .	61
3.4	Napięcie powierzchniowe — pomiar metodą pierścienia Du Noüy . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Rezultaty badań</b>	<b>67</b>
4.1	Tensjometr laboratoryjny . . . . .	67
4.1.1	Konstrukcja tensjometru . . . . .	67
4.1.2	Zasada działania tensjometru . . . . .	70
4.1.3	Oprogramowanie tensjometru . . . . .	71
4.1.4	Ewaluacja poprawności działania tensjometru . . . . .	72
4.2	Gęstość nanocieczy . . . . .	73
4.2.1	Dwutlenek tytanu w glikolu etylenowym — TiO <sub>2</sub> -EG . . . . .	73
4.2.2	Dwutlenek krzemu w glikolu etylenowym — SiO <sub>2</sub> -EG . . . . .	75
4.2.3	Dwutlenek cyrkonu w glikolu etylenowym — ZrO <sub>2</sub> -EG . . . . .	76
4.2.4	Tlenek indu w glikolu etylenowym — In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG . . . . .	77
4.2.5	Tlenek magnezu w glikolu etylenowym — MgO-EG . . . . .	77
4.2.6	Tlenek cynku w glikolu etylenowym — ZnO-EG . . . . .	79
4.2.7	Płatki grafenowe w glikolu etylenowym — GF-EG . . . . .	80
4.2.8	Węglan wapnia w glikolu etylenowym — CaCO <sub>3</sub> -EG . . . . .	81
4.3	Napięcie powierzchniowe nanocieczy . . . . .	81
4.3.1	Dwutlenek tytanu w glikolu etylenowym — TiO <sub>2</sub> -EG . . . . .	82
4.3.2	Dwutlenek krzemu w glikolu etylenowym — SiO <sub>2</sub> -EG . . . . .	84
4.3.3	Dwutlenek cyrkonu w glikolu etylenowym — ZrO <sub>2</sub> -EG . . . . .	85
4.3.4	Tlenek indu w glikolu etylenowym — In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG . . . . .	87
4.3.5	Tlenek magnezu w glikolu etylenowym — MgO-EG . . . . .	88
4.3.6	Tlenek cynku w glikolu etylenowym — ZnO-EG . . . . .	89
4.3.7	Płatki grafenowe w glikolu etylenowym — GF-EG . . . . .	91
4.3.8	Węglan wapnia w glikolu etylenowym — CaCO <sub>3</sub> -EG . . . . .	92
4.3.9	Podsumowanie rezultatów badań nad napięciem powierzchni- wym nanocieczy . . . . .	94
4.4	Wpływ udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe . . . . .	94

4.4.1	Weryfikacja eksperymentalna założonych mechanizmów kształtujących napięcie powierzchniowe nanocieczy . . . . .	95
4.4.2	Empiryczny model napięcia powierzchniowego nanocieczy . . . . .	101
4.4.3	Nasylenie powierzchni nanocząstkami . . . . .	104
4.4.4	Podsumowanie wpływu udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe nanocieczy . . . . .	107
<b>5</b>	<b>Podsumowanie</b>	<b>109</b>
5.1	Zestawienie zrealizowanych badań . . . . .	109
5.2	Osiągnięte cele naukowe . . . . .	109
5.2.1	Budowa tensjometru laboratoryjnego . . . . .	109
5.2.2	Uzupełnienie literatury . . . . .	110
5.2.3	Wyjaśnienie mechanizmu i model empiryczny . . . . .	111
5.3	Perspektywa przyszłych badań . . . . .	112
	<b>Lista publikacji</b>	<b>115</b>
	<b>Załącznik A</b>	<b>117</b>
	<b>Spis rysunków</b>	<b>123</b>
	<b>Spis tabel</b>	<b>127</b>
	<b>Literatura</b>	<b>129</b>

## Nomenklatura

$A, B, C$	współczynniki rów. (4.4)
$Bo$	liczba Bonda [-]
$Ca$	liczba kapilarna [-]
$D$	średnica [m]
$e$	liczba Eulera [-]
$E$	natężenie pola elektrycznego [ $V m^{-1}$ ]
$f$	współczynnik Zuidemia-Waters [-]
$g$	przyspieszenie ziemskie [ $m s^{-2}$ ]
$h$	współczynnik przenikania ciepła [ $W m^{-2} K^{-2}$ ]
$h_{fg}$	utajone ciepło parowania [ $J kg^{-1}$ ]
$J$	gęstość prądu [ $A m^{-2}$ ]
$K$	współczynnik kalibracji [-]
$K_2$	druga liczba Kandiklara [-]
$Ku$	liczba Kutateladze [-]
$l$	długość [m]
$L$	wymiar charakterystyczny [m]
$m$	masa [kg]
$p$	ciśnienie [Pa]
$Pr$	liczba Prandtla [-]
$R$	stała gazowa [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
$Re$	liczba Reynoldsa [-]
$T$	temperatura [K]
$q''$	strumień ciepła [ $W m^{-2}$ ]
$q''_{max}$	krytyczny strumień ciepła [ $W m^{-2}$ ]
$Q$	energia cieplna [J]
$u$	niepewność pomiaru
$v$	prędkość [ $m s^{-1}$ ]
$V$	objętość [ $m^3$ ]
$We$	liczba Webera [-]

### Symbole greckie:

$\gamma$	napięcie powierzchniowe [ $mN m^{-1}$ ]
$\epsilon_0$	przenikalność elektryczna próżni [ $F m^{-1}$ ]
$\zeta$	rezystywność [ $\Omega m$ ]
$\lambda$	przewodnictwo cieplne [ $W m^{-1} K^{-1}$ ]
$\mu$	lepkość dynamiczna [Pa s]
$\xi$	szybkość ścinania [ $s^{-1}$ ]
$\rho$	gęstość [ $kg m^{-3}$ ]
$\sigma$	konduktywność [ $S m^{-1}$ ]
$\tau$	naprężenie ścinające [Pa]
$\varphi$	udział [-]

### Indeksy dolne:

$bf$	ciecz bazowa
$nf$	nanociecz
$np$	nanocząstki
$r$	względna
$V$	objętość
$v$	para
$l$	ciecz

**skrótowce:**

BWR	reaktor wodny wrzący
CHF	krytyczny strumień ciepła
CNN-LSTM	Convolutional Neural Network with Long-Short Term Memory
EG	glikol etylenowy
LSTM	Long-Short Term Memory
MNFHT	terapia hipertermią za pomocą nanocieczy magnetycznej
PWR	reaktor wodny ciśnieniowy
RFA	ablacja falami radiowymi
SEM	Skaningowy Mikroskop Elektronowy
TEM	Transmisyjny Mikroskop Elektronowy
TPCT	termosyfon dwufazowy z zamkniętą pętlą



## 1. Wprowadzenie

W rozdziale przedstawiono przegląd problemów energetycznych, przed którymi stoi dzisiejsze społeczeństwo, i w tym kontekście omówiono analizę tego, w jaki sposób nanociecze mogą zostać użyte do ich rozwiązania. W szczególności, rozdział wyjaśnia, czym są nanociecze i jakie posiadają właściwości, które czynią je użytecznymi do różnych zastosowań. W dalszej części, opisano wybrane przykłady użycia tych płynów i przedstawiono sposoby wytwarzania. Następnie scharakteryzowano napięcie powierzchniowe jako jeden z krytycznych czynników wpływających na właściwości nanocieczy, omówiono także wybrane techniki pomiarowe. Empiryczne i teoretyczne modele napięcia powierzchniowego odnoszące się do zachowania nanocieczy są również scharakteryzowane, oferując czytelnikom wgląd w fundamentalne zagadnienia stojące za tymi nowoczesnymi materiałami.

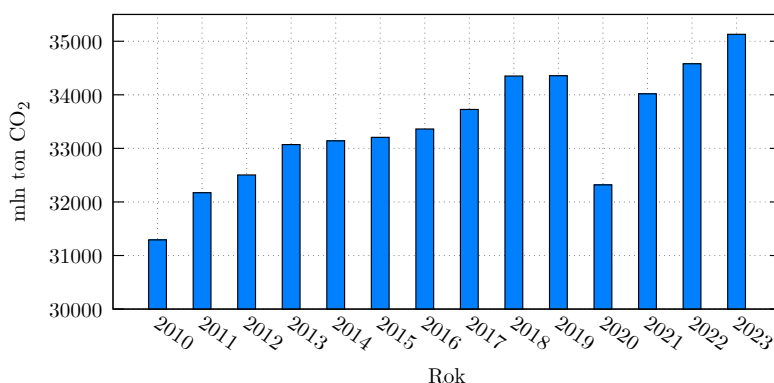
### 1.1. Zastosowanie nanotechnologii w procesach energetycznych

Obok wielu problemów otaczającego nas świata, w tym geopolitycznych, ekonomicznych, społecznych i środowiskowych, istnieje jeszcze problem energetyczny, który polega na niedoborze zasobów oraz nadmiernej zależności od paliw kopalnych. Należy przy tym zwrócić uwagę, że energia elektryczna oraz energia cieplna jest niezbędna do zaspokojenia podstawowych potrzeb człowieka, takich jak zdrowie, bezpieczeństwo żywnościowe, edukacja, mobilność itd. [1,2]. Energia elektryczna jest nieodłącznie związana z rozwojem gospodarczym, pełni także kluczową rolę w zapewnieniu dobrobytu i rozwoju społecznego oraz eliminacji ubóstwa [3]. Wiele krajów, w tym kraje europejskie, nadal nie są w stanie zapewnić wystarczającej ilości energii dla każdego gospodarstwa domowego [4,5]. Zabezpieczenie dostaw energii i ograniczenie wpływu jej produkcji na zmiany klimatyczne to dwa nadrzędne wyzwania sektora energetycznego na drodze do ekologicznego rozwoju [6].

Wzrost liczby ludności spowodował zwiększenie zapotrzebowania na energię elektryczną i ciepłą. Niestety, wciąż istnieje problem „ubóstwa energetycznego”, którego doświadcza 1,4 miliarda ludzi, z czego 85 % mieszka na obszarach wiejskich [7]. „Ubóstwo energetyczne” oznacza, że osoby lub gospodarstwa domowe nie są w stanie zapewnić sobie wystarczającego ciepła i spełnić innych potrzeb energetycznych, ponieważ nie stać ich na ponoszenie kosztów [8]. Rozwiązaniem tego problemu może być rozwój i promowanie „energii odnawialnej”, takiej jak energia słoneczna czy wiatrowa. Ponadto, krajom rozwijającym się często brakuje finansowania i wiedzy technicznej, aby wprowadzić nowoczesne technologie w swoich społecznościach. Mimo postępów w technologiach odnawialnych paliwa kopalne, takie jak węgiel, gaz ziemny i ropa naftowa,

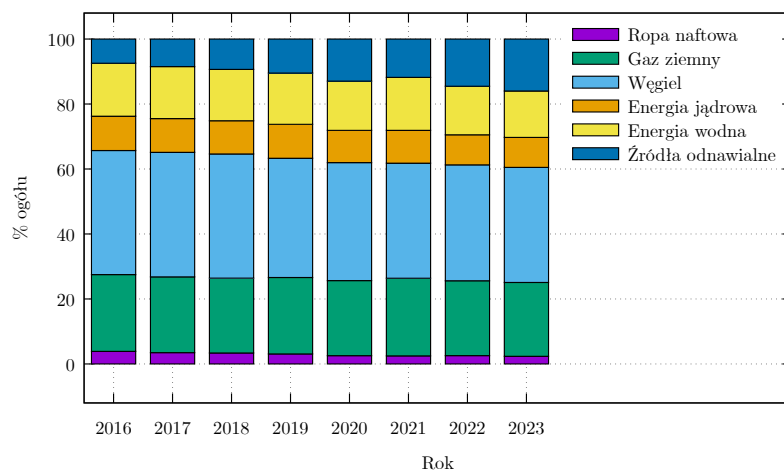
nadal dominują jako główne źródła energii na świecie [9]. Wynika to z ciągłego wzrostu zapotrzebowania na energię, które w latach 2010–2020 zwiększyło się o 20 % [10] osiągając poziom  $480 \cdot 10^{18}$  J. Ta sytuacja przyczyniła się do pogłębienia wielu problemów, takich jak: wyczerpywanie się rezerw paliw kopalnych, zwiększenia emisji gazów cieplarnianych oraz ciągłych wahań cen paliw. Rozwiązywaniu tych problemów nie sprzyjają konflikty geopolityczne mające coraz częściej wymiar rywalizacji militarnej. Wraz z coraz większymi wymogami energetycznymi pojawiły się problemy związane z szybkim wzrostem emisji dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2$ ) [11]. Światowa produkcja  $\text{CO}_2$ , rok do roku, pochodząca z produkcji energii elektrycznej oraz ciepłej przedstawiona jest na rys. 1.1. Widoczny spadek w roku 2020 był spowodowany globalną recesją gospodarczą wywołaną pandemią COVID-19. Należy zwrócić uwagę na to, że produkcja  $\text{CO}_2$  jest głównie wynikiem stosowania tradycyjnych źródeł energii, jak np. paliwa kopalne. W obecnych czasach ludzkość stoi przed szeregiem wyzwań, wśród których zmiana klimatu wyróżnia się jako zagrożenie o potencjalnie katastrofalnych konsekwencjach. Procentowy udział

Rysunek 1.1: Światowa emisja  $\text{CO}_2$  pochodząca z produkcji energii ciepłej i elektrycznej. Spadek w 2020 roku wywołany jest globalną recesją gospodarczą spowodowaną pandemią COVID-19. Źródło: opracowanie własne na podstawie [9, 12].



poszczególnych źródeł w produkcji energii elektrycznej na świecie w latach 2016–2023 został przedstawiony na rys. 1.2. Rysunek ten przedstawia powolny wzrost procentowy produkcji energii elektrycznej pochodzący ze źródeł odnawialnych w ostatnich latach. Z uwagi na wykorzystanie paliw kopalnych w procesie produkcji energii należy szukać rozwiązań ulepszających już używane technologie procesów elektrociepłowniczych. Całkowita rezygnacja z paliw kopalnych, jako głównego źródła w gospodarce światowej, jest mało prawdopodobna. Choć ich udział w produkcji energii może stopniowo maleć (rys. 1.2), to wciąż przewidywany jest dalszy wzrost wykorzystania tych surowców przez kilka kolejnych dziesięcioleci [13, 14].

W ostatnich latach podjęto działania mające na celu zwiększenie efektywności energetycznej i paliwowej [17, 18]. Większość z tych wysiłków jest ograniczona przez właściwości materiałowe cieczy takich jak woda i glikol etylenowy, stosowanych konwencjonalnie w systemach wymiany ciepła. W okresie rosnącej globalnej konkurencji, w przemyśle istnieje silna potrzeba opracowania zaawansowanych płynów o znacznie wyższych współczynnikach przewodzenia ciepła niż obecnie dostępne [19].



Rysunek 1.2: Światowa produkcja energii elektrycznej według paliw w latach 2016–2023. Źródło: opracowanie własne na podstawie [9, 12, 15, 16].

Zastosowanie mikrometrycznych cząstek [20] jako dodatku zawieszonego w cieczy bazowej jest techniką mającą na celu poprawę wymiany ciepła. Zwiększenie przewodnictwa cieplnego w cieczach poprzez zastosowanie tego rozwiązania, jest dobrze znane od ponad 100 lat. Jednak cząstki o wymiarach mikrometrycznych powodują wiele problemów, takich jak aglomeracja [21], zatykanie mikrokanałów [22, 23], erozja w ścieżce przepływu i inne [21, 24]. Dzięki postępowi w dziedzinie materiałoznawstwa, możliwe jest uzyskanie różnorodnych materiałów nanostrukturalnych, charakteryzujących się zupełnie nowymi właściwościami mechanicznymi, optycznymi, termicznymi oraz elektrycznymi. Kilka wyjątkowych cech nanocząstek, takich jak nanometryczne rozmiary, powierzchnia właściwa, ruchliwość i pęd cząstek, czyni z nich doskonałych kandydatów na fazy rozproszone w zawiesinach cieczy.

Wdrożenie tego typu zawiesin w systemach wymiany ciepła może przynieść szereg korzyści m.in. zwiększenie szybkości, z jaką ciepło jest przekazywane, co prowadzi do poprawy efektywności energetycznej. Jest to szczególnie istotne dla energetyki i motoryzacji. Tam wymiana ciepła odgrywa kluczową rolę w ogólnym zużyciu energii przez system. Ich zastosowanie może przyczynić się do znacznego zmniejszenia ilości energii potrzebnej do działania systemu, to prowadzi do oszczędności kosztów i zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub>. Oprócz poprawy efektywności energetycznej nanozawiesiny mogą przynieść korzyści w pracach nad doskonaleniem systemu wymiany ciepła. Mogą bowiem pracować w wyższych temperaturach, co może pozwolić na wydajniejsze wytwarzanie energii. Zastosowanie tego typu materiałów w systemach wymiany ciepła może potencjalnie poprawić efektywność energetyczną i zmniejszyć emisję CO<sub>2</sub>. W kolejnych podsekcjach opisano nanozawiesiny wraz z metodami ich wytwarzania. Przedstawiono właściwości badane przez naukowców, jak również stan badań na ich temat, oraz potencjalne zastosowania w przemyśle.

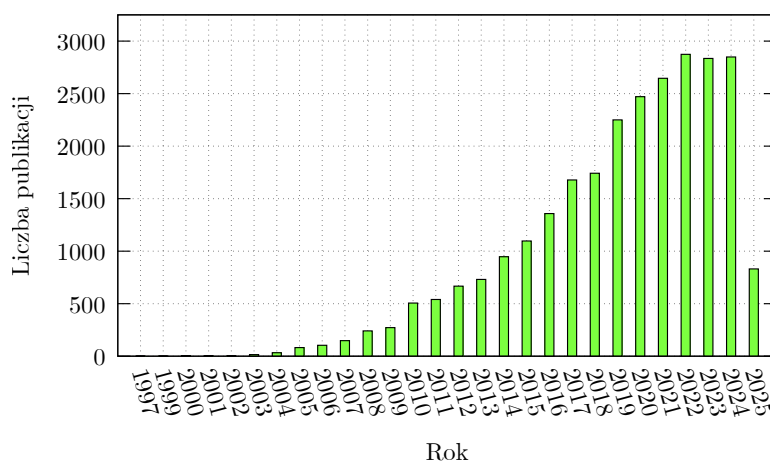
## 1.2. Nanociecze

Wraz z postępowaniem nauki możliwe stało się wytwarzanie nanocząstek z różnych materiałów. Jedną z cech cząstek w skali nano jest relatywnie duży stosunek powierzchni do objętości, co przekłada się na ich unikalne właściwości. Nanocieczami nazywane są układy dwufazowe składające się z cieczy bazowej oraz nanocząstek (ang. nanoparticles, NP), których przynajmniej jeden z wymiarów jest mniejszy niż 100 nm, zdyspergowanych w objętości tej cieczy.

Choi i Eastman [19] przedstawili wyniki prac nad przewodnością cieplną zawiesin zawierających nanocząstki. I to właśnie w ich pracy słowo nanociecz pojawiło się w literaturze naukowej po raz pierwszy. Jednak pierwsza praca na temat przewodności cieplnej zawiesiny nanocząstek została przedstawiona przez Masuda i in. [25]. Jak opisano w tych pracach, dodanie nanocząstek do cieczy bazowej zwiększa przewodność cieplną płynów, co pozwala oczekiwać, że zastosowanie nanocieczy w wymiennikach ciepła i zaawansowanych systemach energetycznych może prowadzić do zwiększenia ich wydajności. Zawieszenie metalicznych cząstek w cieczach (typowo do wymiany ciepła) zwiększało przewodność cieplną [26] i wydajność konwekcyjnej wymiany ciepła cieczy bazowych [27].

Nanociecze pojawiły się jako nowa klasa płynów służące wymianie ciepła opartej na nanotechnologii i w ostatnich latach badania nad nimi bardzo się rozwinęły. Na rys. 1.3 przedstawiono wzrost ilości publikacji na temat nanocieczy. Zainteresowanie nanocieczami rosło na przestrzeni kilkudziesięciu lat. Naukowcy próbują odkryć

Rysunek 1.3: Liczba publikacji na temat nanocieczy w przestrzeni ostatnich lat zawierających frazę „nanofluids” w słowach kluczowych. Dane z bazy Web Of Science na dzień 21.04.2025.



prawa rządzące właściwościami termofizycznymi tych cieczy. Proponują mechanizmy i modele wyjaśniające ich zachowania. Nanociecze posiadają zwiększone właściwości termofizyczne, takie jak przewodnictwo cieplne, dyfuzyjność cieplna, lepkość i współczynniki konwekcyjnego przenoszenia ciepła w porównaniu z płynami bazowymi, takimi jak olej czy woda [27–30]. Jako nanocząstki najczęściej stosuje się metale [31–33], tlenki

metali [31,34,35], azotki metali [36–38] lub odmiany węgla takie jak grafen [39–41], nanorurki węglowe [42,43] lub diamenty [44,45].

Nanociecze zapowiadają się jako możliwe rozwiązanie wielu współczesnych problemów. To, co kiedyś było uznawane za granicę możliwości, dzisiaj staje się fundamentem dla przyszłych odkryć rysując obiecujący obraz możliwości jakie niosą ze sobą te zaawansowane materiały.

### 1.3. Metody wytwarzania nanocieczy

Przygotowanie nanocieczy jest pierwszym krokiem do przeprowadzenia badań eksperymentalnych tych materiałów. Istnieją dwie podstawowe metody przygotowania nanocieczy, jednokrokowa i dwukrokowa. Krótkie omówienie tych procesów przedstawiono poniżej.

#### 1.3.1. Metoda jednoetapowa

W tej metodzie nanociecze są przygotowywane za pomocą fizycznego osadzania nanocząstek z fazy gazowej i chemicznej (bezpośrednia kondensacja nanoproszków z fazy gazowej do strumienia cieczy o niskim ciśnieniu pary). Pozwala uniknąć problematycznych procesów suszenia, przechowywania, przenoszenia i rozpraszania nanocząstek w cieczy bazowej, aby zmniejszyć stopień aglomeracji i zwiększyć stabilność nanocieczy. Proces jednoetapowy jest stosowany przede wszystkim w przypadku wysoce reaktywnych cząstek. Mogą one zmieniać skład chemiczny lub agregować poza płynem bazowym. Przykładowo, nanocząstki metaliczne (Cu, Ag, Au) mogą się utleniać, jeśli wejdą w kontakt z powietrzem, nawet przez krótki czas. Główną wadą tego procesu są pozostałości reagentów z powodu niepełnej reakcji lub stabilizacji, co zmniejsza czystość nanocieczy [46]. Proces ten umożliwia jedynie stosowanie cieczy o niskiej prężności par, co ogranicza zastosowanie metody. Przygotowanie nanocieczy tą metodą można wykonać na kilka sposobów. Akoh i in. [47] opracowali jednoetapową metodę bezpośredniego odparowania do masowej produkcji nanocząstek. Proces ten znany jest jako VEROS (ang. Vacuum Evaporation onto a Running Oil Substrate). Eastman i in. [48] opracowali zmodyfikowaną technikę VEROS, w której wytworzyli nanociecz miedzianą wykorzystując kondensację pary miedzi w przepływającym strumieniu glikolu etylenowego pod niskim ciśnieniem. Zhu i in. [49] przedstawili jednostopniowy proces chemiczny przygotowania nanocieczy miedzi poprzez redukcję  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  za pomocą  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  w glikolu etylenowym pod wpływem promieniowania mikrofalowego. Metoda ta okazała się również dobrym sposobem na wytworzenie nanocieczy srebra na bazie oleju mineralnego. Lo i in. [50] opracowali próżniową syntezę nanocząstek metodą łuku elektrycznego zanurzonego w celu przygotowania nanocieczy na bazie

CuO z różnymi cieczami dielektrycznymi. Odpowiednie źródło zasilania jest wymagane do wytworzenia łuku elektrycznego o temperaturze 6273,15–120273,15 K, który topi i odparowuje metalowy pręt w regionie, w którym powstaje łuk. Odparowany metal jest skraplany, a następnie rozpraszany przez wodę dejonizowaną w celu wytworzenia nanocieczy. Główną zaletą metody jednoetapowej jest to, że nanocząstki są czyste i mają bardziej jednolite rozmiary. Wadą tego procesu jest to, że nanociecz można wyprodukować tylko w niewielkiej ilości i to głównie w partiach. Znacząco utrudnia to tym samym masową produkcję nanocieczy w procesach przemysłowych, które mogą być dostępne w handlu.

### 1.3.2. Metoda dwuetapowa

W metodzie dwuetapowej, która jest najczęściej stosowaną metodą przygotowywania nanocieczy, nanocząstki, nanorurki, lub nanopłatki są najpierw wytwarzane jako suchy proszek metodą chemicznego osadzania par [51], kondensacji w gazie obojętnym [52] lub inną techniką [53–55]. Drugi etap polega na zdyspergowaniu tego nanoproszku w cieczy bazowej za pomocą intensywnego mieszania ultradźwiękowego lub mieszania przy wysokim ścinaniu. Główną zaletą dwuetapowego procesu jest to, że nanocząstki mogą być wytwarzane oddzielnie metodą przemysłową, która pozwala na ich masową i niedrogą produkcję.

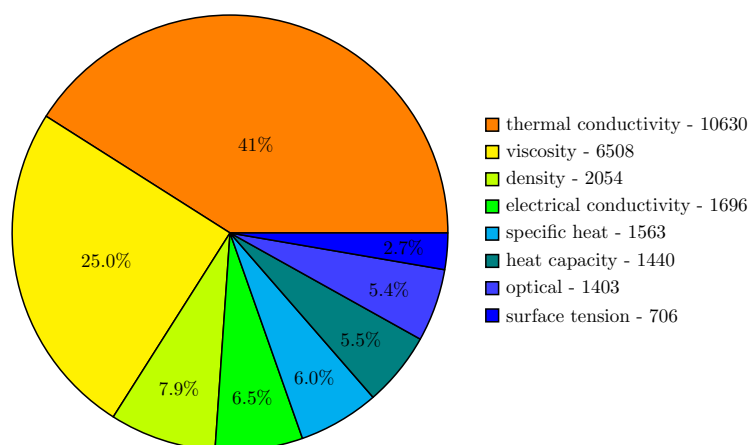
Dużym problemem związanym z tym rozwiązaniem jest uzyskanie stabilnych nanocieczy. Początkowo jednolicie rozproszone nanocząstki sedymentują ze względu na ruch płynu w połączeniu z bezwładnością cząstek, siłami elektrostatycznymi między cząsteczkami, oddziaływaniami hydrodynamicznymi oraz ruchami Browna. Do przezwyciężenia tego problemu stosuje się środki powierzchniowo czynne, które służą do stabilizacji nanocząstek w nanocieczach. Metoda dwuetapowa jest odpowiednia dla szerokiego zakresu cząstek, takich jak cząstki metali, tlenków metali, azotków, węglików i nanorurek węglowych, a także jest atrakcyjna dla przemysłu, z uwagi na swoją prostotę, ekonomiczność [56] i możliwość skalowania metod wytwarzania.

Obie metody posiadają słabe i mocne strony, dlatego tak ważny jest wybór odpowiedniej techniki zależnej od rodzaju nanocząstek wynikających z aktualnych potrzeb badawczych. W dalszej części rozdziału omówione zostaną szczegóły dotyczące właściwości fizycznych nanocieczy oraz ich zastosowania.

### 1.4. Właściwości fizyczne nanocieczy

Z uwagi na fakt, że do wytwarzania nanocieczy wykorzystywane są różne ciecze bazowe np. woda, oleje, alkohole lub ich mieszaniny, ich właściwości fizyczne są zróżnicowane. Analiza zawartości bazy danych Web Of Science w stosunku do artykułów

zawierających słowo kluczowe „nanofluids” wykazuje, że najczęściej badanymi właściwościami charakteryzującymi nanociecze są przewodnictwo cieplne, gęstość, właściwości reologiczne, właściwości elektryczne, właściwości optyczne oraz napięcie powierzchniowe. Procentowy udział publikacji skupiających się na wybranych właściwościach przedstawia rys. 1.4. W kolejnych podsekcjach wybrane właściwości zostały opisane, oraz przedstawiono stan wiedzy na temat badań eksperymentalnych nanocieczy. Ze względu na liczbę materiałów które można użyć jako cieczy bazowe, w rozprawie doktorskiej przedstawiono wyłącznie opis nanocieczy opartych o glikol etylenowy (ang. Ethylene Glycol, EG).



Rysunek 1.4: Wykres kołowy przedstawiający liczbę publikacji zawierających frazę „nanofluids” i jedno z zamieszczonych haseł w tytule, streszczeniu lub słowach kluczowych. Opracowano na podstawie bazy Web of Science na dzień 21.04.2025.

### 1.4.1. Właściwości cieplne

Wiele procesów technologicznych oraz urządzeń używanych na co dzień nie może funkcjonować bez dostępu do energii elektrycznej, która często jest przekształcana w ciepło (celowo lub jako efekt uboczny procesu). Dlatego ważne jest szybkie przekazywanie ciepła, celem zachowania wydajności systemu na wysokim poziomie. Przewodnictwo cieplne,  $\lambda$ , określa bowiem zdolność danego materiału do transportu ciepła. Współczynnik ten wyraża się wzorem:

$$\lambda = \frac{Ql}{tS\Delta T}, \quad (1.1)$$

gdzie  $Q$  to ilość przekazywanej energii cieplnej,  $l$  to długość rozważanego fragmentu ciała,  $S$  to pole przekroju poprzecznego, a  $\Delta T$  to różnica temperatur między granicami ciała. Im większa wartość przewodnictwa cieplnego, tym lepiej materiał przekazuje energię. Transfer ciepła zawsze odbywa się z obszaru o wyższej energii do obszaru o niższej energii, zgodnie z drugą zasadą termodynamiki. Warto zauważyć, że współczynnik przewodzenia ciepła jest stały dla danego materiału w tych samych warunkach.

Nanociecze wykazują potencjał jako medium do transferu ciepła, co zainteresowało naukowców w latach 90 dwudziestego wieku. Obecnie właściwości termiczne nano-

cieczy są intensywnie badane. Zsyntetyzowane nanocząstki  $\text{Ag}_2\text{Al}$  oraz  $\text{Al}_2\text{Cu}$  w glikolu etylenowym zostały zbadane przez Chopkar i in. [57] w zakresie udziału objętościowego od 0,002 do 0,025 w temperaturze 293,15 K. Ich badania wykazały że nanociecze  $\text{Ag}_2\text{Al}$ -EG jak i  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -EG wykazują wzrost przewodności cieplnej wraz ze wzrostem udziału nanocząstek i wynosi on odpowiednio maksymalnie 250 i 220 procent w stosunku do cieczy bazowej. Nanociecze tlenku glinu w glikolu etylenowym stanowiły obiekt zainteresowania wielu badaczy. Lee i in. [58] zbadali eksperymentalnie wpływ nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w glikolu etylenowym na przewodność cieplną nanocieczy. W swoich badaniach sprawdzili wpływ nanocząstek w zakresie udziału objętościowego od 0,01 do 0,04 i w zakresie temperatur od 290,15 do 333,15 K. Wykazali oni wzrost przewodności cieplnej tych nanocieczy od 2 do 14 %. Xie i in. [59] przeanalizowali nanociecze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -EG o udziale objętościowym 0,05 i w zakresie temperatur 283,15–333,15 K. W przypadku tych materiałów wzrost przewodności cieplnej dla tego jednego udziału objętościowego nanocząstek wynosi 28,2 %. Z kolei Wang i Choi [60] zbadali nanociecze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -EG w zakresie udziału objętościowego nanocząstek od 0,06 do 0,10 oraz w temperaturze 293,15 K i przedstawili wzrost przewodności cieplnej od 26 do 40 % w odniesieniu do cieczy bazowej. Różne badania wykazały, że dodatek nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do glikolu etylenowego prowadzi do zwiększonej przewodności cieplnej w zależności od zawartości nanocząstek. Xie i in. [61] sprawdzili eksperymentalnie nanociecze zawierające nanorurki węglowe w glikolu etylenowym w udziale objętościowym nanocząstek wynoszącym 0,01 i temperaturze 293,15 K. Wykazali wzrost przewodności cieplnej dla tych nanocieczy równy 12,5 %. Nanociecze zawierające nanocząstki miedzi w glikolu etylenowym zbadali Garg i in. [62] oraz Eastman i in. [63]. W przypadku badań zrealizowanych przez Garg i in. [62] nanocząstki miały rozmiar 200 nm a nanociecze zostały zbadane w zakresie udziału objętościowego nanocząstek od 0,0004 do 0,02 i temperaturze 298,15 K. Eastman i in. [63] zmierzili nanociecze zawierające nanocząstki miedzi o wielkości 10 nm o udziale objętościowym nanocząstek wynoszącym 0,003 w przedziale temperatur od 290,15 do 310,15K. Zarówno Garg i in. [62] jak i Eastman i in. [63] wykazali wzrost przewodności cieplnej nanocieczy Cu-EG, lecz w przypadku mniejszych nanocząstek, które badali Eastman i in. wzrost ten był około czterokrotnie większy i wynosił 40 %. Nanociecze tlenku miedzi w glikolu etylenowym zostały przeanalizowane przez Wang i Choi [60] oraz Lee i in. [58]. Lee i in. [58] zbadali przewodność cieplną w zakresie temperatur od 290,15 do 310,15 K i udziału objętościowego nanocząstek od 0,01 do 0,04. Badania te wykazały wzrost przewodności cieplnej nanocieczy od 4 do 20 %. Z kolei Wang i Choi zbadali nanociecze CuO-EG w zakresie udziału objętościowego nanocząstek 0,05–0,15 i temperaturze 293,15 K. Ich badania wykazały wzrost przewodności cieplnej od 20 do 55 procent w stosunku do cieczy bazowej. Nanociecze Fe-EG zostały zbadane przez Hong i in. [64] oraz Sinha i in. [65]. Hong i in. [64] zbadał wpływ nanocząstek żelaza o udziale objętościowym nanocząstek wynoszącym 0,0055 i temperaturze

293,15 K na przewodność cieplną glikolu etylenowego. Z ich wyników eksperymentalnych ustalono, że dodatek tych nanocząstek zwiększa wartość przewodności cieplnej o 18 procent. Kolejną grupą badającą te nanociecze byli Sinha i in. [65]. Przeanalizowali nanociecze Fe-EG w zakresie udziału objętościowego nanocząstek od 0,0055 do 0,01 w temperaturze 312,05 K i uzyskali 27,2 % wzrostu wartości przewodności cieplnej w porównaniu do czystej cieczy bazowej. Wpływ tlenku tytanu w cieczy na bazie glikolu etylenowego na przewodność cieplną został zbadany przez Xie i in. [59] oraz Chen i in. [66]. Xie i in. [59] sprawdzili wpływ udziału objętościowego 20 nm nanocząstek tlenku tytanu, równym 0,05 w zakresie temperatur 283,15–333,15 K. Wykazali oni wzrost wartości przewodności cieplnej w porównaniu do glikolu etylenowego o 27,2 %. Z kolei Chen i in. [66] zbadali nanocząstki tlenku tytanu o wielkości 70–100 nm o udziale masowym od 0,005 do 0,08 w glikolu etylenowym. Przeprowadzili eksperymenty w zakresie temperatur od 283,15–333,15 K i uzyskali wzrost procentowy przewodności cieplnej w zakresie 0,55–22,75 w stosunku do czystej cieczy bazowej. Xie i in. [59] w swojej pracy zbadali kilka różnych nanocieczy takich jak MgO-EG, SiO<sub>2</sub>-EG i ZnO-EG. Wymienione nanociecze zostały zmierzone przy udziale objętościowym nanocząstek równym 0,05 oraz w zakresie temperatur od 293,15 do 333,15 K i dla wszystkich odnotowano wzrost wartości przewodności cieplnej w odniesieniu do czystego glikolu etylenowego. W innej pracy Xie i in. [67] przeanalizowali sferyczne i cylindryczne nanocząstki SiC w glikolu etylenowym, odpowiednio o wymiarach 26 nm i 600 nm w temperaturze 277,15 K. Dla obu tych nanocieczy odnotowali wzrost wartości przewodności cieplnej wynoszący 15,8 % dla nanocząstek sferycznych i 22,9 % dla cylindrycznych. Żyła zbadał nanociecze Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [68] oraz MgO [69] w glikolu etylenowym. Dla obu wytworzonych nanocieczy wykazał wzrost przewodności cieplnej wraz ze wzrostem udziału masowego nanocząstek. Zestawienie danych doświadczalnych przewodności cieplnej wybranych nanocieczy opartych o glikol etylenowy jako ciecz bazowa zostało zaprezentowane w tabeli 1.1.

### 1.4.2. Właściwości reologiczne

Reologia, odnosi się do badania deformacji i charakterystyki przepływu substancji i odgrywa fundamentalną rolę w zrozumieniu zachowania nanocieczy. Lepkość, która jest jedną z właściwości reologicznych, definiowana jako miara oporu przeciwko płynięciu, jest jednym z kluczowych parametrem w tym zakresie. Zrozumienie właściwości reologicznych nanocieczy jest niezbędne dla ich dalszego rozwoju i praktycznego wykorzystania. W dziedzinie pomiarów reologicznych właściwości nanocieczy szczególnie istotne są dwa rodzaje przepływu: ścinanie w stanie ustalonym i ścinanie dynamiczne (oscylacje). Większość przeprowadzonych do tej pory badań koncentrowała się głównie na tej pierwszej kategorii, skupiając się na dynamicznych pomiarach lepkości nano-

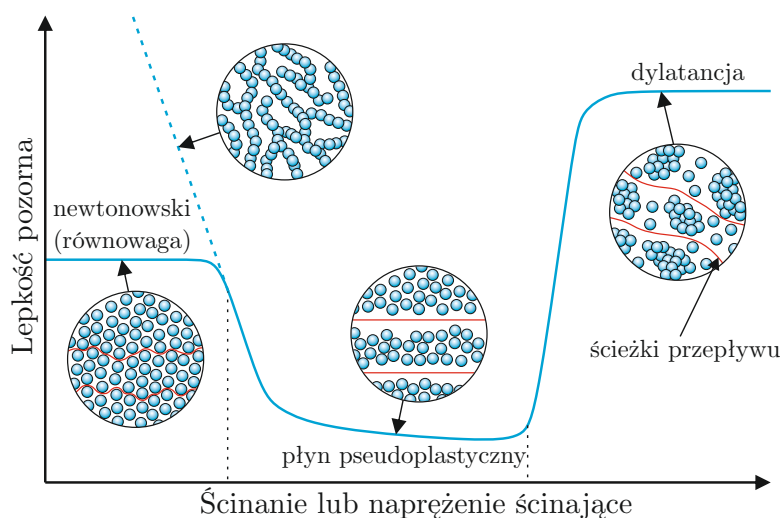
Tabela 1.1: Zestawienie wybranych danych doświadczalnych dotyczących wyznaczonych wartości przewodności cieplnej nanocieczy na bazie glikolu etylenowego.

Autor	Badana nanociecz	Rozmiar nanocząstek (nm)	Udział nanocząstek	Zakres temperatur (K)	Wzrost $\lambda$ (%)
Chopkar i in. [57]	Ag <sub>2</sub> Al-EG	18	0,2–2,5 % obj.	293,15	8–250
Chopkar i in. [57]	Al <sub>2</sub> Cu-EG	15	0,2–2,5 % obj.	293,15	6–220
Lee i in. [58]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	38	1–4 % obj.	290,15–310,15	2–14
Xie i in. [59]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	28,2
Wang i Choi [60]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	28	6–10 % obj.	293,15	26–40
Xie i in. [61]	CNT-EG	15 × 3·10 <sup>4</sup>	1 % obj.	293,15	12,6
Eastman i in. [63]	Cu-EG	10	0,3 % obj.	290,15–310,15	40
Garg i in [62]	Cu-EG	200	0,04–2 % obj.	298,15	2–12,6
Lee i in. [58]	CuO-EG	24	1–4 % obj.	290,15–310,15	4–20
Wang i Choi [60]	CuO-EG	23	5–15 % obj.	293,15	20–55
Hong i in. [64]	Fe-EG	10	0,55 % obj.	293,15	18
Sinha i in. [65]	Fe-EG	35	0,55–1 % obj.	312,05	27,2
Xie i in. [59]	MgO-EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	40,6
Xie i in. [67]	SiC-EG	26 (sferyczne)	4,2 % obj.	277,15	15,8
Xie i in. [67]	SiC-EG	600 (cyldryczne)	4 % obj.	277,15	22,9
Xie i in. [59]	SiO <sub>2</sub> -EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	25,3
Xie i in. [59]	TiO <sub>2</sub> -EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	27,2
Chen i in. [66]	TiO <sub>2</sub> -EG	70–100	0,5–8 % mas.	293,15–333,15	0,55–22,75
Xie i in. [59]	ZnO-EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	26,8
Żyła [68]	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -EG	100	5–20 % mas.	298,15	0,41–9,75
Żyła [69]	MgO-EG	20	5–20 % mas.	298,15	4,25–33,13

cieczy przy różnych szybkościach ścinania. Jednak druga kategoria oferuje bardziej kompleksową ocenę złożonych zachowań reologicznych, w tym lepkosprężystości. Jeżeli zależność pomiędzy naprężeniem ścinającym z szybkością ścinania jest liniowa lub lepkość dynamiczna nie zależy od szybkości ścinania to nanociecz zachowuje się jak płyn newtonowski. Matematyczny opis tego typu zachowania przedstawia równanie:

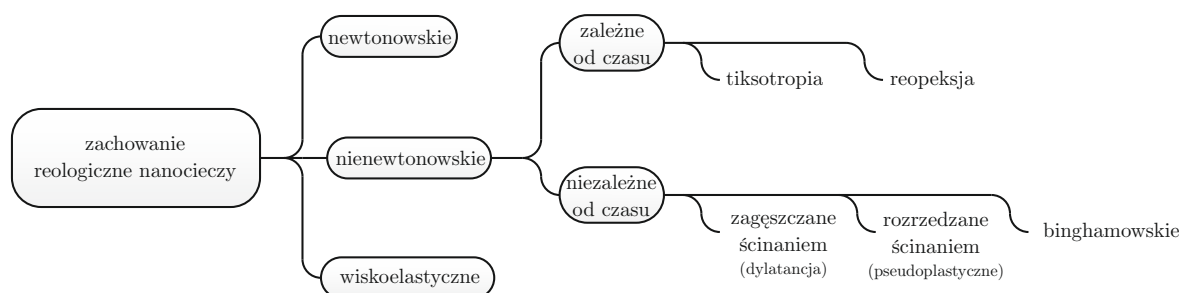
$$\tau = \mu \cdot \xi, \quad (1.2)$$

gdzie  $\mu$ ,  $\tau$  reprezentuje odpowiednio pozorną lepkość dynamiczną i naprężenie ścinające, a  $\xi$  oznacza szybkość ścinania. W przypadkach, w których pozorna lepkość dynamiczna zmienia się wraz z szybkością ścinania, obserwuje się zachowanie nienewtonowskie. Zachowanie rozrzedzane ścinaniem odpowiada spadkowi pozornej lepkości dynamicznej, podczas gdy zagęszczane ścinaniem charakteryzuje się wzrostem lepkości. Efekty te są przypisywane interakcjom i uporządkowaniu cząstek, jak pokazano na rysunku 1.5. Rozrzedzanie przy ścinaniu wynika z rozplątywania, reorganizacji lub wyrównania nanocząstek (lub ich aglomeratów/agregatów) pod wpływem ścinania, co skutkuje zmniejszeniem sił lepkości. Natomiast, zachowanie polegające na zagęszczaniu przy ścinaniu jest związane ze strukturą nieuporządkowanych nanocząstek. W niektórych przypadkach, nanociecz może wykazywać granicę plastyczności, wymagając minimalnego poziomu naprężenia do zainicjowania przepływu i przejścia w stan ciekły.



Rysunek 1.5: **Zachowanie się nanocieczy w warunkach stałego przepływu ścinającego.** Przygotowano na podstawie ref. [70].

Takie zachowanie odpowiada ewolucji pozornej lepkości dynamicznej. Warto zauważyć, że nanociecze powyżej granicy plastyczności zachowują się jak płyny newtonowskie lub proste płyny nienewtonowskie. Co więcej, zależny od czasu charakter przepływu nanocieczy można sklasyfikować w tym kontekście. Niektóre nanociecze wykazują złożone zachowanie, obserwowane podczas eksperymentów ze stałym ścinaniem. Zachowanie tiksotropowe i reopektyczne można rozróżnić na podstawie tego, czy eksperymenty ze stałą krzywą ścinania są przeprowadzane przy stałej szybkości ścinania lub czy nanociecze są wrażliwe odpowiednio na ścinanie wstępne i czas spoczynku. Rysunek 1.6 przedstawia proponowaną klasyfikację tych zachowań. Do najlepiej scharakteryzowanych pod



Rysunek 1.6: **Klasyfikacja zachowań reologicznych nanocieczy.** Przygotowano na podstawie ref. [71]

kątem właściwości reologicznych należą nanociecze  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EG}$ . W ogólnodostępnej literaturze naukowej można znaleźć wiele prac dotyczących właściwości tego typu nanocieczy zawierających nanocząstki w szerokim zakresie udziału objętościowego i masowego nanocząstek jak i w różnych temperaturach. Xie i in. [59] zbadali wpływ udziału objętościowego nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  równym 0,05, o rozmiarze 20 nm w zakresie temperatur 283,15–333,15 K i wykazali wzrost wartości lepkości dynamicznej w stosunku do czystej cieczy bazowej o 28,2 %. Wang i in. [60] przeanalizowali doświadczalnie te same nanociecze lecz o rozmiarze nanocząstek 28 nm w zakresie udziału objętościowego nanocząstek 0,012–0,035 i temperaturze 293,15 K. Z ich badań wynikło że nanociecze  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EG}$

przejawiają wzrost wartości lepkości dynamicznej od 8 do 40 procent w zależności od udziału objętościowego. Również Żyła i in. [72] opublikowali badania eksperymentalne w których użyli nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o wielkości 230 nm. W swoich badaniach przygotowali próbki nanocieczy w zakresie udziału objętościowego nanocząstek od 0,05 do 0,25 i przeprowadzili pomiary wartości lepkości dynamicznej w zakresie temperatur 263,15–323,15 K. Wykazali wzrost wartości lepkości dynamicznej o 16–100 % w zależności od udziału masowego nanocząstek w porównaniu do czystej cieczy bazowej. Żyła i in. [73] zbadali również nanociecze AlN-EG w temperaturze 298,15 K w zakresie udziału masowego nanocząstek 0,05–0,20. Przez swoje doświadczenia autorzy wykazali wzrost wartości lepkości dynamicznej nanocieczy w porównaniu do glikolu etylenowego od 1000 do 45000 %. Z kolei w innych pracach Żyła i in. [68, 74] zbadali nanociecze  $\text{In}_2\text{O}_3$ -EG oraz  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -EG. Opublikowane wyniki tych dwóch prac wskazują, że obie te nanociecze wykazują wzrost wartości lepkości dynamicznej maksymalnie 10 % dla nanocieczy  $\text{In}_2\text{O}_3$ -EG oraz 33 % dla  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -EG w porównaniu do czystej cieczy bazowej. Właściwości reologiczne nanocieczy miedzi w glikolu etylenowym zostały sprawdzone przez Garg i in. [62]. Nanocząstki które użyto do badań miały rozmiar 200 nm, a próbki Cu-EG zostały wytworzone w zakresie udziału objętościowego 0,004–0,02, i przebadane w temperaturze 298,15 K. Wyniki, które uzyskali wykazały wzrost wartości lepkości dynamicznej w odniesieniu do czystego glikolu etylenowego w zakresie 2–12,6 %. Tlenek magnezu w glikolu etylenowym został przeanalizowany przez Xie i in. [59] oraz Żyła [69]. Xie i in [59] przygotowali do badań próbki wykonane z udziałem objętościowym nanocząstek wynoszącym 0,05 i sprawdzili je w zakresie temperatur 283,15–333,15 K. Z kolei Żyła [69] sprawdził nanociecze MgO-EG z udziałem masowym nanocząstek od 0,05 do 0,20 w temperaturze 298,15 K. Obie te grupy badawcze wykazały wzrost wartości lepkości dynamicznej dla badanych temperatur i udziału nanocząstek. Drugą nanocieczą którą zainteresowały się obie te grupy była  $\text{SiO}_2$ -EG. Żyła i in. [75] zbadali wpływ udziału masowego nanocząstek dwutlenku krzemu na lepkość dynamiczną glikolu etylenowego. W ich pracy zostały przygotowane próbki  $\text{SiO}_2$ -EG w zakresie udziału masowego nanocząstek 0,01–0,05 i przeanalizowane w temperaturze 298,15 K. Zbadane przez nich nanociecz wykazała wzrost wartości lepkości dynamicznej od 5 do 41 %. Xie i in. [59] przeanalizowali nanociecze  $\text{SiO}_2$ -EG o udziale objętościowym nanocząstek równym 0,05, w zakresie temperatur 283,15–333,15 K i tak jak w przypadku innych prac odnotowali wzrost wartości lepkości dynamicznej równy 17,4 % w stosunku do cieczy bazowej. Nanociecze na bazie glikolu etylenowego i dwutlenku krzemu były badane również, przez Akbari i in. [76]. Skupili się oni na zakresie udziału objętościowego nanocząstek od 0,001 do 0,03, dla którego to lepkość wzrosła maksymalnie o 116 % w stosunku do czystej cieczy bazowej. Dwutlenek tytanu w glikolu etylenowym został sprawdzony przez Chen i in. [66] oraz Xie i in. [59]. Chen i in. [66] zbadali nanociecze zawierające nanocząstki dwutlenku tytanu o rozmiarach między 70

a 100 nm w glikolu etylenowym w zakresie udziału masowego od 0,005 do 0,08 i temperatur 293,15–333,15 K. Zaobserwowali oni wzrost wartości lepkości dynamicznej od 0,55 do 22,75 %. Nanocząstki tlenku tytanu o wymiarach 20 nm w glikolu etylenowym zbadali Xie i in. [59]. W swojej pracy przedstawili wyniki dla udziału objętościowego nanocząstek wynoszącym 0,05 i w zakresie temperatur 283,15–333,15 K. Odnotowali wzrost wartości lepkości dynamicznej o 31,2 % w porównaniu do glikolu etylenowego. Nanociecze ZnO-EG również zostały zbadane przez Xie i in. [59] w zakresie temperatur wynoszącym 283,15–333,15 K i udziału objętościowego nanocząstek równego 0,05. W wyniku swoich badań zaprezentowali, że nanociecz tlenku cynku w glikolu etylenowym wykazuje wzrost wartości lepkości dynamicznej o 129,2 % w odniesieniu do czystej cieczy bazowej. Zestawienie danych doświadczalnych lepkości dynamicznej nanocieczy wytworzonych w oparciu o glikol etylenowy jako ciecz bazowa zostały zaprezentowane w tabeli 1.2.

Tabela 1.2: Zestawienie wybranych danych doświadczalnych dotychczasowych badań nad lepkością dynamiczną nanocieczy na bazie glikolu etylenowego.

Autor	Badana nanociecz	Rozmiar nanocząstek (nm)	Udział nanocząstek	Zakres temperatur (K)	Wzrost $\eta$ (%)
Xie i in. [59]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	28,2
Wang i in. [60]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	28	1,2–3,5 % obj.	293,15	8–40
Żyła i in. [72]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	230	5–25 % mas.	263,15–323,15	16–100
Żyła i in. [73]	AlN-EG	20	5–20 % mas.	298,15	1000–45000
Garg i in. [62]	Cu-EG	200	0,04–2 % obj.	298,15	2–12,6
Żyła i in. [74]	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	4	1–5 % mas.	278,15–338,15	3–10
Xie i in. [59]	MgO-EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	17,4
Żyła [69]	MgO-EG	20	5–20 % mas.	298,15	13–80
Xie i in. [59]	SiO <sub>2</sub> -EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	31,5
Żyła i in. [75]	SiO <sub>2</sub> -EG	7–14	1–5 % mas.	298,15	5–41
Akbari i in. [76]	SiO <sub>2</sub> -EG	25	0,1–3 % obj.	303,15–323,15	8–116
Chen i in. [66]	TiO <sub>2</sub> -EG	70–100	0,5–8 % mas.	293,15–333,15	0,55–22,75
Xie i in. [59]	TiO <sub>2</sub> -EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	31,2
Żyła [68]	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -EG	100	5–20 % mas.	283,15–333,15	2–33
Xie i in. [59]	ZnO-EG	20	5 % obj.	283,15–333,15	129,2

### 1.4.3. Gęstość

Gęstość (masa właściwa) jest to stosunek masy pewnej ilości substancji do zajmowanej przez nią objętości. W przypadku ciał jednorodnych wyraża się wzorem:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (1.3)$$

gdzie,  $m$  to masa,  $V$ , objętość, a  $\rho$  to gęstość substancji.

Gęstość substancji niejednorodnych jest zależna od miejsca w przestrzeni i okre-

ślana jest dla każdego punktu jako granica stosunku masy do objętości, przy zmniejszaniu objętości obejmującej dany punkt:

$$\rho = \frac{dm}{dV}. \quad (1.4)$$

Na gęstość nanocieczy mogą wpływać różne czynniki, w tym rodzaj, wielkość i udział nanocząstek, oraz właściwości cieczy bazowej.

Ponad 20 lat temu, Pak i Cho [77] zaproponowali model opisujący gęstość mieszaniny cieczy i cząstek stałych w zależności od udziału objętościowego nanocząstek wyrażony w następujący sposób:

$$\rho_{nf} = (1 - \varphi_v)\rho_{bf} + \varphi_v\rho_p, \quad (1.5)$$

gdzie  $\rho_{nf}$  jest gęstością nanocieczy,  $\rho_{bf}$  jest gęstością cieczy bazowej a  $\rho_p$  jest gęstością nanocząstek,  $\varphi_v$  to udział objętościowy odpowiadający udziałowi masowemu nanocząstek  $\varphi_m$ , przedstawiona równaniem:

$$\varphi_v = \frac{\varphi_m}{\rho_p \left( \frac{\varphi_m}{\rho_p} + \frac{1-\varphi_m}{\rho_{bf}} \right)}. \quad (1.6)$$

Wiele prac eksperymentalnych potwierdziło spójność tego modelu z danymi doświadczalnymi [44, 78]. Gęstość jest właściwością nanocieczy mającą wpływ na potencjalne zastosowania tego typu materiału m.in. do przewodnictwa ciepła czy też magazynowania energii, dlatego też jest szeroko badana przez naukowców. Mariano i in. [79] w swojej pracy zbadali gęstość nanocieczy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -EG w zakresie udziału masowego nanocząstek od 0,01 do 0,05 i temperatur 283,15–323,15 K. Wykazali dwuprocentowy wzrost gęstości w stosunku do czystej cieczy bazowej wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek. Mariano i in. [80] zbadali nanociecze  $\text{SnO}_2$  w takich samych udziałach masowych i zakresach temperatur. Uzyskali bardzo podobny wzrost gęstości od 2 do 3 %. Żyła i in [81] zbadali nanociecze  $\text{AlN}$ -EG,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -EG oraz  $\text{TiN}$ -EG, o udziale masowym nanocząstek od 0,01 do 0,05 i zakresie temperatur 288,15–308,15 K. W ramach badań porównano również wpływ rozmiarów nanocząstek na gęstość badanych nanocieczy i w zestawieniu do czystej cieczy bazowej otrzymali wzrost gęstości dla nanocieczy  $\text{AlN}$ -EG od 0,6 do 3 %, dla  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -EG od 0,4–2,7 % oraz dla  $\text{TiN}$ -EG od 0,7–3,9 %. Podobne porównanie wpływu wielkości nanocząstek na gęstość nanocieczy przeprowadzili Pastoriza-Gallego i in. [82] badając komercyjne (40–100 nm) i zsyntezowane (3,9–5,5 nm) nanocząstki  $\text{ZnO}$  zdyspergowane w glikolu etylenowym. Badania te przeprowadzone zostały w zakresie temperatur 283,15–323,15 K oraz udziału objętościowego nanocząstek od 0,002 do 0,01. W przypadku obu nanocząstek, otrzymano bardzo zbliżone wyniki. Wzrost gęstości wynosił od 0,6 do 3 % i od 0,9 do 4 %, odpo-

wiednio dla zsyntezowanych oraz komercyjnych nanocząstek. Sobczak i in. [83] zbadali dwa rodzaje nanocieczy zawierających nanocząstki sadzy o rozmiarach 13 i 30 nm w glikolu etylenowym. W obu przypadkach odnotowali wzrost gęstości nanocieczy, który nie przekroczył 1 % w stosunku do czystej cieczy bazowej.

Tabela 1.3: Zestawienie wybranych danych doświadczalnych gęstości,  $\rho$ , nanocieczy na bazie glikolu etylenowego.

Autor	Badana nanociecz	Rozmiar nanocząstek (nm)	Udział nanocząstek	Zakres temperatur (K)	Wzrost $\rho$ (%)
Mariano i in. [79]	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -EG	10–24	1–5 % mas.	283,15–323,15	2
Mariano i in. [80]	SnO <sub>2</sub> -EG	8–26	1–5 % mas.	283,15–323,15	2–3
Żyła i in. [81]	AlN-EG	20–50	1–5 % mas.	288,15–308,15	0,6–3
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -EG	20–80	1–5 % mas.	288,15–308,15	0,4–2,7
Pastoriza-Gallego i in. [82]	TiN-EG	20–50	1–5 % mas.	288,15–308,15	0,7–3,9
	ZnO-EG	3,9–5,3	0,2–1 % obj.	283,15–323,15	0,6–3
	ZnO-EG	40–100	0,2–1 % obj.	283,15–323,15	0,9–4
Sobczak i in. [83]	CB-EG	13–30	0,5–2 % mas.	298,15	0,04–0,85

#### 1.4.4. Właściwości elektryczne

Właściwości elektryczne to fizyczne cechy materiału, określające jego zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego. Wpływają one na zachowanie materiałów znajdujących się w polu elektrycznym lub poddanych działaniu prądu elektrycznego i odgrywają znaczącą rolę w wielu zastosowaniach inżynierskich i naukowych. Zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego danego materiału nazywamy przewodnictwem elektrycznym lub konduktywnością (oznaczonym jako  $\sigma$ ). W przypadku nanocieczy, obserwuje się transport ładunku zarówno przez elektrony, jak i przez naładowane jony. Istnieje możliwość równoczesnego występowania obu tych zjawisk w procesie przewodzenia ładunku elektrycznego [84]. Konduktywność może być opisana zgodnie z prawem Ohma:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{1}{\zeta}, \quad (1.7)$$

gdzie  $J$  to gęstość prądu,  $E$  to natężenie pola elektrycznego a  $\zeta$  to rezystywność. Pomimo istotnego znaczenia właściwości elektrycznych nanocieczy w wielu zastosowaniach, ich badania są często marginalizowane, a ilość dostępnej literatury w porównaniu do innych właściwości jest ograniczona.

Fal i in. [85] zbadali właściwości elektryczne nanocieczy na bazie glikolu etylenowego z tlenkiem indu o różnym udziale objętościowym nanocząstek w zakresie temperatur od 298,15 K do 333,15 K. Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno ułamek objętościowy jak i temperatura wpływają na przewodność elektryczną i jej wzrost. Zanotowali maksymalny wzrost przewodności elektrycznej nanocieczy In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG dla

ułamka objętości 0,0081 w temperaturze 333,15 K i wynosił on około 27300 %. Dodatkowo w innych swoich pracach Fal i in. [86–89] zbadał przewodność elektryczną różnych nanociecz w tym SC-TiO<sub>2</sub>-EG, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-EG w funkcji udziału masowego w różnych zakresach temperatur. Dla wszystkich tych nanociecz zanotowali wzrost przewodnictwa elektrycznego i wykazali zależność pomiędzy przewodnością elektryczną a udziałem nanocząstek w nanociecz. Żyła i in. [73] zbadali nanociecz azotku glinu w glikolu etylenowym przy udziale masowym nanocząstek od 5 do 20 % w stałej temperaturze 298,15 K, gdzie wykazali wzrost przewodnictwa elektrycznego w stosunku do czystej cieczy bazowej o 470 %.

Badania właściwości elektrycznych nanociecz wytworzonych z glikolu etylenowego oraz nanocząstek CuO, Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zostały przeprowadzone przez Sarojini i in. [90]. Przygotowali nanociecz w udziale objętościowym od 0,05 do 1 %. Wyniki wykazały, że największym przewodnictwem cechowały się nanociecz Cu-EG o udziale nanocząstek 1 % obj. Wykazano liniowy wzrost przewodnictwa elektrycznego wraz ze wzrostem udziału nanocząstek. Adio i in. [91] przeprowadzili badania eksperymentalne na nanocieczach tlenku magnezu w glikolu etylenowym. Przebadali oni przewodnictwo elektryczne dla trzech wielkości nanocząstek tlenku magnezu 20, 40 i 100 nm. Wyniki eksperymentalne wskazały na wzrost przewodnictwa prądu elektrycznego wraz z zmniejszeniem rozmiaru nanocząstek MgO. Konduktywność elektryczna nanociecz MgO-EG rosła również w przypadku wzrostu temperatury. Zestawienie danych doświadczalnych konduktywności prądu elektrycznego nanociecz wykorzystujących glikol etylenowy jako ciecz bazową przedstawiono w tabeli 1.4.

Tabela 1.4: Zestawienie wybranych danych doświadczalnych przewodnictwa elektrycznego nanociecz na bazie glikolu etylenowego.

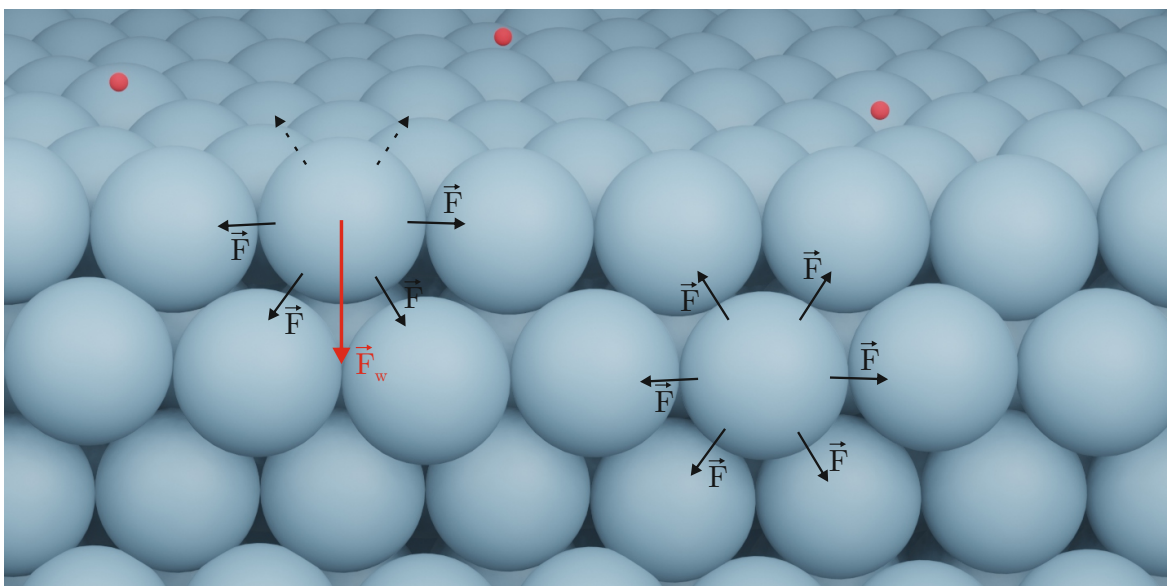
Autor	Badana nanociecz	Rozmiar nanocząstek (nm)	Udział nanocząstek	Zakres temperatur (K)	Wzrost $\sigma$ (%)
Żyła i in. [73]	AlN-EG	20	5–20 % mas.	298,15	40–470
Sarojini i in. [90]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	150	0,05–1 % obj.	303,15–333,15	100–1000
Fal i in. [87]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	230	5–25 % mas.	263,15–238,15	100–500
Sarojini i in. [90]	CuO-EG	80	0,05–1 % obj.	303,15–333,15	100–1800
Sarojini i in. [90]	Cu-EG	80	0,05–1 % obj.	303,15–333,15	100–400
Fal i in. [85]	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	4	1–5 % mas.	298,15–333,15	2570–27300
Adio i in. [91]	MgO-EG	100	0,1–2 % obj.	293,15–343,15	300–1500
Adio i in. [91]	MgO-EG	40	0,1–2 % obj.	293,15–343,15	100–1200
Adio i in. [91]	MgO-EG	20	0,1–2 % obj.	293,15–343,15	400–2600
Fal i in. [86]	SC-TiO <sub>2</sub> -EG	15–40	2,5–10 % mas.	273,15–333,15	13–385
Fal i in. [88]	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	58–77	5–20 % mas.	293,15	137–427
Fal i in. [89]	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -EG	100	5–20 % mas.	293,15–333,15	137–427

### 1.4.5. Napięcie powierzchniowe

Termin „napięcie powierzchniowe” odzwierciedla charakter sił międzycząsteczkowych w sąsiednich fazach cieczy i pary. Wartość napięcia powierzchniowego obniża się wraz ze wzrostem temperatury, osiągając zero w temperaturze krytycznej. Wpływ ciśnienia na tę wielkość jest nieznaczny, natomiast w układach o małych rozmiarach istotną rolę może odgrywać również krzywizna powierzchni międzyfazowej. W niniejszej podsekcji zostaną szczegółowo omówione podstawy fizykochemiczne napięcia powierzchniowego.

#### Interfejs fazowy

Cząsteczki w objętości fazy są otoczone izotropowo, co skutkuje zrównoważeniem sił i zerową wypadkową (rys. 1.7) [92]. Na granicy faz (ciecz–gaz) cząsteczki nie są całkowicie otoczone identycznym środowiskiem, stąd doznają silniejszego przyciągania do wnętrza cieczy, to prowadzi do pojawienia się siły stycznej wzdłuż interfejsu [93,94]. W efekcie powierzchniowe cząsteczki tworzą mocniejsze wiązania, a ciecz dąży do minimalizacji energii powierzchniowej, przejawiając zdolność kurczenia się i opór wobec rozciągania czy rozerwania [95]. Ponadto w skali molekularnej interfejs wykazuje silną dynamikę. Cząsteczki szybko wymieniają się między fazą objętościową a powierzchniową, średni czas przebywania na powierzchni wynosi ok.  $10^{-5}$  s [96].



Rysunek 1.7: Uproszczony schemat rozkładu sił działających na cząsteczki wewnątrz płynu i na granicach faz. Czerwone kule reprezentują cząsteczki powietrza a niebieskie, cząsteczki cieczy.

Gajewski [97], przybliżył trzy równoważne definicje napięcia powierzchniowego, dwie energetyczne oraz jedną siłową. Przytoczył on za Tolmanem [98], że napięcie

powierzchniowe jest ilorazem zmiany energii w odniesieniu do zmiany pola powierzchni przy stałej entropii, składzie chemicznym i objętości:

$$\gamma = \left( \frac{\partial E}{\partial A} \right)_{S, m_1, \dots, m_n, V}, \quad (1.8)$$

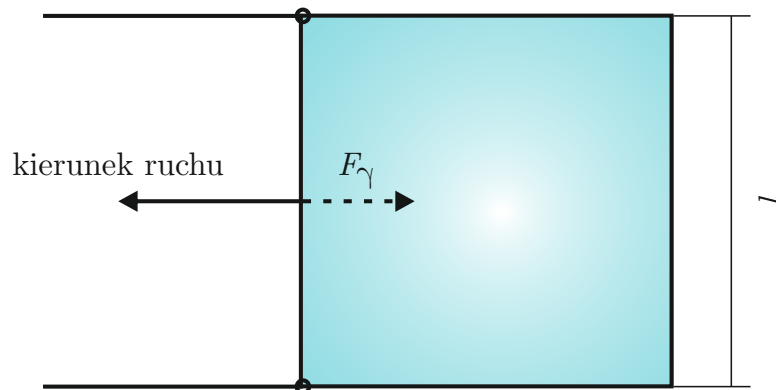
jak również stosunkiem energii swobodnej odniesionej do zmiany pola powierzchni przy stałej temperaturze, składzie chemicznym i objętości:

$$\gamma = \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T, m_1, \dots, m_n, V}. \quad (1.9)$$

Definicja siłowa przytoczona została za Adamsonem [99], który rozpatrywał błonę mydlaną rozpiętą na ramce, w której jedna strona jest ruchoma i może się przemieszczać. Na ten ruchomy element działa siła  $F_\gamma$ , której kierunek jest zgodny z kierunkiem przesuwania ruchomego końca ramki. Adamson [99] nazywa iloraz tej siły i szerokości ramki napięciem powierzchniowym:

$$\gamma = \frac{F_\gamma}{l}. \quad (1.10)$$

Schemat doświadczenia Adamsona został przedstawiony na rys. 1.8.



Rysunek 1.8: Siła  $F_\gamma$  pochodząca od napięcia powierzchniowego za Adamsonem [99].

## Napięcie powierzchniowe a temperatura

Wraz ze wzrostem temperatury wartość napięcia powierzchniowego maleje, osiągając zero w temperaturze krytycznej, w której zanika granica międzyfazowa pomiędzy fazą ciekłą a gazową [100]. Zjawisko to wynika ze wzrostu energii kinetycznej cząsteczek, które osłabia spójność warstwy powierzchniowej. Już w 1886 roku baron Eötvös [101] wyprowadził równanie różniczkowe oparte na analogii z gazami:

$$\frac{d}{dT} \left[ \gamma \left( \frac{m_{mol}}{\rho} \right)^{2/3} \right] = -k_E, \quad (1.11)$$

gdzie  $\rho$  to gęstość,  $m_{mol}$  masa molowa, a  $k_E$  to stała empiryczna danej cieczy. Równa-

nie Eötvösa w postaci zintegrowanej pozwala na konwersję napięcia powierzchniowego z jednej temperatury do drugiej:

$$\gamma_2 \left( \frac{m_{mol}}{\rho_2} \right)^{2/3} - \gamma_1 \left( \frac{m_{mol}}{\rho_1} \right)^{2/3} = -k_E \cdot (T_2 - T_1), \quad (1.12)$$

lub przybliżone oszacowanie napięcia powierzchniowego tylko na podstawie znajomości temperatury krytycznej  $T_c$  i gęstości:

$$\gamma \left( \frac{m_{mol}}{\rho} \right)^{2/3} = k_E \cdot (T_c - T). \quad (1.13)$$

## Napięcie powierzchniowe a ładunek elektryczny

W przypadku naładowanych cząstek (kropelek) ten sam ładunek na powierzchni kropli zapobiega zmniejszaniu się kropli, a tym samym zmniejsza energię powierzchniową. Spadek ten rośnie wraz z wielkością ładunku  $Q$  na kropli i maleje wraz z sześciannym promienia kropli [102–104]:

$$\gamma' = \gamma - \frac{Q^2}{64\pi^2 \varepsilon_0 r^3}, \quad (1.14)$$

gdzie  $\gamma'$  jest napięciem powierzchniowym naładowanej kropli,  $\gamma$  napięciem powierzchniowym kropli bez ładunku, a  $\varepsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną próżni.

## Napięcie powierzchniowe a krzywizna powierzchni

Przy promieniach krzywizny zbliżających się do rozmiarów molekularnych wartość napięcia powierzchniowego może ulec zmianie [100]. Wynika to ze struktury molekularnej zależnej od krzywizny, która w przypadku małych jąder może znacznie odbiegać od struktury płaskiego interfejsu cieczy [98, 105]. Zależność ta dana jest wzorem:

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_\infty} = 1 - \frac{\vartheta}{r}, \quad (1.15)$$

gdzie  $r$  jest promieniem krzywizny powierzchni,  $\gamma_r$  jest napięciem powierzchniowym układu z zakrzywioną powierzchnią,  $\gamma_\infty$  jest napięciem powierzchniowym układu z płaską powierzchnią, a stała  $\vartheta$  jest miarą grubości interfejsu fazowego. Efekt ten jest wykorzystywany w teoriach zarodkowania, w których należy uwzględnić energię powierzchniową bardzo małych jąder.

## Napięcie powierzchniowe nanocieczy w literaturze

Napięcie powierzchniowe nanocieczy jest często pomijane przez naukowców i w literaturze dostępnych jest niewiele danych eksperymentalnych na ten temat. Moosavi i in. [106] przeprowadzili badania napięcia powierzchniowego metodą pierścienia Du Noüy'a i wykazali dla nanocieczy ZnO-EG wzrost tej wartości wraz ze wzrostem udziału objętościowego nanocząstek. Żyła i in. [107] badali napięcie powierzchniowe nanocieczy TiN-EG o dwóch różnych rozmiarach nanocząstek, 20 i 50 nm, w zakresie udziałów masowych od 1 do 5 % mas. z krokiem 1 % mas. Zaobserwowali oni wzrost napięcia powierzchniowego wraz ze wzrostem udziału dla obu badanych wielkości nanocząstek. Niektórzy badacze donoszą o braku wpływu wybranych nanocząstek na napięcie powierzchniowe nanocieczy. Harikrishian i in. [108] badali wpływ nanocząstek CuO oraz Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na napięcie powierzchniowe w glikolu etylenowym w zakresie udziału masowego nanocząstek od 0 do 0,05. Wykazali oni, że cząsteczki mają marginalny wpływ na napięcie powierzchniowe, ponieważ zmiany w odniesieniu do udziału nanocząstek Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CuO w glikolu etylenowym są niewielkie, a większość wartości mieści się w granicach niepewności pomiaru.

Wyniki pomiarów TiN-EG, AlN-EG i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-EG uzyskane zarówno metodą pierścienia Du Noüy'a jak i metodą wiszącej kropli, przedstawione przez Wanic i in. [109], wskazują na niewielki wzrost napięcia powierzchniowego wraz ze wzrostem udziału nanocząstek. Autorzy stwierdzają, że dodatek tych nanocząstek w zakresie udziału masowego 0,01–0,05 zmienia nieznacznie wartość napięcia powierzchniowego dla niektórych nanocieczy, ale tylko w granicach niepewności eksperymentalnej. Stwierdzono, że rodzaj zastosowanej metody pomiarowej nie ma wpływu na wartość napięcia powierzchniowego zmierzonego dla tych nanocieczy. Zestawienie dostępnych danych doświadczalnych napięcia powierzchniowego nanocieczy wykorzystujących glikol etylenowy jako ciecz bazową przedstawiono w tabeli 1.5.

Tabela 1.5: Zestawienie wybranych danych doświadczalnych napięcia powierzchniowego nanocieczy na bazie glikolu etylenowego.

Autor	Badana nanociecz	Rozmiar nanocząstek (nm)	Udział nanocząstek	Zakres temperatur (K)	Wzrost $\gamma$ (%)
Moosavi i in. [106]	ZnO-EG	67	1–3 % obj.	-	2–7
Harikrishnan i in. [108]	CuO-EG	30	0,1–5 % mas.	303,15	const.
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	20	0,1–5 % mas.	303,15	const.
Wanic i in. [109]	TiN-EG	20	1–5 % mas.	298,15	const.
	TiN-EG	80	1–5 % mas.	298,15	const.
	AlN-EG	20	1–5 % mas.	298,15	const.
	AlN-EG	50	1–5 % mas.	298,15	const.
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -EG	20	1–5 % mas.	298,15	const.
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -EG	80	1–5 % mas.	298,15	const.
Żyła i in. [107]	TiN-EG	20	1–5 % mas.	298,15	1,5–2,4
	TiN-EG	50	1–5 % mas.	298,15	0,5–1,1

Można zauważyć, że najczęściej badane właściwości nanocieczy to przewodnic-

two cieplne i lepkość, natomiast napięcie powierzchniowe pozostaje poza głównym nurtem badań. Jedną z przyczyn stosunkowo niewielkiej liczby prac badawczych dotyczących napięcia powierzchniowego nanocieczy jest wymóg posiadania specjalistycznego sprzętu, który często jest drogi. Oprócz tych ograniczeń, istotna wydaje się specyfika tego rodzaju badań z uwagi na skomplikowane interakcje i efekty powierzchniowe w skali nano. Wyzwania te potencjalnie wymagają od naukowców poświęcenia większej ilości czasu i zasobów na przeprowadzenie badań eksperymentalnych i teoretycznych, co ostatecznie może przyczynić się do stosunkowo ograniczonej liczby opublikowanych artykułów. Ogólnie rzecz biorąc, chociaż istnieje stosunkowo niewiele prac badawczych na temat napięcia powierzchniowego nanocieczy, oczekuje się wzrostu liczby odpowiednich badań w miarę rozwoju tej dziedziny [110]. Na potrzeby tej rozprawy został zaprojektowany i wykonany tensjometr oparty o wagę analityczną oraz mikrokontroler Arduino. Opis tego urządzenia przedstawiono w sekcji 4.1. Korzyści płynące z wykorzystania nanocieczy mogą przyczynić się do rozwiązania wielu ważnych problemów w zakresie ochrony środowiska oraz wpłynąć na rozwój energetyki.

## 1.5. Wybrane zastosowania nanocieczy

Od czasu powstania koncepcji nanocieczy, ich potencjał w aplikacjach związanych z wymianą ciepła przyciąga coraz więcej uwagi. Dotychczas ukazało się kilkaset prac przeglądowych opisujących nanocieczę [30, 111–118], w tym między innymi z zakresu przygotowania [119, 120], stabilności [46, 121], właściwości cieplnych [30, 122], właściwości reologicznych [113, 123] oraz wpływu na środowisko [115, 124]. Dzięki badaniom naukowym i coraz większemu zainteresowaniu przemysłu, można spodziewać się rozwoju i udoskonalania nanocieczy w celu ich skutecznego wykorzystania. Wraz z postępem technologicznym prawdopodobne jest, że nanocieczę będą miały coraz większe znaczenie w różnych dziedzinach przemysłu i nauki.

W 2008 roku Routbort i in. [125] rozpoczęli projekt, w którym zastosowali nanocieczę do chłodzenia przemysłowego, co może skutkować oszczędnościami energii i wynikającą z tego redukcją emisji CO<sub>2</sub>. W przypadku amerykańskiego przemysłu elektroenergetycznego zastosowanie nanocieczy w zamkniętych cyklach chłodzenia mogłoby przynieść oszczędności rzędu 1–3 · 10<sup>16</sup> J rocznie [126]. Odpowiada to rocznemu zużyciu energii przez około 50 000–150 000 gospodarstw domowych. Dalsze badania i rozwój nanocieczy w kontekście chłodzenia przemysłowego mogą przynieść wiele korzyści dla środowiska oraz przemysłu. Zastosowanie nanocieczy może prowadzić do znaczących oszczędności energii i redukcji emisji CO<sub>2</sub>. Ma to istotny wpływ na kwestie klimatyczne. W związku z licznymi zastosowaniami nanocieczy, skupiono się wyłącznie na dwóch wybranych, które zostały opisane poniżej w kolejnych podsekcjach.

### 1.5.1. Zastosowania w energetyce jądrowej

Jednym ze sposobów wytwarzania energii elektrycznej na świecie jest wykorzystanie procesów jądrowych. W specjalnych instalacjach, zwanych reaktorami, kontrolowane reakcje rozszczepienia jąder pierwiastków promieniotwórczych prowadzą do uwolnienia dużych ilości ciepła. Energia ta służy do podgrzewania wody i wytwarzania pary, która napędza turbiny odpowiedzialne za generowanie prądu.

W reaktorach jądrowych woda ma znaczenie, ponieważ działa jako odbiornik ciepła i moderator neutronów, w zależności od typu reaktora jądrowego [127]. Chłodzenie reaktorów jądrowych przy użyciu nanocieczy jest brane pod uwagę, szczególnie w reaktorach wodnych wrzących (ang. Boiling Water Reactor, BWR). Użycie nanocieczy pozwoli na wytwarzanie pary, w wyższych temperaturach niż w obecnej generacji reaktorów BWR. Wyższa temperatura pary pozwoli na implementację bardziej wydajnych cykli termodynamicznych, co doprowadzi do zwiększenia ogólnej sprawności elektrowni i lepszego wykorzystania zasobów jądrowych.

Kim i in. [128,129] przeprowadzili badanie mające na celu ocenę możliwości użycia nanocieczy w zastosowaniach jądrowych poprzez poprawę wydajności chłodzenia wodnego, które jest ograniczone przez odprowadzanie ciepła. Możliwe zastosowania obejmują chłodziwo ciśnieniowego reaktora wodnego (ang. Pressure Water Reactor, PWR), systemy bezpieczeństwa i tak dalej [130]. W reaktorze PWR procesem ograniczającym wytwarzanie pary jest krytyczny strumień ciepła (ang. Critical Heat Flux, CHF) pomiędzy prętami paliwowymi a wodą — ponieważ pęcherzyki pary, które w końcu pokrywają powierzchnię prętów paliwowych, przewodzą bardzo mało ciepła w porównaniu z wodą. W przypadku zastosowania nanocieczy zamiast wody, pręty paliwowe są pokrywane nanocząstkami takimi jak tlenek glinu, które odpychają nowo powstałe pęcherzyki, zapobiegając tworzeniu się warstwy pary wokół pręta, a tym samym znacznie zwiększając krytyczny strumień ciepła.

Zastosowanie nanocieczy jako chłodziwa mogłoby również mieć miejsce w systemach chłodzenia awaryjnego, gdzie schładzały by przegrzane powierzchnie prowadząc do poprawy bezpieczeństwa elektrowni. Jackson [131] w swoich badaniach zaobserwował, że znaczny wzrost krytycznego strumienia ciepła może być osiągnięty poprzez tworzenie powierzchni strukturalnej z osadzania nanocieczy. Kolejnym obszarem zastosowań nanocieczy w przemyśle jądrowym jest wykorzystanie nanocząstek zmieszanych z ciekłymi chłodziwami opartymi o ciekłe metale szybkich reaktorów powielających (ang. Fast Breeder Reactor, FBR). Połączenie wyspecjalizowanych nanocząstek z ciekłymi metalami może potencjalnie doprowadzić do wytworzenia skuteczniejszego chłodziwa dla FBR.

Jednym z możliwych problemów technicznych w tym zastosowaniu jest „*nukleonika*„ reaktorów, a w szczególności interakcja nanocząstek z neutronami. Nanorurki

węglowe mogą nadmiernie moderować neutrony w reaktorze PWR lub BWR, podczas gdy nanocząstki tytanu i miedzi będą absorbować część neutronów, co jest szkodliwe dla utrzymania reakcji łańcuchowej. Może to nie stanowić problemu technologicznego, ponieważ możliwe jest wyprodukowanie nanocząstek o odpowiednim zachowaniu nukleonicznym lub ewentualnie konstrukcja obecnych reaktorów zostanie zmodyfikowana w celu dostosowania do właściwości nanocząstek. Niektóre problemy związane z zastosowaniem nanocieczy obejmują nieprzewidywalność ilości nanocząstek, które są przenoszone przez wrzącą parę. Innym problemem jest konieczność zastosowania dodatkowych środków bezpieczeństwa przy ich utylizacji. Skuteczne usuwanie nanocieczy jest jednym z głównych problemów [132]. Przewiduje się, że zastosowanie nanocieczy w reaktorach wodnych wrzących będzie minimalne, z uwagi na to, że przenoszenie nanocząstek do turbiny i skraplacza spowodowałoby erozję. Jednakże największą barierą są względy ekonomiczne, które sprawiają, że wykorzystanie nanocieczy w zastosowaniach chłodzących na dużą skalę jest nieopłacalne. Reaktory PWR i BWR zużywają obecnie lub mają w rezerwie około  $50 \cdot 10^3 \text{ m}^3$  chłodziwa wodnego. Zastąpienie takich ilości wody wysoko przewodzącymi nanocieczami poprawiłoby charakterystykę chłodzenia systemu, ale jednocześnie zwiększyłoby koszt reaktora o około 20 miliardów dolarów [133]. Koszty budowy reaktora typu PWR, które sięgają około 9 miliardów USD [133] sprawia, że wprowadzenie chłodziw z nanocieczy wydaje się ekonomicznie nieopłacalne dla przemysłu jądrowego. Nawet przy hipotetycznym obniżeniu kosztów nanocieczy o 90% do poziomu 2 miliardów USD, dodatkowe nakłady finansowe na ten rodzaj chłodziwa nie znajdują uzasadnienia. Sektor energetyczny, charakteryzujący się ostrą konkurencją i skupieniem na optymalizacji kosztów, nie jest w stanie wchłonać tak wysokich wydatków bez wpływu na rentowność produkcji energii elektrycznej.

### 1.5.2. Zastosowania w medycynie

Wśród szeregu zastosowań nanocieczy można wskazać również te niezwiązane z branżą energetyczną np. wykorzystanie ich w medycynie. Główne kierunki badań skupiają się na dostarczaniu leków z wykorzystaniem nanocieczy, ale również na procesie leczenia, diagnozie oraz działaniach antybakteryjnych. Celem projektowania systemu dostarczania leków (tzw. drug delivery) jest kontrolowane uwalnianie leku w pożądanym miejscu. Pierwsze badania nad systemami dostarczania leków dotyczyły kinetyki uwalniania leków oraz wrażliwości na temperaturę [134]. Wykorzystanie nanomateriałów w systemach dostarczania leków jest jednym z tematów, który w ostatnich latach był rozważany przez wielu badaczy, w celach zapewnienia korzyści takich jak: możliwość dokładnego dostarczenia leku do komórek docelowych, zwiększenie właściwości terapeutycznych, biokompatybilności, bezpieczeństwa i zmniejszenie toksyczności [135]. Płytki krwi, oraz wewnętrzne ściany naczyń krwionośnych są naładowane

ujemnie [136], w związku z tym odpychają się one wzajemnie, a komórki krwi nie aglomerują w naczyniach [137]. Dlatego powszechnie cząstki terapeutyczne muszą być naładowane ujemnie, aby zapobiec agregacji. Wśród różnych typów nanocząstek, materiały magnetyczne zostały zaproponowane jako nośniki leków. Wynika to z możliwości kontrolowania ich przepływu, co pozwala na skierowanie nośnika w pożądanym miejscu za pomocą pola magnetycznego. W magnetycznym dostarczaniu leków, krew pełni rolę głównego płynu, podczas gdy nanocząstki działają jako nośniki leku. Połączone z lekiem magnetyczne nanocząstki byłyby wstrzykiwane np. w pobliżu guza, a ze względu na intensywny i skoncentrowany gradient magnetyczny guz mógłby wchłonąć transportowany lek. Dzięki zastosowaniu tej metody, efekty uboczne chemioterapii mogą być zredukowane. Inną zaletą tej metody jest stosowanie większych dawek leków przeciwnowotworowych, bez uszkodzania sąsiednich zdrowych tkanek [138, 139].

W leczeniu chorób nowotworowych metodą hipertermii nanociecze również znalazły swoje zastosowanie. Termin ten pochodzi od dwóch greckich słów „hyper” i „thermia”, które oznaczają odpowiednio wzrost i ciepło [140]. Badania wykazują, że ogrzewanie w zakresie temperatur od 41 do 46°C, przez co najmniej 20 do 60 minut, zatrzymuje wzrost komórek nowotworowych [141]. Metoda hipertermii ma pewne wady, takie jak niejednorodny rozkład temperatury w masie guza i przegrzewanie w guzach o głębokiej tkance. Dlatego też, w odpowiedzi na potrzebę znalezienia odpowiedniego rozwiązania dla pokonania tych problemów, naukowcy zaproponowali nanocząstki magnetyczne. Z ich pomocą, ciepło może być dostarczane równomiernie przez tę metodę, która jest nazywana jako terapia hipertermią za pomocą nanopłynu magnetycznego (ang. Magnetic Nanofluid Hyperthermia Therapy, MNFHT).

W wyniku nadmiernego stosowania powszechnie używanych środków przeciwbakteryjnych pojawiają się odporne szczepy patogenów. Zatem konieczne wydaje się opracowanie nowych rozwiązań w celu ich zwalczania. Niektóre organiczne i nieorganiczne zawiesiny nanocząstek wykazały właściwości antybakteryjne [142]. Środki bakteriobójcze odgrywają istotną rolę w przemyśle, w tym w dezynfekcji wody, przemyśle tekstylnym, zastosowaniach medycznych i pakowaniu żywności [143]. Należy pamiętać, że metaliczne nanocząstki stanowią problem w zakresie biokompatybilności, stabilności i prawidłowego wydalania z organizmu. W przypadku metali i tlenków metali istotne są również problemy z rozpuszczalnością. Właściwości biologiczne nanocząstek mają istotne korelacje z ich naturą i strukturą, dlatego też modyfikacja powierzchni nanocząstek oraz kontrola rozmiaru i kształtu, zmniejsza ich toksyczność i poprawia biokompatybilność. Prace teoretyczne i eksperymentalne dotyczące nanocieczy pokazują, że istnieje wiele potencjalnych zastosowań tych materiałów. Jednakże kilka kluczowych wyzwań stoi na przeszkodzie dla ich komercjalizacji.

## 1.6. Wyzwania dla zastosowań nanocieczy

Nanociecze, dzięki swoim właściwościom, dają perspektywę zwiększenia wydajności systemów energetycznych, co stawia je w centrum zainteresowania badań naukowych i aplikacji inżynierskich. Ich zdolność do zwiększania przewodnictwa cieplnego może rewolucjonizować projektowanie i optymalizację szerokiego zakresu urządzeń, od systemów chłodzenia po generatory energii. Jednakże, istnieje szereg istotnych kwestii, które muszą być starannie rozważone przed szerokim zastosowaniem nanocieczy w praktyce. Problemy te można podzielić na kilka kluczowych obszarów, które obejmują stabilność koloidalną nanocieczy, wpływ na zdrowie i środowisko, koszty produkcji oraz integrację z istniejącymi systemami. Stabilność nanocieczy jest fundamentalna dla zachowania ich właściwości przez długi czas, co wymaga dokładnego zrozumienia mechanizmów aglomeracji i sedymentacji nanocząstek. Kwestie zdrowotne i środowiskowe dotyczą potencjalnych zagrożeń związanych z ekspozycją na nanocząstki, co wymaga opracowania skutecznych metod ich bezpiecznego obsługiwanie i utylizacji. Koszty produkcji nanocieczy są również istotne, ponieważ wysokie wydatki mogą stanowić barierę dla ich komercyjnego wdrożenia. Integracja nanocieczy z istniejącymi systemami energetycznymi wymaga rozwiązania problemów związanych z kompatybilnością materiałową i efektywnością operacyjną.

Poniżej omówiono pokrótce główne wyzwania związane z wykorzystaniem nanocieczy, podkreślając potrzebę dalszych badań i rozwoju w tej dziedzinie.

### 1.6.1. Stabilność nanocieczy

Ciecze z zawieszonymi cząstkami są podatne na destabilizację i tworzenie osadów, ponieważ podlegają różnym siłom, takim jak m. in. siła przyciągania Van der Waalsa, siła grawitacyjna, siła wyporu i siła odpychania elektrostatycznego [117]. Funkcjonalność i wydajność nanocieczy w różnych zastosowaniach w dużym stopniu zależy od ich stabilności. Zawiesina nanocząstek wykazuje tendencję do aglomeracji ze względu na ich dużą aktywność powierzchniową. Aby nanociecz była stabilna, nanocząstki zawieszone w cieczy bazowej (woda, olej, alkohol itp.) nie powinny tworzyć agregatów prowadzących do sedymentacji nanocząstek w cieczy bazowej. Zgodnie z teorią DLVO (Derjaguin Landau Vewey i Overbeek), gdy potencjał atrakcyjny Van der Waalsa dominuje nad potencjałem odpychającym elektrostatycznym, cząstki mają tendencję do aglomeracji i ostatecznie sedymentują [46]. Sedymentacja nanocząstek może na przykład prowadzić do zatkania mikrokanałów, co ogranicza pracę urządzenia mikroprzepływowego i neguje korzystne atrybuty nanocieczy. Właściwości termofizyczne (przewodność cieplna, lepkość itp.) nanocieczy zależą od ich stabilności. Agregacja i sedymentacja cząstek może również prowadzić do wzrostu lepkości, co prowadzi do większego zużycia energii podczas pompowania i pogorszenia właściwości termicznych. Ponadto, warunki pracy,

w których mogą znaleźć się nanociecze w praktycznych zastosowaniach np. zmienna temperatura, pole magnetyczne mogą również negatywnie wpływać na ich stabilność. Produkcja nanocieczy o długotrwałej stabilności stanowi wyzwanie. Chociaż możliwe jest uzyskanie nanocieczy zachowujących stabilność w warunkach pokojowych i stacjonarnych na dłuższy okres, ich zastosowanie w środowiskach wysokotemperaturowych, jak w kolektorach słonecznych czy obiegach systemów energetycznych, może wpływać na ich stabilność oraz właściwości termofizyczne.

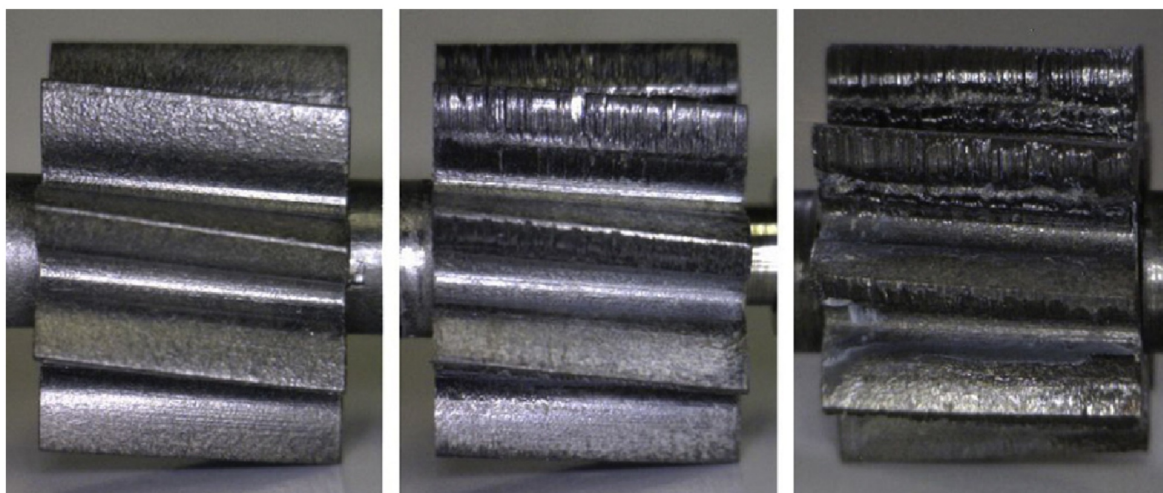
### **1.6.2. Zdrowie człowieka i kwestie środowiskowe**

Wraz z postępem technologicznym, coraz większą uwagę należy poświęcać zagadnieniom związanym z nanotechnologią, ponieważ istnieje ryzyko negatywnego wpływu nanocząstek na zdrowie człowieka i środowisko. W procesie przygotowania nanocieczy fizyczny kontakt z nanocząstkami jest nieunikniony. Należy zwrócić uwagę, że wraz ze zmniejszeniem rozmiaru niektórych cząstek wzrasta ich poziom toksyczności [144, 145]. Nanocząstki o rozmiarze mniejszym niż 10 nm bez trudu dostają się do organizmu ludzkiego poprzez kontakt ze skórą lub oddychanie [146]. W konsekwencji może to powodować uszkodzenie komórek ze względu na szkodliwość nanocząstek [147, 148]. Warto jednak zaznaczyć, że nie wszystkie materiały posiadają ten sam poziom toksyczności, a zależność między rozmiarem nanocząstek a ich toksycznością jest bardziej złożona niż początkowo zakładano. Badania wykazały, że toksyczność nanocząstek nie zawsze wzrasta wraz ze zmniejszaniem ich rozmiaru [149, 150]. Właściwości fizykochemiczne nanocząstek, takie jak kształt, ładunek powierzchniowy czy skład chemiczny, mogą mieć równie istotny wpływ na ich toksyczność jak sam rozmiar [150]. Przykładowo, w przypadku nanocząstek srebra (Ag) o rozmiarach 50, 80 i 200 nm, wykazano, że choć mniejsze cząstki (50 nm) powodowały silne efekty cytotoksyczne i genotoksyczne, to właśnie cząstki 200 nm okazały się najsilniejszym mutagenem w teście mutacji genu hprt [149]. Badania te sugerują, że wyrażanie stężenia nanocząstek w jednostkach masy może nie być reprezentatywne dla oceny ich toksyczności, a bardziej precyzyjne może być odniesienie do liczby cząstek lub ich powierzchni [149]. W przypadku nanocząstek tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) zaobserwowano, że cząstki o rozmiarze pomiędzy 10 a 30 nm wykazują wzrost produkcji reaktywnych form tlenu (RFT) w przeliczeniu na jednostkę powierzchni, podczas gdy cząstki mniejsze niż 10 nm lub większe niż 30 nm produkowały podobne, niższe poziomy RFT [150]. Wskazuje to na istnienie optymalnego rozmiaru nanocząstek dla maksymalnej toksyczności, a nie prostą zależność liniową. Rozmiar i kształt nanocząstek złota są parametrami wpływającymi na poziom toksyczności tych cząstek. Kiedy nanocząstki złota mają rozmiar 15 nm lub większy, zachowują się w sposób niemal nietoksyczny, ale gdy tylko ich rozmiar mieści się w zakresie 1–2 nm, to stają się silnie trujące. Niektóre badania wykazały, że nanocząstki złota o sferycznym

kształcie są mniej toksyczne do tych w kształcie pręta [151, 152]. Kształt nanocząstek również istotnie wpływa na ich toksyczność. Amorficzny  $\text{TiO}_2$  generuje więcej reaktywnych form tlenu niż anataz czy rutyl o podobnym rozmiarze, przy czym rutyl powoduje najmniejszą ilość RFT [150]. Nanocząstki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w kształcie pręta wykazują znacznie wyższe odpowiedzi cytotoksyczne niż nanocząstki sferyczne, w tym wyższe poziomy wycieku dehydrogenazy mleczanowej, odpowiedzi zapalnej, produkcji RFT i nekrozy [150]. W 2006 roku Magrez i in. [153] zauważyli, że wielościennie nanorurki, nanowłókna i inne nanocząstki węglowe, stosowane powszechnie w systemach energetycznych, wykazują szkodliwe dla zdrowia działanie. Charakterystyka szkodliwości tych nanomateriałów zależy od ich wymiarów, takich jak długość i średnica. Toksyczne właściwości mogą prowadzić do zróżnicowanego wpływu na ekosystemy i środowisko, potencjalnie stwarzając zagrożenie dla życia i zdrowia ludzkiego. W rezultacie wzrost wykorzystania nanocząstek w różnych zastosowaniach i ewentualny kontakt człowieka z nimi może być jednym z największych wyzwań związanych z ich użytkowaniem [154].

### 1.6.3. Erozja i korozja powierzchni

Przepływ nanocieczy, może prowadzić do zwiększonej erozji i/lub korozji powierzchni kontaktowych przez obecność nanocząstek. W zależności od ich rodzaju, a także materiałów i właściwości powierzchni, z którymi mają kontakt, tempo tych procesów może być zróżnicowane. Bubbico i in. [155] badali wpływ czterech różnych nanocieczy zawierających nanocząstki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  i  $\text{ZrO}_2$  na powierzchnie stali nierdzewnej, aluminium i miedzi. Ich badania wskazały, że nanociecze (każdego typu) nie uszkadzają powierzchni wykonanych ze stali nierdzewnej. W związku z tym zastosowanie tego materiału w rurociągach i przepływach systemów energii odnawialnej w których stosowane są nanociecze jest najlepszym rozwiązaniem. Stwierdzono, że aluminium ma największą podatność na zjawisko erozji powodowaną nanocieczami. W innej pracy [156] autorzy wykazali, że  $\text{Al}_2\text{O}_3$  może znacząco uszkodzić pompę, która jest używana do dostarczania płynu roboczego ze zbiornika do systemu termicznego. Na rys. 1.9 pokazano wpływ nanocieczy z dodatkiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  na koła zębate pompy. Zaobserwowano, że stopień degradacji elementów pompy rośnie wraz ze wzrostem koncentracji masowej nanocząstek oraz zależy od ich rodzaju. Najbardziej agresywne oddziaływanie wykazują nanocząstki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o wysokiej twardości, które prowadzą do intensywnego zużycia powierzchni, szczególnie przy wyższych stężeniach (9% mas.) [156]. Z kolei nanocząstki  $\text{TiO}_2$  powodują relatywnie mniejsze uszkodzenia, co może wynikać z ich odmiennych właściwości mechanicznych i mniejszej zdolności do penetracji powierzchni materiału. Z punktu widzenia projektowania materiałowego oznacza to konieczność uwzględnienia kompatybilności tribologicznej pomiędzy nanocieczą a materiałami konstrukcyjnymi. Wybór właściwych materiałów do zastosowania w systemach



Rysunek 1.9: **Efekt ścierania kół zębatych pompy.** po lewej — nowe koła, w środku — wpływ nanocząstek  $\text{TiO}_2$  na koła, po prawej — wpływ nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na koła. Użyto na podstawie licencji nr 6265791045654 z ref. [156].

energetycznych jest istotny z uwagi na potrzebę uniknięcia niekorzystnych skutków nanocząstek na powierzchniach kontaktowych. Z tego powodu przed wprowadzeniem nowych materiałów do systemów energetycznych konieczne jest przeprowadzenie odpowiednich testów i badań, aby upewnić się, że nie wpłyną one negatywnie na wydajność i trwałość systemu.

### 1.7. Rola napięcia powierzchniowego w analizie systemów cieplnych

Jedną z najrzadziej badanych właściwości fizycznych nanocieczy na podstawie rysunku 1.4 jest napięcie powierzchniowe. Właściwość ta odgrywa ważną rolę w systemach wymiany ciepła, dlatego badanie napięcia powierzchniowego może być kluczowe dla potencjalnych zastosowań nanocieczy. Napięcie powierzchniowe płynów cieplnych ma duże znaczenie przy analizie działania systemów termicznych. Ta właściwość fizyczna wpływa na zwilżalność powierzchni i wzrost pęcherzyków gazu w cieczy. Z tego względu napięcie powierzchniowe jest, wraz z ciepłem utajonym parowania i różnicą gęstości pomiędzy fazami ciekłą i parową, najważniejszymi parametrami w opisie procesów wrzenia i kondensacji [157]. W wielowymiarowej analizie przepływów wrzącego strumienia ciepła, napięcie powierzchniowe wpływa na liczbę Bondy ( $Bo$ ), która to reprezentuje stosunek sił grawitacyjnych do sił napięcia powierzchniowego, i jest dana poniższym wzorem:

$$Bo = \frac{g \rho L^2}{\gamma}, \quad (1.16)$$

gdzie  $g$  to przyspieszenie ziemskie,  $\rho$  to gęstość,  $\gamma$  to napięcie powierzchniowe a  $L$  jest wymiarem charakterystycznym np. średnicą rury w której znajduje się ciecz. Jeśli war-

tość  $Bo$  jest wysoka, płyn roboczy intensywnie wrze [158]. W związku z tym oczekuje się, że zmniejszenie napięcia powierzchniowego zwiększy wydajność wymiany ciepła w przepływie wrzącym.

Napięcie powierzchniowe występuje jako parametr w większości proponowanych w literaturze korelacji dla wrzenia pęcherzykowego w objętości [159] danego wzorem:

$$q_s'' = \mu_l h_{fg} \left[ \frac{g(\rho_l - \rho_v)}{\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{c_{p,l} \cdot \Delta T_e}{C_{s,f} \cdot h_{fg} \cdot Pr_l^n} \right)^3, \quad (1.17)$$

gdzie  $c_{p,l}$  to ciepło właściwe cieczy,  $\Delta T_e$  to nadwyżka temperatury,  $Pr_l$  to liczba Prandla cieczy dana wzorem:  $Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda}$ ,  $h_{fg}$  to utajone ciepło parowania, współczynnik  $C_{f,s}$  i wykładnik  $n$  zależą od kombinacji ciała stałe-ciecz. Szczególnie w warunkach krytycznego strumienia ciepła [160, 161] który jest dany wzorem:

$$q_{max}'' = C h_{fg} \rho_v \left[ \frac{\gamma g (\rho_l - \rho_v)}{\rho_v^2} \right]^{\frac{1}{4}}, \quad (1.18)$$

gdzie  $C$  jest stałą zależną od geometrii powierzchni ogrzewanej. Zgodnie z tymi równaniami, strumień ciepła wrzenia pęcherzykowego może być zwiększony poprzez zmniejszenie wartości napięcia powierzchniowego [162]. W odniesieniu do zewnętrznego wrzenia wymuszonego, takiego jak w kotle płomieniówkowym, Lienhard i Eichhorn [163] opracowali wyrażenia dla przepływów o niskiej i wysokiej prędkości. Dla przepływów o niskiej prędkości ich wyrażenie dane jest wzorem:

$$\frac{q_{max}''}{\rho_v h_{fg} v} = \frac{1}{\pi} \left( 1 + \left( \frac{4}{We_D} \right)^{\frac{1}{3}} \right), \quad (1.19)$$

z kolei dla przepływów o dużej prędkości:

$$\frac{q_{max}''}{\rho_v h_{fg} v} = \frac{\left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{\frac{3}{4}}}{169\pi} + \frac{\left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{\frac{1}{2}}}{19, 2\pi We^{\frac{1}{3}}}, \quad (1.20)$$

gdzie  $v$  jest prędkością cieczy, a  $We$  jest liczbą Webera która określa stosunek sił bezwładności do sił napięcia powierzchniowego i wyraża się wzorem:

$$We = \frac{\rho v^2 L}{\gamma}. \quad (1.21)$$

W obu przypadkach zmniejszenie napięcia powierzchniowego prowadzi do wzrostu liczby Webera i zmniejszenia konwekcyjnego strumienia ciepła [162]. Fang et al. [164] oraz Ciloglu i Bolukbasi [165] dokonali przeglądu głównych wyników literaturowych dotyczących działania nanocieczy w warunkach wrzenia przepływowego w pierwszym

przypadku oraz wrzenia pęcherzykowego w drugim. Obie prace podkreślają znaczenie napięcia powierzchniowego dla zrozumienia wzorców przepływu i dynamiki pęcherzyków podczas wrzenia. Autorzy tacy jak Vafei i in. [166] zwrócili uwagę, że dodatek nanocząstek może odgrywać nawet podwójną rolę. Zawieszane cząstki modyfikują dynamikę pęcherzyków zmieniając właściwości takie jak kąt kontaktu, objętość pęcherzyków wylotowych i częstotliwość, podczas gdy nanocząstki osadzone na powierzchni grzewczej modyfikują zwilżalność powierzchni i zmniejszają opór cieplny parownika i skraplacza.

Rurki cieplne to urządzenia do przekazywania ciepła, stosowane obecnie w układach chłodzenia elektroniki. Te kapilarne struktury składają się z rury zamkniętej na obu końcach, które łączą zasady wysokiego przewodnictwa cieplnego i przejścia fazowego. Pozwalają dzięki temu skutecznie przetranszować energię cieplną między dwoma stałymi interfejsami, gdy występuje różnica temperatur [167]. Korelacje do przewidywania wymiany ciepła w rurkach cieplnych, takie jak zaproponowana przez Kima i Petersona [168], wymagają znajomości napięcia powierzchniowego. Liczba Webera jest tam wykorzystywana do wyjaśnienia przeciwprądowych oddziaływań pomiędzy powierzchnią swobodną filmu cieczy a przepływami pary wewnątrz pracującego ciepłowodów i stanowi wygodną miarę prawdopodobieństwa porywania cieczy [158]. Dwufazowe zamknięte termosyfony (ang. Two Phase Closed Thermosyphone, TPCT) są termodynamicznie zbliżone do ciepłowodów z grawitacyjnym przepływem ciecz-para. Maksymalny strumień ciepła wewnątrz parownika termosyfonu może być wyrażony w sposób bezwymiarowy poprzez liczbę Kutateladze [169], która jest zwykle skorelowana jako funkcja liczby Bondy [158, 170]. Sama liczba Kutateladze jest wyrażona wzorem:

$$Ku = \frac{q_{co}}{\left(\Delta h_{lv} \rho_v^{\frac{1}{2}} \left(\gamma g (\rho_l - \rho_v)^{\frac{1}{4}}\right)\right)}. \quad (1.22)$$

Podobnie jak w przypadku pozostałych rur cieplnych, główne obszary badawcze mające na celu zwiększenie wydajności TPCT koncentrują się na konieczności rozwoju knota w celu zminimalizowania porywania oraz optymalizacji konstrukcji płynu [158]. W tym sensie wiadomo, że redukcja napięcia powierzchniowego może poprawić wydajność TPCT [171]. Liu i Li [172] oraz Gupta i in. [173] dokonali przeglądu i podsumowania wcześniejszych badań nad rurkami cieplnymi wykorzystującymi nanocieczę jako płyny robocze. Badania nad nanocieczami wykazują zmniejszenie oporu cieplnego rurek cieplnych i termosyfonów z dodatkiem nanocząstek w porównaniu do czystego płynu tradycyjnego. Autorzy prac naukowych przypisują zwiększenie wydajności cieplnej i zakresu pracy modyfikacjom przewodności cieplnej, ale także napięcia powierzchniowego, gęstości cieczy i utajonego ciepła parowania.

W ostatnich latach mikroprzepływy i miniprzepływy wzbudzają coraz większe zainteresowanie w dziedzinie wymiany ciepła ze względu na obecny trend do minia-

turyzacji komponentów w szerokim zakresie zastosowań przemysłowych [174]. Zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez Cheng i in. [175] dla kanałów dwufazowych, liczba Bonda musi być poniżej wartości 0,05, aby układ przepływowy mógł być uznany za mikrokanał. Te niskie wartości  $Bo$  wskazują, że efekty grawitacyjne mogą być ignorowane w mikroprzepływie [176].

Pomimo tego, że liczba Reynoldsa ( $Re$ ) dana wzorem:

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu}, \quad (1.23)$$

gdzie  $\rho$  to gęstość płynu,  $v$  to prędkość przepływu,  $L$  to wymiar charakterystyczny a  $\mu$  to lepkość dynamiczna, jest jedną z najważniejszych bezwymiarowych liczb w dynamice płynów, nie oczekuje się, że będzie odgrywać istotną rolę w mikroprzepływie. Podobnie, jak liczba Webera nie jest praktyczna do opisu zachowania przepływu w mikrokanałach, ponieważ  $We < 1$ , gdy geometria przepływu jest zmniejszona do zakresu mikronów. Liczba kapilarna,  $Ca$ , [177] jest stosunkiem powstających w płynącej cieczy naprężeń ścinających związanych z jej lepkością do sił kapilarnych powiązanych z napięciem powierzchniowym na granicy fazy ciekłej i gazowej, która dana jest wzorem:

$$Ca = \frac{\mu v}{\gamma}. \quad (1.24)$$

Niskie wartości  $Ca$  wskazują na przewagę napięcia międzyfazowego, podczas gdy odwrotnie dzieje się w przypadku wysokich liczb  $Ca$ . Niemechaniczne metody pompowania, takie jak termokapilary i elektrokapilary są przykładami przepływów napędzanych napięciem powierzchniowym w mikrokanałach [178]. Inna bezwymiarowa liczba, która reprezentuje stosunek pędu parowania do sił napięcia powierzchniowego na granicy faz cieczi-para, została opracowana przez Kandlikara [179] w celu modelowania ruchu na granicy faz, np. w krytycznym strumieniu ciepła w mikroskali. Liczba ta znana jako druga liczba Kandlikara,  $K_2$ , przedstawia się za pomocą równania:

$$K_2 = \left( \frac{q''}{h_{fg}} \right)^2 \frac{D}{\rho_v \gamma}, \quad (1.25)$$

gdzie  $q''$  to strumień ciepła,  $\rho_v$  to gęstość fazy parowej a  $D$  to średnica charakterystyczna. Napięcie powierzchniowe cieczy istotne jest również w analizie przepływów cieczy i cienkich warstw, osadzania kropeł, jak również technologii chłodzenia natrikowego [180]. W tabeli 1.6 zebrano informacje na temat wpływu napięcia powierzchniowego na procesy wymiany ciepła i masy.

Tabela 1.6: Zestawienie wpływu wartości napięcia powierzchniowego na zastosowania nanocięczy. Opracowane na podstawie ref. [181].

Zastosowania wymiany ciepła i masy	Parametr związany z napięciem powierzchniowym	Równania	Wpływ napięcia powierzchniowego
Wymiana ciepła wrzenia	Współczynnik przenikania ciepła ( $h$ ) i liczba Bonda ( $Bo$ ) [182]	$Nu = \frac{hL}{k} = f \left[ \frac{g(\rho_l - \rho_v)L^3}{\mu^2} ; Pr = \frac{\mu c_p}{k} ; Ja = \frac{\Delta T c_p}{h_{fg}} ; Bo = \frac{g(\rho_l - \rho_v)L^2}{\gamma} \right]$	Jeżeli $\gamma \downarrow$ $Bo \uparrow$ oraz $h \uparrow$
Wrzenie w objętości nukleatów, Krytyczny strumień ciepła	Krytyczny strumień ciepła dla wrzenia nukleatowego ( $q''$ ) [160, 161]	$q'' = \mu_l h_{fg} \left( \frac{g(\rho_l - \rho_v)}{\gamma} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{c_{p,l} \Delta T}{C_{s,f} h_{fg} Pr_l^n} \right)^3$	Jeżeli $\gamma \downarrow$ $q'' \uparrow$
Wrzenie przepływowe w mikrokanalach	Druga liczba Kandlikara ( $K_2$ ) i liczba kapilarna ( $Ca$ ) [177]	$K_2 = \left( \frac{q''}{h_{fg}} \right)^2 \frac{D}{\rho_v \gamma}$ $Ca = \frac{\mu v}{\gamma}$	Jeżeli $\gamma \downarrow$ $K_2, Ca \uparrow$
Rurki ciepłone	Liczba Webera ( $We$ ) [168]	$We = (\rho_v v^2 D) \gamma^{-1}, \quad We_{krit.} = \frac{\rho_v \nu^2 z}{2\pi \gamma}$	Jeżeli $\gamma \downarrow$ $We \uparrow$
Termosyfony	Maksymalny strumień ciepła ( $q_{co}$ ) i liczba Kutateladze ( $Ku$ ) [169]	$Ku = q_{co} \left( \Delta h_{lv} \rho_v^{0.5} (\gamma g (\rho_l - \rho_v)^{0.25}) \right)^{-1}$	Jeżeli $\gamma \downarrow$ $Ku \uparrow, q_{co} \downarrow$

## 1.8. Techniki pomiarowe napięcia powierzchniowego

Istnieje wiele technik pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy, które można podzielić na pięć grup [183, 184], tj. grupa bazująca na pomiarze ciśnienia kapilarnego, grupa równowagi między siłami kapilarnymi a grawitacyjnymi, grupa metod opartych na ustalaniu objętości kropli oraz techniki wykorzystujące zniekształcenie kropli przez siły odśrodkowe, grupa technik wykorzystująca wagi analityczne do bezpośredniego pomiaru.

Pierwsza grupa związana jest z pomiarem ciśnienia kapilarnego, na którą składa się metoda maksymalnego ciśnienia pęcherzykowego (rys. 1.10a). Metoda ta opiera się na pomiarze maksymalnego ciśnienia, umożliwiającego wypchnięcie pęcherzyka gazu z kapilary do cieczy. Technika maksymalnego ciśnienia pęcherzykowego jest przydatna do badania dynamicznych napięć międzyfazowych oraz umożliwia pomiary napięcia powierzchniowego dla stopionych metali [99].

Inny sposób wyznaczania napięcia powierzchniowego opiera się na obserwacji stanu w którym dochodzi do równowagi pomiędzy siłami kapilarnymi i grawitacyjnymi. W tej grupie stosuje się takie metody jak wzrost kapilarny i objętość kropli. Metody oparte na analizie efektów kapilarnych są jednymi z najstarszych metod stosowanych do pomiaru napięcia powierzchniowego. Technika podciągania kapilarnego (rys. 1.10b) polega zasadniczo na pomiarze wysokości słupa cieczy w okrągłej rurce szklanej o znanym promieniu wewnętrznym [99, 185].

W metodzie objętości kropli, mierzona jest masa lub objętość kropli spadającej z kapilary. Biorąc pod uwagę małą objętość kropli, możliwe jest zebranie wielu kropli w celu dokładnego pomiaru masy lub objętości. Za pomocą obecnie używanego sprzętu, liczba kropeł uwalnianych z kapilary i objętość cieczy mogą być bardzo dokładnie mierzone, w rezultacie nie jest trudno obliczyć masę lub objętość pojedynczej kropli [186]. Należy zwrócić uwagę na wrażliwość tej metody na wibracje pochodzące z otoczenia, które mogą prowadzić do zbyt wczesnego oderwania się kropli, co w efekcie skutkuje błędnym pomiarem. Kolejna grupa wykorzystuje analizę kropeł zniekształconych grawitacyjnie. Metody z tej grupy biorą pod uwagę fakt, że napięcie międzyfazowe ma tendencję do „ściskania” cieczy. W polu grawitacyjnym równowaga pomiędzy siłami kapilarnymi i grawitacyjnymi określa kształt powierzchni cieczy. Metody należące do tej grupy to wisząca kropla (rys. 1.10c) i kropla leżąca (rys. 1.10d). Kropla wisząca jest stosunkowo prostym sposobem pomiaru napięcia powierzchniowego. Polega na pomiarze średnicy tworzącej się kropli na końcu tępo zakończonej igły [187, 188]. Ta technika pomiarowa wymaga jednak czystości urządzenia pomiarowego w celu uzyskania powtarzalnych wyników. Metoda kropli leżącej opiera się na analizie profilu kropli spoczywającej na stałym podłożu, a ta wymaga zlokalizowania jej równika, a następnie pomiaru wysokości od szczytu kropli do jej równika, jednak z praktycznego punktu

widzenia często trudno jest dokładnie zlokalizować równik kropli. Ponadto, niektóre ze środków powierzchniowo czynnych mogą znacząco zmienić właściwości zwilżające poprzez zmianę kształtu kropli [183]. Wynika to z faktu, że niektóre surfaktanty wpływają na napięcie powierzchniowe badanych cieczy [189–191].

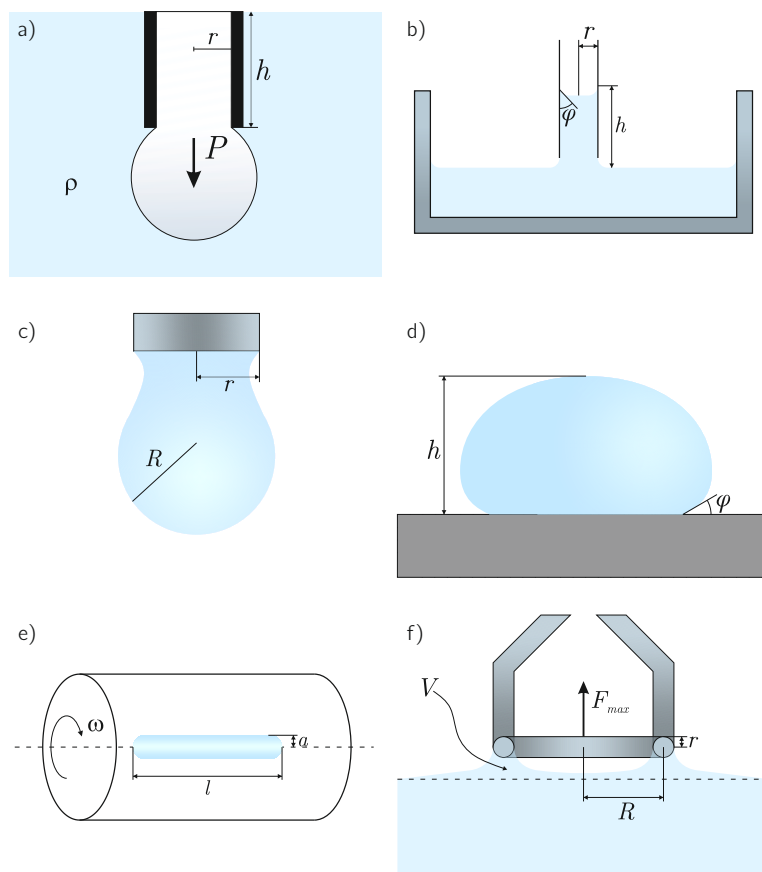
Do następnej grupy opartej na wzmocnionym odkształceniu kropli należy technika kropli wirującej (rys. 1.10e). W tej metodzie mała kropla niemieszającej się cieczy lub gazu zawieszona w cieczy jest obracana wokół osi poziomej [192]. Gdy siła odśrodkowa wzrasta do odpowiednio dużej wartości, kropla zmienia kształt na cylindryczny [193]. Kropla przestaje się wydłużać, gdy siły odśrodkowe zostaną zrównoważone przez siły napięcia powierzchniowego.

Ostatnia grupa związana jest z pomiarem napięcia powierzchniowego za pomocą wagi analitycznej [183]. Dwie główne techniki przypisane do tej grupy to metoda płytki Wilhelmy’ego oraz pierścienia du Noüy’a (rys. 1.10f). W przypadku bezpośredniego pomiaru napięcia powierzchniowego za pomocą wagi analitycznej, sonda o prostym kształcie, taka jak płytka lub pierścień, styka się z cieczą. W momencie gdy pierścień lub płytka zostaną zwilżone przez ciecz, ta w wyniku działania sił kapilarnych przylega do jej powierzchni zwiększając powierzchnię międzyfazową. W wyniku tego powstaje siła ciągnąca sondę w kierunku płaszczyzny międzyfazowej. Siła ta jest bezpośrednio związana z napięciem powierzchniowym i może być mierzona za pomocą wagi analitycznej [194, 195].

Wszystkie opisane powyżej metody mają swoje wady i zalety. Dla przykładu, metoda płytki Wilhelmy’ego i pierścienia du Noüy’a ma stosunkowo dobrą dokładność  $0,1 \text{ mN m}^{-1}$ , ale ich przydatność dla roztworów surfaktantów jest ograniczona. Z drugiej strony, równie popularna metoda wiszącej kropli ma bardzo dobrą przydatność w roztworach surfaktantów, ale ta metoda nie jest zalecana dla płynów o wysokiej lepkości [183]. Podsumowując, każda z opisanych metod ma swoje mocne i słabe strony, które należy uwzględnić przy wyborze odpowiedniej techniki pomiarowej. Ważne jest dostosowanie metody do charakterystyki badanego płynu i celu pomiaru, aby uzyskać jak najdokładniejsze i najwiarygodniejsze wyniki.

## **1.9. Stan wiedzy na temat modeli napięcia powierzchniowego nanocieczy**

Istnieje wiele teoretycznych jak i empirycznych modeli napięcia powierzchniowego. W literaturze można znaleźć kilka istotnych, które mogą być zastosowane do nanocieczy [197]. Niektóre z poniższych modeli polegają na obliczeniu nadmiarowego napięcia powierzchniowego  $\gamma^E$ , które jest określone przez napięcie powierzchniowe mieszaniny  $\gamma_m$  oraz napięcie powierzchniowe  $i$ -tego składnika  $\gamma_i^*$  o ułamku molowym  $x_i$ ,



Rysunek 1.10: Schematy głównych technik pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy i nanocieczy: a) maksymalne ciśnienie pęcherzykowe, b) wzrost kapilarny, c) wisząca kropla, d) kropla leżąca, e) wirująca kropla, f) pierścień Du Noüy'a. Przygotowane na podstawie [181,196].

wartość tę można wyznaczyć za pomocą równania:

$$\gamma^E = \gamma_m - \sum x_i \gamma_i^* \quad (1.26)$$

Jednym z powszechnie stosowanych równań wykorzystywanych do wyznaczania napięcia powierzchniowego jest równanie zaproponowane przez Redlicha i Kistera [198],

$$\gamma^E = x_i x_j \sum_{k=0}^n \alpha_k z_{ij}^k \quad (1.27)$$

gdzie  $x_i$  jest ułamkiem molowym  $i$ -tego składnika w mieszaninie, podobnie  $x_j$ ,  $z_{ij} = x_i - x_j$ ,  $\alpha_k$  jest parametrem regulowanym, a  $n$  jest liczbą parametrów. Inne równanie zaproponowane przez Marsh'a [199] pozwala również na wyznaczenie nadmiarowego napięcia powierzchniowego i jest dane wzorem:

$$\gamma^E = x_i x_j \frac{\sum_{k=0}^n \beta_{1k} z_{ij}^k}{1 + \sum_{l=0}^m \beta_{2l} z_{ij}^l} \quad (1.28)$$

gdzie  $z_{ij} = x_i - x_j$ ,  $\beta_{1k}$  i  $\beta_{2l}$  są parametrami regulowanymi. Chunxi i in. [200] opierając się na termodynamicznej definicji napięcia powierzchniowego i wyrażeniu swobodnej

energii Gibbsa, zaproponowali następujące równanie:

$$\gamma^E = -RT \sum_{i=1}^n \left[ \frac{x_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij}} \sum_j x_j \left( \frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial F} \right) \right], \quad (1.29)$$

gdzie

$$\Lambda_{ij} = \exp \left( -\frac{U_{ij} - U_{ii}}{RT} \right), \quad (1.30)$$

i  $U_{ij} - U_{ii}$  są parametrami regulowanymi, które wskazują na różnicę energii oddziaływania między cząsteczkami,

$$\left( \frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial F} \right)_{T,P,X} = -\frac{\Lambda_{ij}}{RT} \left[ \frac{\partial (U_{ij} - U_{ii})}{\partial F} \right]_{T,P,X}, \quad (1.31)$$

która jest zmianą energii wraz ze wzrostem pola powierzchni. Jednakże dla układów binarnych, przy założeniu, że  $U_{ij} = (U_{ii} - U_{jj})/2$ , równanie (1.29) sprowadza się do postaci:

$$\gamma^E = -RT \frac{x_1 x_2}{x_1 \Lambda_{12} + x_2} \left( 1 - \frac{1}{\Lambda_{12}} \right). \quad (1.32)$$

Sonawane i Kunar [201] wprowadzili kolejny model, który przedstawia równanie:

$$\frac{\gamma^E}{RT} = x_i x_j \left( \frac{1}{M_i^*} - \frac{1}{M_j^*} \right) (\delta_p + \delta_m x_j), \quad (1.33)$$

gdzie  $\delta_m$ ,  $\delta_p$  są parametrami regulowanymi,  $M_i^*$  i  $M_j^*$  są molowymi powierzchniami czystych składników  $i$  i  $j$ . Powyższe równanie zostało wyprowadzone z równania Bultera [202]:

$$\gamma = \gamma_i^* + \frac{RT}{M_i^*} \ln \left( \frac{x_{i,s}}{x_i} \right), \quad (1.34)$$

gdzie  $x_{i,s}$  jest ułamkiem molowym  $i$ -tego składnika w fazie powierzchniowej, a  $x_i$  jest ułamkiem molowym  $i$ -tego składnika w fazie masowej.

Według Sprowa i Prausnitsza [203] faza masowa i powierzchniowa są w równowadze. Ponadto zakładają oni również, że cząstkowa powierzchnia molowa składnika  $i$ ,  $M_i$ , jest taka sama jak powierzchnia molowa odpowiadającego mu czystego składnika,  $M_i^*$ . Ich model jest dany wzorem:

$$\gamma = \gamma_i^* + \frac{RT}{M_i^*} \ln \left( \frac{\eta_{i,s} x_{i,s}}{\eta_i x_i} \right), \quad (1.35)$$

gdzie  $\eta_{i,s}$  to współczynnik aktywności  $i$ -tego składnika w fazie powierzchniowej, a  $\eta_i$  to współczynnik aktywności  $i$ -tego składnika w fazie masowej,  $x_{i,s}$  i  $x_i$  są związane z ułamkami molowymi składnika  $i$  odpowiednio w fazie powierzchniowej i masowej.

Santos i in. [204] zaproponowali równanie (1.36) do korelacji nadmiaru napięcia powierzchniowego mieszanin binarnych.

$$\frac{\gamma^E}{x_i x_j} = \tau_1 + \tau_2 (1 - z_{ij})^{\tau_3}, \quad (1.36)$$

gdzie  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  i  $\tau_3$  są parametrami regulowanymi.

W literaturze można również odnaleźć empirycznie wyznaczone modele napięcia powierzchniowego oparte na danych doświadczalnych. Jednym z takich modeli jest zaproponowany przez Vargaftik i in. [205], który może być stosowany dla wody w zakresie temperatur 273,16–647,15 K.

$$\gamma = 235,8 \left( \frac{647,15 - T}{647,15} \right) 1,256 \left[ 1 - 0,625 \left( \frac{647,15 - T}{647,15} \right) \right]. \quad (1.37)$$

Wykorzystując dane eksperymentalne, w których zaobserwowano liniowy spadek napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  w zakresie temperatur 292–352 K, Zhu i in. [206] zaproponowali równanie:

$$\gamma = A_z + B_z T, \quad (1.38)$$

gdzie  $A_z$  i  $B_z$  są stałymi.

Dane eksperymentalne napięcia międzyfazowego pomiędzy nanocieczą  $\text{TiO}_2\text{-EG}$  (0,1 % obj.) a olejem dla zakresu temperatur 298,15–328,15 K, zostały uzyskane przez Murshed'a i in. [207]. Wykorzystano je do porównania z modelem opracowanym przez Girifalco i Good'a [208], co pozwoliło im na określenie międzyfazowego napięcia powierzchniowego:

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\phi\sqrt{\gamma_a\gamma_b}, \quad (1.39)$$

gdzie  $\gamma_a$  and  $\gamma_b$  są napięciami powierzchniowymi obu faz odpowiednio  $a$  i  $b$ ,  $\phi$  jest stałą równą stosunkowi adhezji i kohezji dwóch faz. Jeszcze inny model został zaproponowany przez Chinnam i in. [162] po opracowaniu wyników dla nanocieczy  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ , w których jako ciecz bazową zastosowano glikol polietylenowy/woda w proporcjach 60:40. Zaproponowali oni szerszą korelację opartą na wszystkich danych doświadczalnych i dodatkowej kombinacji udziału objętościowego nanocząstek, temperatury i średniego rozmiaru cząstek. Przedstawione przez nich równanie jest słuszne dla zakresu temperatur 303,15–343,15 K, średnicy nanocząstek,  $d_p$ , w zakresie od 15 do 50 nm oraz koncentracji nanocząstek od 0,005 do 0,06 % obj. i wyraża się następująco:

$$\frac{\gamma_{nf}}{\gamma_{bf}} = c_1\varphi_v + c_2\left(\frac{T_0}{T}\right) + c_3\left(\frac{d_p}{d_{bf}}\right) + c_4, \quad (1.40)$$

gdzie  $\varphi_v$  jest koncentracją objętościową, indeksy  $nf$  i  $bf$  oznaczają odpowiednio nanociecz i płyn bazowy,  $c_1, c_2, c_3$  i  $c_4$ , są stałymi regulowanymi,  $d_{bf}$  jest średnicą molekularną płynu bazowego, a  $T_0$  jest temperaturą otoczenia.

Korelacja empiryczna dla wodnych nanociecz z nanocząstkami grafenu, uwzględniająca wpływ zarówno temperatury (283,15–363,15 K) jak i koncentracji nanocząstek (0,05–0,15 % obj.) na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych, została zaproponowana przez Ahammeda i in. [209]:

$$\frac{\gamma_{nf}}{\gamma_{bf}} = 0,493\left(\frac{T_\infty}{T_{nf}}\right) - 0,163\left(\frac{1}{\varphi_v}\right) - 0,0884, \quad (1.41)$$

gdzie  $T_\infty$  to temperatura otoczenia, a  $T_{nf}$  to temperatura nanocieczy.

Dotychczasowe modele dostępne w literaturze lepiej lub gorzej opisują napięcie powierzchniowe nanocieczy, żaden z nich nie oferuje spójnego, całościowego wyjaśnienia tego zjawiska.

Podsumowując analiza literatury dotyczącej modeli napięcia powierzchniowego nanocieczy ujawnia luki w obecnym stanie wiedzy. Istniejące modele nie potrafią w pełni opisać zjawisk obserwowanych w praktyce, szczególnie w kontekście nanocieczy. Brak modelu, który uwzględniłby specyficzne właściwości nanocząstek oraz ich interakcje z cieczą bazową, podkreśla potrzebę dalszych badań.

## **2. Zakres i cel pracy**

### **2.1. Zakres zaplanowanych badań**

W ramach zakresu badań przeprowadzonych na potrzeby realizacji prezentowanej rozprawy przeprowadzono eksperymenty dotyczące napięcia powierzchniowego nanocieczy. Badania miały na celu określenie, jak zmiana udziału masowego nanocząstek wpływa na wartość napięcia powierzchniowego nanocieczy. W tym celu opracowano i skonstruowano własny tensjometr laboratoryjny, umożliwiającą powtarzalne pomiary napięcia powierzchniowego. Oprócz badań doświadczalnych, zaplanowane prace obejmowały także opracowanie modelu matematycznego napięcia powierzchniowego nanocieczy. Model ten będzie opierał się na danych uzyskanych podczas eksperymentów, a jego celem będzie określenie zachowania się napięcia powierzchniowego nanocieczy na podstawie udziału masowego nanocząstek. Dzięki temu modelowi, możliwe będzie nie tylko głębsze zrozumienie badanego zjawiska, ale również poznanie właściwości nanocieczy. Ma to istotne znaczenie dla ich potencjalnych zastosowań w przemyśle i technologii.

### **2.2. Założone cele naukowe**

W niniejszej pracy wyodrębniono trzy zasadnicze cele badawcze:

- budowę tensjometru laboratoryjnego,
- uzupełnienie literatury o dane eksperymentalne dla nanocieczy wcześniej nie badanych,
- opis mechanizmu wpływu udziału masowego nanocząstek w nanocieczy na wartość napięcia powierzchniowego.

W dalszych podsekcjach pokrótce opisano każdy z tych celów naukowych.

#### **2.2.1. Budowa tensjometru laboratoryjnego**

W ramach tej rozprawy doktorskiej został zaprojektowany i skonstruowany tensjometr laboratoryjny, wykorzystywany w badaniach napięcia powierzchniowego nanocieczy. Został stworzony z myślą o pełnej kontroli nad procesem pomiarowym oraz precyzyjnym i powtarzalnym pomiarze wartości napięcia powierzchniowego. Ma to istotne znaczenie dla analizy właściwości fizykochemicznych nanocieczy oraz rozwinięcia tej dziedziny badań. Daje to badaczom możliwość przeprowadzenia eksperymentów z pełną

kontrolą nad parametrami pomiaru oraz dostosowania urządzenia do specyficznych potrzeb badawczych. Wytworzenie takiego tensjometru ma kilka istotnych konsekwencji dla stanu przyszłej literatury i rozwoju badań napięcia powierzchniowego nanocieczy. Po pierwsze, umożliwia to uzyskanie bardziej precyzyjnych danych, co wpływa na wiarygodność i porównywalność badań prowadzonych przez różne zespoły badawcze. Po drugie, daje badaczom większą niezależność i elastyczność w eksperymentowaniu, umożliwiając realizację bardziej zaawansowanych i wyspecjalizowanych pomiarów.

### **2.2.2. Uzupełnienie literatury**

Niniejsza praca ma również na celu uzupełnienie literatury naukowej dotyczącej napięcia powierzchniowego nanocieczy opartych o glikol etylenowy oraz tlenki metali w postaci nanocząstek o dane dotychczas niedostępne. Poprzez zgromadzenie i analizę tych danych, praca przyczyni się do lepszego zrozumienia właściwości nanocieczy i wypełni luki w tym zakresie. Uzyskane wyniki umożliwią porównanie zachowania nanocieczy w różnych warunkach.

### **2.2.3. Wyjaśnienie mechanizmu i model empiryczny**

Jednym z celów tej rozprawy jest opracowanie modelu opisującego zmiany napięcia powierzchniowego wraz ze zmianą udziału masowego nanocząstek w cieczy bazowej. Wyjaśnienie tych zależności ma znaczenie dla dalszego rozwoju badań w tej dziedzinie oraz dla potencjalnych zastosowań nanocieczy w wielu obszarach nauki i technologii. Przygotowany model stanowi podstawę do przeprowadzenia analizy wpływu różnych czynników na wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy, co umożliwi zrozumienie i kontrolę nad tymi substancjami, a także da możliwość projektowania i wytwarzania nanocieczy o pożądanym właściwościach.

### 3. Materiały i metodologia

Rozdział ten koncentruje się na opisie materiałów wykorzystanych w niniejszej pracy oraz na przedstawieniu metodologii badań. Zawiera on informacje na temat procesu przygotowania próbek nanocieczy, wraz z opisem metod pomiarowych, które zostały zastosowane do określenia ich gęstości oraz napięcia powierzchniowego. Dyskusja na temat niepewności pomiarowych ma na celu zapewnienie przejrzystości i wiarygodności zaprezentowanych wyników.

#### 3.1. Materiały

W ramach przedstawionej sekcji, omawiane są materiały wybrane do badań nad nanocieczami. Wybór ten nie był przypadkowy, lecz opierał się na zestawieniu wymagań naukowych i aplikacyjnych. Nanocząstki takie jak tlenki metali, w tym tlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), tlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$ ), tlenek cyrkonu ( $\text{ZrO}_2$ ), tlenek indu ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), tlenek magnezu ( $\text{MgO}$ ), tlenek cynku ( $\text{ZnO}$ ) oraz wielościennie nanorurki węglowe (ang. Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT), płatki grafenowe (ang. Graphene Flakes, GF), Azotek Boru (ang. Boron Nitride, BN) i węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) zostały użyte do wytworzenia nanocieczy ze względu na ich unikatowe właściwości fizyczne i chemiczne. Powyższe materiały zostały wybrane do rozprawy doktorskiej na podstawie kilku kryteriów, które wpływają na potencjał badawczy oraz praktyczne znaczenie przeprowadzonych eksperymentów. Pierwszym z nich jest dostępność komercyjna wybranych materiałów. To kryterium jest fundamentalne, gdyż gwarantuje możliwość powtórzenia eksperymentów przez inne zespoły badawcze, co jest kluczowym elementem w procesie weryfikacji wyników naukowych. Drugim argumentem jest brak danych eksperymentalnych dotyczących napięcia powierzchniowego nanocieczy otrzymanych z połączenia wybranych nanocząstek i glikolu etylenowego w dostępnej literaturze. Ta luka w wiedzy stwarza wyjątkową okazję przyczynienia się do rozwoju nauki poprzez dostarczenie nowych informacji, które mogą rozszerzyć obecne rozumienie procesów rządzących napięciem powierzchniowym nanocieczy.

Eksploracja tego obszaru nie tylko wypełnia istniejące braki, ale także otwiera nowe ścieżki dla dalszych badań, potencjalnie prowadząc do nowych odkryć w dziedzinie nanotechnologii. Uwzględniono literaturę naukową, wskazującą na istotne role tych materiałów w poprawie charakterystyk fizycznych nanocieczy, co podkreśla ich znaczenie dla osiągnięcia celów niniejszej pracy. Ostatnim, ale równie istotnym czynnikiem wpływającym na wybór nanocząstek są ich właściwości. Każdy z tych materiałów charakteryzuje się odmiennymi parametrami, takimi jak przewodność cieplna, właściwości elektryczne czy odporność mechaniczna, co pozwala na zastosowanie nanocieczy

w różnorodnych dziedzinach techniki i nauki.

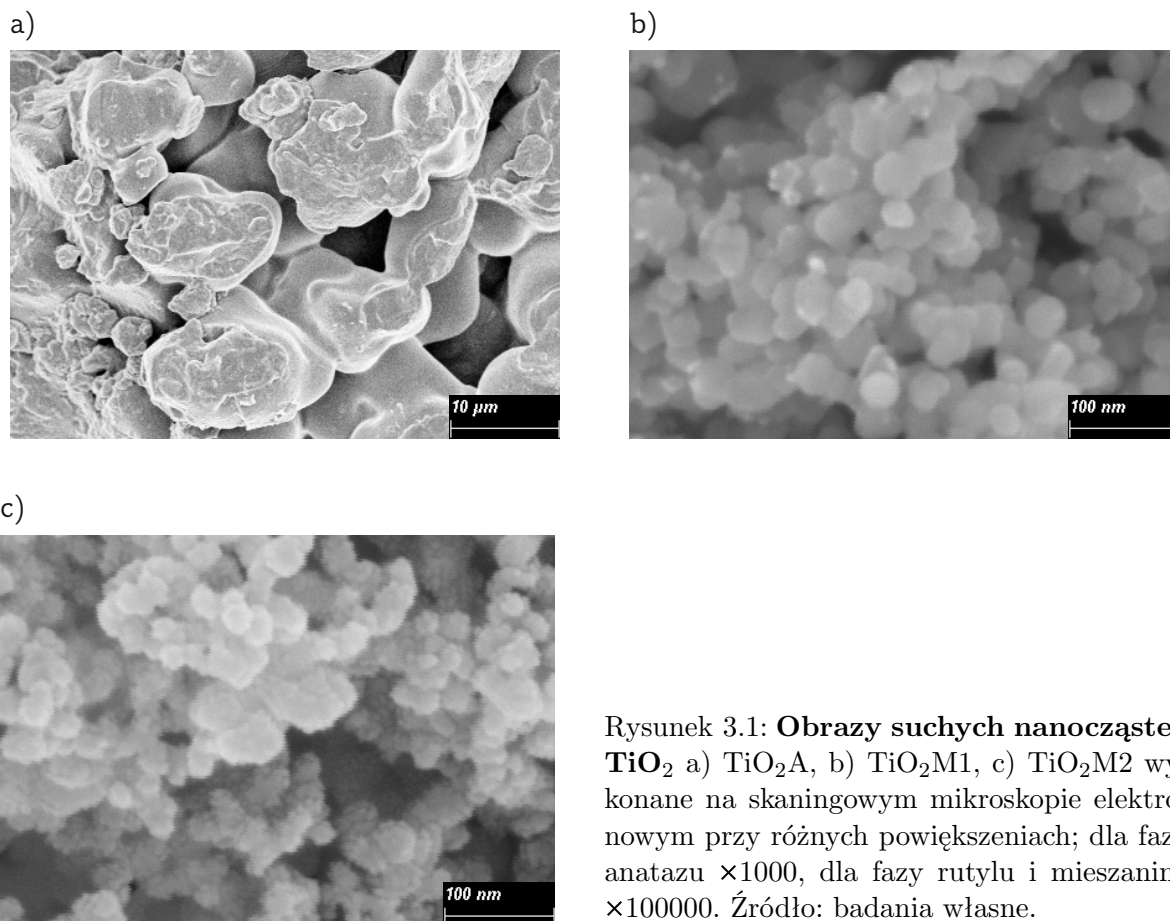
W rezultacie, dobór ten jest uzasadniony nie tylko wymogami badawczymi, ale także potencjałem aplikacyjnym nanocieczy, otwierającym nowe możliwości w rozwoju technologii nanomateriałów. Te kryteria wyboru zwiększają jej potencjalne znaczenie dla przemysłu i dalszego rozwoju technologicznego.

### 3.1.1. Dwutlenek tytanu — $\text{TiO}_2$

Dwutlenek tytanu jest związkami krystalicznym szeroko stosowanym w wielu branżach przemysłowych. Ten materiał, koloru białego, wykazuje wysoki współczynnik załamania światła [210], biokompatybilność [211], nietoksyczność [212], odporność na korozję [213], stabilność termiczną, niskie uwalnianie jonów i właściwości niemagnetyczne [214]. Wśród zastosowań  $\text{TiO}_2$  wymienia się: pigment i środek kryjący, kosmetyki, fotokatalizatory do wytwarzania wodoru, fotoelektrody, czujniki, środki antybakteryjne [215]. W swojej naturalnej formie, dwutlenek tytanu występuje w trzech odmianach polimorficznych: rutyl, anataz, które charakteryzują się strukturą tetragonalną, a także brukit, posiadający strukturę rombowa. Anataz i brukit ulegają transformacji w rutyl, formę uznawaną za najbardziej stabilną, kiedy ich temperatura przekroczy zakres 1073,15–1173,15 K. Dwutlenek tytanu w postaci białego proszku charakteryzuje się temperaturą topnienia wynoszącą około 2103,15 K oraz temperaturą wrzenia, która osiąga wartość około 2773,15 K.

W badaniach wykorzystano nanocząstki dwutlenku tytanu w formach krystalicznych rutyli i anatazu oraz ich mieszaniny. Nanocząstki  $\text{TiO}_2$  użyto do wytworzenia nanocieczy zostały wyprodukowane przez firmę PlasmaChem GmbH (Berlin, Niemcy). Zgodnie z opisem producenta zawartym w karcie charakterystyki materiału nanocząstki dwutlenku tytanu mogą występować w fazie anatazu (oznaczonej jako  $\text{TiO}_2\text{A}$ ) (numer CAS 1317-70-0), fazie rutyli (oznaczonej jako  $\text{TiO}_2\text{M1}$ ) (numer CAS 1317-80-2) oraz mieszaninie obu faz anatazu i rutyli (oznaczonej jako  $\text{TiO}_2\text{M2}$ ) (numer CAS 13463-67-7). Aby ustalić prawidłowość występowania poszczególnych faz przeprowadzono pomiar metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), do ustalenia analizy składu chemicznego oraz określenia powierzchni właściwej wykorzystano kolejno, spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (EDS) oraz charakterystykę Brunauera, Emmetta i Tellera (BET). Charakterystyki te zostały zebrane przez Fal i in. w ramach realizacji badań dotyczących przewodnictwa elektrycznego w ref. [216]. Średnie rozmiary nanocząstek deklarowane przez ich producenta wynoszą 4–8 nm, 2 nm i 21 nm odpowiednio dla fazy anatazowej, rutyłowej i ich mieszaniny, natomiast powierzchnia właściwa wynosi  $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dla fazy anatazowej i  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dla mieszaniny. Dla fazy rutyłowej producent nie podaje danych na temat powierzchni właściwej. Jednak z wyników zamieszczonych w pracy Fal i in. [216] wynika, że powierzchnia właściwa nanocząstek

TiO<sub>2</sub> została określona na  $3,51 \pm 0,08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $38,3 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i  $51,9 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  odpowiednio dla TiO<sub>2</sub>A, TiO<sub>2</sub>M1 i TiO<sub>2</sub>M2. Zdjęcia suchych nanocząstek dwutlenku tytanu wykonane z wykorzystaniem Skaningowym Mikroskopie Elektronowym (SEM) przedstawione są na rys. 3.1.



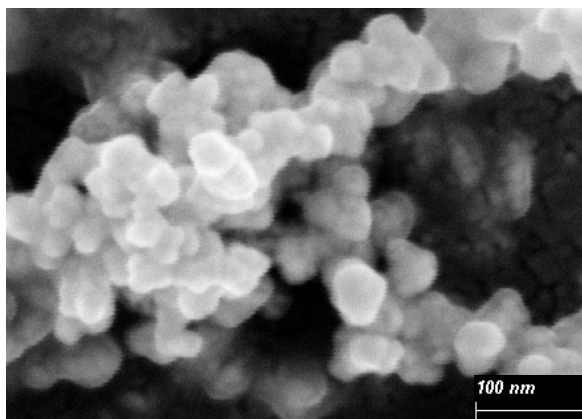
Rysunek 3.1: **Obrazy suchych nanocząstek TiO<sub>2</sub>** a) TiO<sub>2</sub>A, b) TiO<sub>2</sub>M1, c) TiO<sub>2</sub>M2 wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym przy różnych powiększeniach; dla fazy anatazu  $\times 1000$ , dla fazy rutylu i mieszaniny  $\times 100000$ . Źródło: badania własne.

### 3.1.2. Dwutlenek krzemu — SiO<sub>2</sub>

Dwutlenek krzemu, znany również jako krzemionka, to naturalnie występujący związek, który składa się z atomów krzemu i tlenu. Materiał ten w postaci nanocząstek, wykazuje unikalne właściwości fizyczne i chemiczne, które czynią go użytecznym w szerokim zakresie zastosowań. Charakteryzuje się temperaturą topnienia i wrzenia, które wynoszą odpowiednio 1996,15 K i 2503,15 K. Ze względu na te właściwości, nanocząstki krzemionki są wykorzystywane w wielu dziedzinach, w tym w medycynie [217], elektronice i materiałoznawstwie [218]. Nanocząstki dwutlenku krzemu są stosowane jako dodatek do tworzyw sztucznych [219], gumy [220], ceramiki, porcelany, szkła [221], klejów, włókien i wielu innych produktów [222]. Dodawany jest do betonu i kompozytów budowlanych jako wypełniacz wzmacniający [223].

Komercyjnie dostępne nanocząstki dwutlenku krzemu (numer CAS 112945-52-5), użyte w badaniach zostały wyprodukowane przez firmę PlasmaChem GmbH (Berlin,

Niemcy). Według producenta czystość nanocząstek jest większa od 99,8 %. Deklarowany przez niego rozmiar nanocząstek mieści się w zakresie 7–14 nm, a powierzchnia właściwa przekracza  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Przewodność cieplna  $\text{SiO}_2$  wynosi  $1,38 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , przewodność elektryczna  $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ , a gęstości  $2220 \text{ kg m}^{-3}$  [224]. Według dostępnej literatury, ciepło właściwe dwutlenku krzemu wynosi  $745 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  w temperaturze 300 K [225]. Zakupione nanocząstki występują w postaci suchego proszku, z tendencją do łączenia się w większe aglomeraty co potwierdzają zdjęcia SEM (rys. 3.2). Zdjęcie pozwala zauważyć, że nanocząstki dwutlenku krzemu mają niemal sferyczny kształt oraz skłonność do łączenia się w większe agregaty.

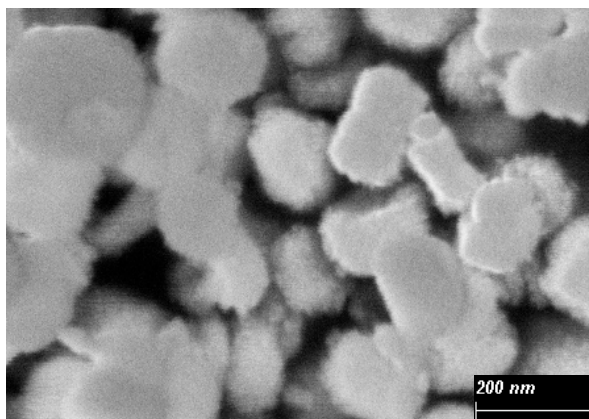


Rysunek 3.2: **Obraz suchych nanocząstek  $\text{SiO}_2$  wykonany na skaningowym mikroskopie elektronowym.** Obraz wykonany w powiększeniu  $\times 100000$ . Źródło: badania własne.

### 3.1.3. Dwutlenek cyrkonu — $\text{ZrO}_2$

Dwutlenek cyrkonu jest powszechnie znany jako cyrkon. Możliwe jest zaobserwowanie  $\text{ZrO}_2$  zarówno w strukturze amorficznej jak i krystalicznej. Istnieją różne struktury krystaliczne tego materiału, monokliniczna, tetragonalna i kubiczna. Termodynamicznie stabilną fazą  $\text{ZrO}_2$  jest struktura monokliniczna, która jest obserwowana w temperaturach poniżej 1423,15 K. Nanocząstki  $\text{ZrO}_2$  często występują w tej strukturze. Temperatura topnienia cyrkonii wynosi 2988,15 K, natomiast temperatura wrzenia 4573,15 K. Obszary zastosowań dwutlenku cyrkonu to: technologia ogniw paliwowych [226, 227], powłoki ochronne [228], nanoelektronika, ceramiczne biomateriały [229], dozymetry termoluminescencji UV, czujniki tlenu [230].

Nanocząstki dwutlenku cyrkonu, użyte na potrzeby tej pracy zostały wyprodukowane przez PlasmaChem GmbH (Berlin, Niemcy) i są komercyjnie dostępne (numer CAS 1314-23-4). Producent deklaruje średnią wielkość nanocząstek na poziomie 5–25 nm, powierzchnię właściwą wynoszącą  $130 \pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  oraz czystość  $>97,2 \%$ . Zdjęcie wykonane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej przedstawione zostało na rys. 3.3. Zaobserwować na nim można, że nanocząstki dwutlenku cyrkonu mają tendencję do aglomeracji oraz przyjmują nieregularną formę kształtem zbliżoną do elipsoidy, z poszarpaną powierzchnią.

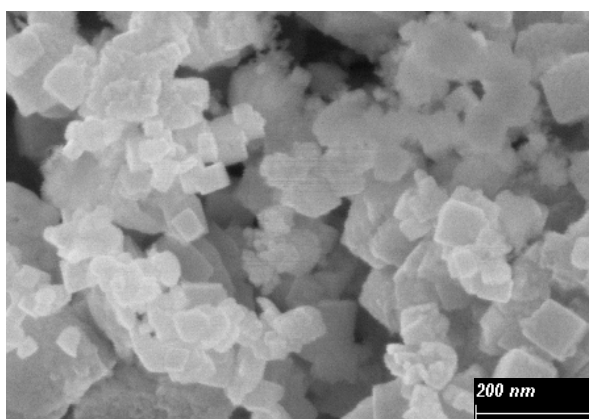


Rysunek 3.3: **Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek ZrO<sub>2</sub>.** Obraz wykonany w powiększeniu  $\times 50000$ . Źródło: badania własne.

### 3.1.4. Tlenek indu — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tlenek indu jest związkiem chemicznym składającym się z atomów indu i tlenu. Nanocząstki tlenku indu znajdują zastosowanie w elektronice. Stosuje się go w płaskich wyświetlaczach, przezroczystych elektrodach przewodzących [231] oraz detektorach i laserach [232]. Jest również używany w czujnikach dwutlenku azotu [233].

Nanocząstki tlenku indu (numer CAS 1312-43-2), użyte w tej pracy są komercyjnie dostępne i zostały zakupione w firmie PlasmaChem GmbH (Berlin, Niemcy). Zgodnie z deklaracją producenta, średni rozmiar cząstek wynosi 4 nm. Zdjęcie suchych nanocząstek tlenku indu wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym przedstawiono na rys. 3.4. Można zauważyć, że nanocząstki wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów. Tlenek indu występuje w formie krystalicznych nanocząstek kształtem zbliżonych do prostopadłościaków.



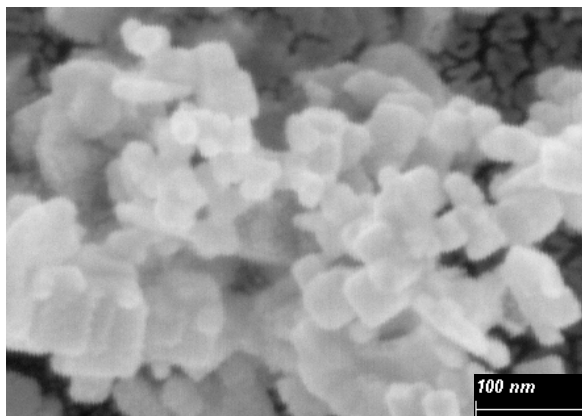
Rysunek 3.4: **Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Obraz wykonany w powiększeniu  $\times 50000$ . Źródło: badania własne.

### 3.1.5. Tlenek magnezu — MgO

Nanocząstki tlenku magnezu posiadają możliwości jako destrukcyjne adsorbenty dla toksycznych czynników chemicznych [234]. Wykazują również unikalne właściwości optyczne [235] i elektroniczne [236]. Tlenek magnezu, lub magnezja, jest białym higroskopijnym stałym minerałem, który występuje naturalnie jako peryklaz. Nanocząstki

MgO mają szerokie zastosowanie w katalizie [237, 238], ceramice [239], elektronice, powłokach i produktach petrochemicznych [240]. Jest używany między innymi jako środek opóźniający rozprzestrzenianie się ognia i jest dodawany do tworzyw sztucznych i włókien [241].

Komercyjnie dostępne nanocząstki tlenku magnezu użyte na potrzeby tej pracy (numer CAS 1309-48-4) zostały zakupione w firmie PlasmaChem GmbH (Berlin, Niemcy). Nanocząstki te występują w formie suchego białego proszku. Producent deklaruje średnią wielkość nanocząstek na ok. 20 nm. oraz powierzchnie właściwą ok.  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Deklarowana przez producenta czystość tych nanocząstek wynosi  $>99\%$ . Zdjęcie SEM nanocząstek tlenku magnezu przedstawiono na rys. 3.5 Można zaobserwować, że MgO posiada kształt zaokrąglonych prostopadłościanów wielkości kilkunastu nanometrów i wykazują tendencję do aglomeracji.



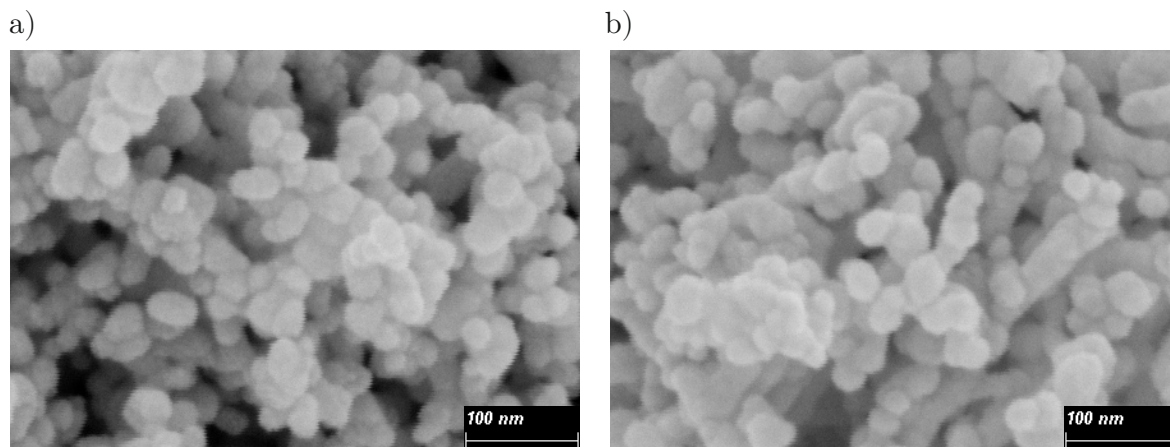
Rysunek 3.5: **Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek MgO.** Obraz wykonany w powiększeniu  $\times 100000$ . Źródło: badania własne.

### 3.1.6. Tlenek cynku — ZnO

Tlenek cynku jest bezwonnym ciałem stałym o żółtawo-szarym wyglądzie. ZnO wykazuje piezoelektryczność i jest znanym półprzewodnikiem [242]. Nanocząstki te wykazują właściwości antybakteryjne [243]. Ponadto tlenek cynku jest uważany za nietoksyczny dla ludzi i zwierząt. Obszary zastosowań nanocząstek tego materiału to: przemysł gumowy (aktywator wulkanizacyjny) [244], przemysł ceramiczny i betonowy [245] i zastosowania biomedyczne [246].

Komercyjnie dostępne nanocząstki tlenku cynku, zostały wyprodukowane przez PlasmaChem GmbH (Berlin, Niemcy) (numer CAS 1314-13-2). Użyty materiał został zakupiony w dwóch rozmiarach nanocząstek, 14 oraz 25 nm. Producent deklaruje czystość na poziomie  $>99\%$ . Dla tlenku cynku o rozmiarze 14 nm deklarowana powierzchnia właściwa wynosi  $30 \pm 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , podczas gdy dla cząstek o rozmiarze 25 nm jest to  $19 \pm 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Na potrzeby tej rozprawy nanocząstki tlenku cynku zostały rozróżnione przyjętym nazewnictwem: ZnO14 dla rozmiarów nanocząstek 14 nm, oraz ZnO25 dla 25 nm nanocząstek. Zdjęcia SEM suchych nanocząstek tlenku cynku przedstawione są

na rys. 3.6. Oba rozmiary nanocząstek tlenku cynku występują w kształcie sferycznym i lekko elipsoidycznym, które wyraźnie aglomerują w większe skupiska.



Rysunek 3.6: **Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek ZnO.** a) ZnO14, b) ZnO25. Obrazy wykonane w powiększeniu  $\times 100000$ . Źródło: badania własne.

### 3.1.7. Wielościenne nanorurki węglowe — MWCNT

Wielościenne nanorurki węglowe są cylindrycznie ukształtowanymi alotropami węgla, które mają stosunek długości do średnicy znacząco większe od 1. Materiały te wykazują właściwości takie jak przewodnictwo elektryczne, wytrzymałość mechaniczna i przewodnictwo cieplne [247]. Możliwe są jednak warianty mieszane, składające się z dwóch lub więcej rodzajów koncentrycznych nanorurek węglowych ułożonych w różnej kolejności. Właściwości te przyczyniają się do zdobycia ważnego miejsca w szerokim zakresie zastosowań, takich jak baterie [248], ogniwa słoneczne [249], tranzystory [250], itd.

Wielościenne nanorurki węglowe użyte do badań według deklaracji producenta są długości 1–10  $\mu\text{m}$  i liczbie ścian 3–15 (numer CAS 308068-56-6). Materiały te są dostępne komercyjnie i zostały zakupione w firmie PlasmaChem GmbH (PlasmaChem GmbH, Berlin, Niemcy). Ich parametry deklarowane przez producenta przedstawiono w tabeli 3.1. Rysunek 3.7 przedstawia obraz SEM wykorzystanych wielościennej nanorurek węglowych. Na tym rysunku wielościenne nanorurki węglowe mają postać splecionych nitki.

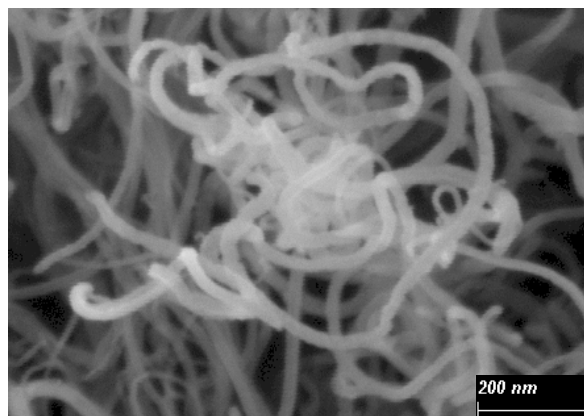
### 3.1.8. Płatki grafenowe — GF

Płatki grafenowe to ultracienkie arkusze węgla o grubości pojedynczej lub kilku atomów, których unikalna struktura nadaje im ich właściwości termiczne [251], elek-

Tabela 3.1: **Podstawowe właściwości wielościennych nanorurek węglowych.** Dane deklarowane przez producenta.

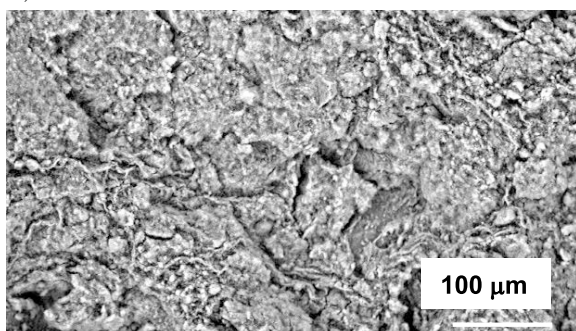
liczba ścian	3–15
średnica zewnętrzna	5–20 nm
średnica wewnętrzna	2–6 nm
długość	1–10 $\mu\text{m}$
gęstość pozorna	0,15–0,35 $\text{g cm}^{-3}$

Rysunek 3.7: **Obraz suchych wielościennych nanorurek węglowych wykonanych na skaningowym mikroskopie elektronowym.** Obraz wykonany w powiększeniu  $\times 50000$ . Źródło: badania własne.

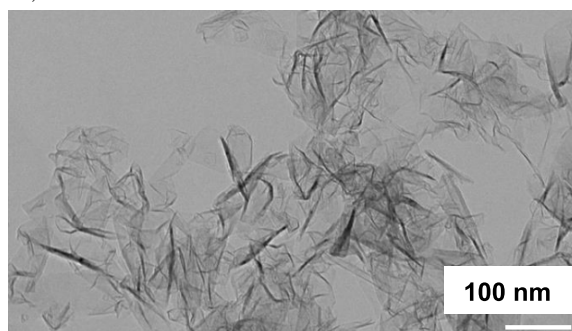


tryczne [252,253] i mechaniczne [254,255]. Nanocząstki płatków grafenu zostały dostarczone przez Cambridge Nanosystem Ltd. (Cambridge, Wielka Brytania) i występują w postaci suchego, czarnego proszku (numer CAS 1034343-98-0). Użyte płatki mogą być rozumiane jako „grafen jedno-, dwu-, trój- i kilkuwarstwowy”, zgodnie z normą ISO/TS 80004-13:2017 [256]. Z analizy wykonanej za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wynika, że badane płatki składały się z 3 do 15 warstw, osiągając grubość w przedziale 1–5 nm, natomiast powierzchnia właściwa, wyznaczona zgodnie z teorią Brunauera-Emmetta-Tellera, wynosiła  $130 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [256].

a)



b)



Rysunek 3.8: **Obrazy kilkuwarstwowych płatków grafenowych.** a) Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego b) Obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Użyto na podstawie licencji nr 6265790906856 z ref. [257].

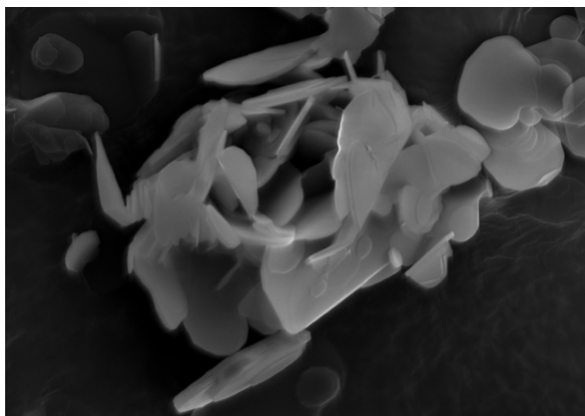
Rysunek 3.8a) przedstawia obraz z SEM płatków grafenowych podkreślając ich szorstką, pomarszczoną topografię powierzchni typową dla kilkuwarstwowego grafenu.

Z kolei 3.8b) przedstawia obraz z TEM na którym można zauważyć półprzezroczysty charakter płatków grafenu, co potwierdza ograniczoną liczbę warstw.

### 3.1.9. Azotek boru — BN

Nanocząstki azotku boru (BN) użyte w badaniach, pochodzą z oferty komercyjnej firmy Saint-Gobain Advanced Ceramics Corporation (numer CAS 10043-11-5). Materiał ten wykazuje wszechstronne zastosowania w wielu dziedzinach ze względu na swoje wyjątkowe właściwości. W zastosowaniach mechanicznych BN służy jako odporne na zużycie powłoki i stałe smary do środowisk wysokotemperaturowych [258]. Dodatkowo jest wykorzystywany w izolatorach wysokonapięciowych i energoelektronice [259], w diodach emitujących światło w głębokim ultrafiolecie, fotodetektorach i urządzeniach na podczerwień [260].

W celu scharakteryzowania nanocząstek w suchej postaci wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy o ultrawysokiej rozdzielczości Nova NanoSEM 200 (FEI, Hillsboro, USA). Rysunek 3.9 przedstawia obrazy wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym nanoproszku azotku boru. Zauważalna jest obecność nanopłytek, które tworzą skupiska w wyniku aglomeracji. Powierzchnia właściwa użytych nanocząstek BN wynosi  $3,977 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [261].



Rysunek 3.9: **Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek azotku boru.** Obraz wykonany w powiększeniu  $\times 100000$ . Użyto na podstawie licencji nr 6265780960610 z ref. [262].

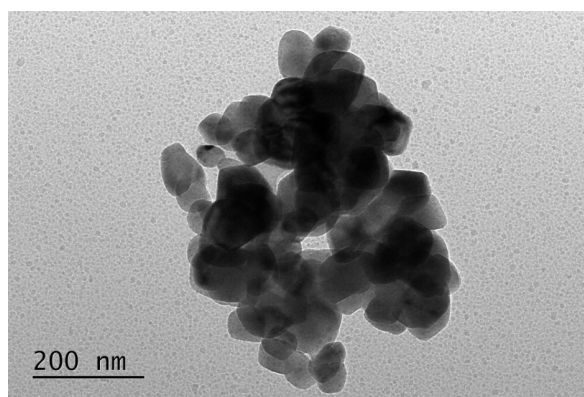
### 3.1.10. Węglan wapnia — $\text{CaCO}_3$

Węglan wapnia jest bezwonnym ciałem stałym o białym kolorze (numer CAS 471-34-1). Wykorzystywany jest w przemyśle budowlanym [263], kosmetycznym [264] oraz w rolnictwie [265]. W biomedycynie węglan wapnia wykorzystywany jest do powlekania scaffoldów medycznych (struktur wspierających wzrost komórek, tkanek lub organów), produkowanych techniką druku 3D, w celu zwiększenia ich biokompatybilności i funkcjonalności [266]. Służy również jako dodatek do smarów w procesach przemysłowych [267].

Nanocząstki  $\text{CaCO}_3$  wykorzystane w tym badaniu zostały zakupione w firmie PlasmaChem GmbH (Berlin, Niemcy). W oparciu o dane producenta, nanocząstki te mają sześcienny kształt cząstek i należą do formy krystalicznej kalcytu o romboedrycznej klasie kryształów. Zgodnie z deklaracją producenta, nanocząstki mają średni rozmiar  $90 \pm 15$  nm oraz powierzchnię właściwą około  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Deklarowany przez producenta poziom czystości wynosi 98 %.

Rysunek 3.10 przedstawia obrazy wykonane w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (ang. transmission electron microscope, TEM) nanocząstek  $\text{CaCO}_3$ , na których zaobserwowano głównie eliptyczny kształt nanocząstek o rozmiarze zgodnym w zakresie deklarowanym przez producenta.

Rysunek 3.10: **Obraz nanocząstek węgla wapnia wykonany na transmisyjnym mikroskopie elektronowym.** Obraz wykonany w powiększeniu  $\times 50000$ . Reprodukowano z ref. [268], licencja CC BY 4.0.



### 3.1.11. Glikol etylenowy — $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

Glikol etylenowy jest bezbarwną, bezwoną, higroskopijną cieczą o słodkim smaku, która ma wiele zastosowań. Między innymi jako środek przeciw zamarzaniu w układach chłodzenia i ogrzewania, w hydraulicznych płynach hamulcowych oraz jako rozpuszczalnik. Roztwory wodne na bazie glikolu etylenowego są powszechne w zastosowaniach związanych z wymianą ciepła, gdzie temperatura w płynie roboczym może wynieść poniżej 273,15 K.

Glikol etylenowy użyty do badań został wyprodukowany przez Fisher Chemical (Loughborough, Wielka Brytania) i służy jako ciecz bazowa badanych nanociecz (numer CAS 107-21-1). Ciecz ta została wybrana ze względu na prostą budowę chemiczną przez co można uniknąć pewnych oddziaływań chemicznych, które mogłyby mieć wpływ na napięcie powierzchniowe, oraz z uwagi na powszechne wykorzystanie w przemyśle m.in. jako chłodziwo. Czystość użytego glikolu etylenowego wynosi ponad 99 %, a jego podstawowe właściwości zostały przedstawione w tabeli 3.2.

Tabela 3.2: Glikol etylenowy — podstawowe właściwości fizyczne.

	wartości podane przez producenta	wartości literaturowe	wartości zmierzone
Temperatura topnienia	260,15 K	285,84 K [269]	–
Temperatura wrzenia	470,15 K	470,45 K [269]	–
Temperatura samozapłonu	683,15 K	671,15 K [270]	–
Gęstość masowa w temp. 293,15 K	1,113 g cm <sup>-3</sup>	1,113 g cm <sup>-3</sup> [271]	1,1098 g cm <sup>-3</sup>
Lepkość w temp. 293,15 K	21 mPa s	19,8 mPa s [271]	–
Ciepło właściwe w temp. 293,15 K	2,345 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	2,349 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [272]	–
Ciepło parowania w temp. wrzenia	813,3 J g <sup>-1</sup>	799,1 J g <sup>-1</sup> [270]	–
Napięcie powierzchniowe	–	48,02 mN m <sup>-1</sup> [273]	47,93 mN m <sup>-1</sup>

### 3.2. Przygotowanie nanocieczy

Nanociecze zostały wytworzone w udziałach masowych nanocząstek od 0,01 do 0,05, a do dokładniejszego zbadania wpływu udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe wytworzono dodatkowe nanociecze o udziale masowym od 0 do 0,01. Cały proces przygotowania badanych próbek wykonano metodą dwukrokową i rozpoczął się on od odważenia odpowiedniej ilości suchych nanocząstek na wadze analitycznej (Pioneer Semi-Micro PX225DM, OHAUS Corporation, Parsippany, NJ, USA). Następnie dodano glikol etylenowy w celu uzyskania żądanej wartości udziału masowego nanocząstek. Odważone składniki wstępnie mieszano mechanicznie na wytrząsarce IKA Vortex 3 shaker (IKA, Staufen, Niemcy) przez 30 minut. W celu uzyskania jednorodnej mieszaniny nanociecze były dodatkowo mieszane za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej Emmi 60 HC (EMAG, Moerfelden-Walldorf, Niemcy) o mocy 450 W i częstotliwości 45 kHz. Etap ten trwał 200 minut eliminując przy tym aglomeraty i usuwając pęcherzyki powietrza. Podczas całego procesu przygotowania, kontrolowano temperaturę próbki, która nie przekraczała 298,15 K. Proces przygotowania próbek został zakończony zastosowaniem przez 5 minut wysokoenergetycznego generatora ultradźwięków Sonics Vibracell VCX130 (Sonics & Materials Inc, Newtown, USA). Uwzględniając dokładność wagi analitycznej niepewność udziału masowego nanocząstek określono na 2 % wartości, a dla udziału objętościowego nanocząstek niepewność określono na 0,4 % wartości. Tak przygotowane próbki badanych nanocieczy były badane niezwłocznie po ich wytworzeniu zarówno pod kątem wartości gęstości jak i napięcia powierzchniowego.

### 3.3. Gęstość nanocieczy — pomiar z wykorzystaniem zasady oscylującej U-rurki

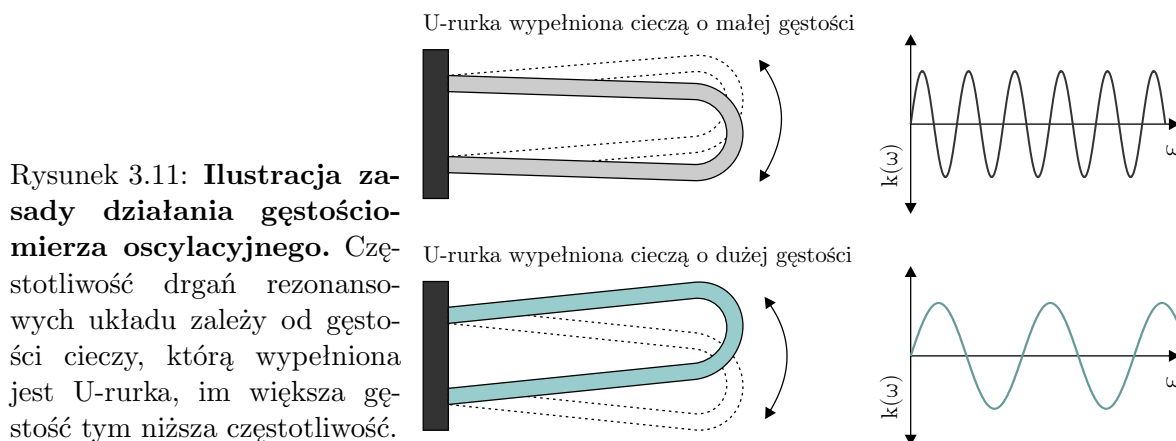
Do poprawnego wyznaczenia wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy, niezbędna jest znajomość ich gęstości. Mając na uwadze fakt, że wartości eksperymen-

talne gęstości nanocieczy odbiegają od modeli teoretycznych, na potrzeby tej pracy wykonano pomiary wartości gęstości wszystkich wytworzonych nanocieczy. Otrzymane dane eksperymentalne niezbędne są do dokładnego określenia współczynnika korekcji Zuidemia-Waters (rów. 3.3), celem jak najdokładniejszego wyznaczenia napięcia powierzchniowego.

Pomiary gęstości przeprowadzono przy użyciu automatycznego oscylacyjnego gęstościomierza U-rurkowego DMA 4100 M (Anton Paar, Graz, Austria). Dane techniczne użytego gęstościomierza zestawione zostały w tabeli 3.3. Badana próbka wprowadzona została do rurki ze szkła borokrzemowego w kształcie litery U, którą wzbudza się do drgań rezonansowych o częstotliwości zależnej od gęstości badanej próbki jak pokazano na rys. 3.11.

Tabela 3.3: **Dane techniczne gęstościomierza DMA 4100 M.** Dane deklarowane przez producenta.

<b>Parametry techniczne</b>	
Zakres pomiaru gęstości [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	0–3
Rozdzielczość pomiaru gęstości [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	0,0001
Zakres stabilizacji temperaturowej [K]	273,15–373,15
Rozdzielczość pomiaru temperatury [K]	0,01
Ciśnienie bezwzględne [Pa]	do $10^6$

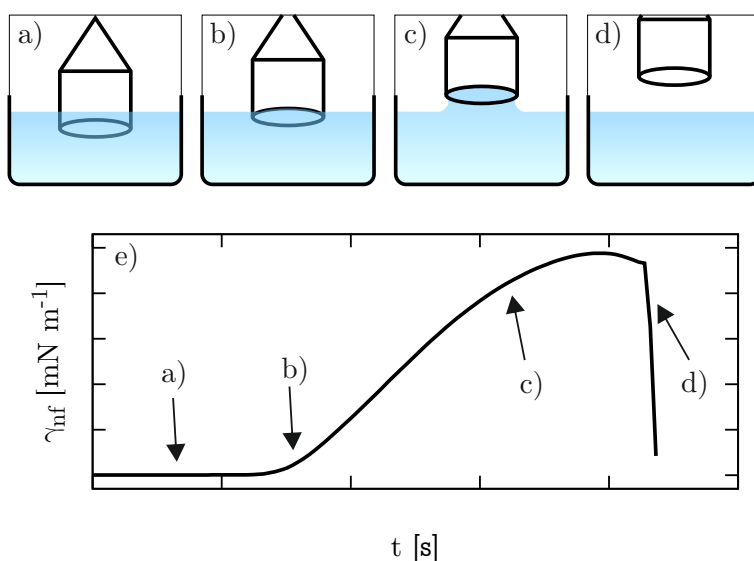


Kalibracji przyrządu dokonano w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi przy użyciu wody dejonizowanej pod ciśnieniem  $982,4 \div 983,2$  hPa i w temperaturze 293,15 K. Wszystkie nanocieczy były mierzone w zakresie temperatur od 283,15 K do 318,15 K. Wartości gęstości uzyskano na podstawie trzydziestu pomiarów, dla wszystkich badanych nanocieczy, a przedstawione dane to średnie arytmetyczne. Niepewność wartości pomiarowych uzyskanych za pomocą tego urządzenia określono na podstawie odchylenia między danymi doświadczalnymi a wartością literaturową oraz odchylenia standardowego stu pomiarów gęstości wody destylowanej w temperaturze 298,15 K. Dla stu pomiarów otrzymana wartość gęstości wody destylowanej wynosi  $0,9969 \text{ g cm}^{-3}$

z odchyleniem standardowym  $0,0002 \text{ g cm}^{-3}$ . Wartość literaturowa [273] gęstości wody wynosi  $0,997066 \text{ g cm}^{-3}$  z odchyleniem standardowym  $0,000001 \text{ g cm}^{-3}$ . Odnosząc się do wartości literaturowych i uzyskanych wyników eksperymentalnych, niepewność względną pomiarów gęstości można wyznaczyć na poziomie  $0,1\%$ .

### 3.4. Napięcie powierzchniowe — pomiar metodą pierścienia Du Noüy

Wszystkie pomiary wartości napięcia powierzchniowego przeprowadzone na potrzeby tej pracy zostały wykonane metodą pierścienia Du Noüy. Ta technika pomiarowa polega na zanurzeniu w badanej cieczy pierścienia który następnie jest wyciągany ze stałą prędkością aż do oderwania od próbki, co w sposób poglądowy przedstawiono na rys. 3.12. Na wykresie zaznaczono położenie pierścienia w odniesieniu do badanej cieczy i jak zmienia to mierzoną wartość napięcia powierzchniowego.



Rysunek 3.12: **Proces pomiaru powierzchniowego metodą pierścienia Du Noüy wraz z modelowym przebiegiem wzrostu mierzonej wartości napięcia powierzchniowego w zależności od czasu.** Zaznaczone na wykresie punkty przedstawiają położenie pierścienia, a) pierścień zanurzony w próbce, b) pierścień na granicy faz gaz-ciecz, c) pierścień wychodzący z cieczy, d) zerwanie kontaktu z cieczą, e) wykres przedstawiający zmianę wartości napięcia powierzchniowego w czasie wyciągania pierścienia z badanej próbki. Przygotowane na podstawie ref. [274].

Gdy pierścień jest podnoszony, menisk cieczy zwisa z pierścienia, tworząc ciekłą lamelę. W określonym punkcie obserwuje się maksymalną siłę, odpowiadającą maksymalnej wysokości lameli. Ta maksymalna siła jest bezpośrednio związana z napięciem powierzchniowym cieczy za pomocą następującej zależności:

$$F = 4\pi\gamma. \quad (3.1)$$

Podczas wyciągania pierścienia z objętości cieczy powstaje siła skierowana w kierunku

płaszczyzny międzyfazowej ciecz-gaz. Siła ta jest bezpośrednio związana z napięciem powierzchniowym i może być wyznaczona za pomocą pomiaru masy [194,195]. Napięcie powierzchniowe jest wyznaczane w oparciu o równanie:

$$\gamma = \frac{Mg}{4\pi R}, \quad (3.2)$$

gdzie  $M$  jest masą cieczy wyciągniętej ponad powierzchnię między fazową ciecz-gaz a  $R$  jest promieniem pierścienia. Ponieważ wielkość i kształt powierzchni wewnątrz i na zewnątrz pierścienia nie są takie same, wartość napięcia powierzchniowego musi być skorygowane za pomocą współczynnika korekcji. Współczynniki używane w literaturze to m.in. zaproponowane przez Zuidema-Waters [275], Huh-Mason [276] oraz Harkins-Jordan [195]. Użyte i opracowane w tej pracy tensjometry wykorzystują współczynnik korekcji Zuidema-Waters, który wyrażony jest równaniem:

$$f = 0,7250 + \sqrt{\frac{1,452Mg}{4\pi^2 R^2(\rho_1 - \rho_2)} + 0,04534 - \frac{1,679}{r/R}}, \quad (3.3)$$

gdzie  $\rho_1$  i  $\rho_2$  to odpowiednio gęstość cieczy i powietrza,  $r$  to promień drutu z którego wykonany jest pierścień o promieniu  $R$ .

Do wyznaczenia wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy został wykorzystany tensjometr PI-MT1A.KOM (Polon-Izot, Warszawa, Polska). Urządzenie to wykorzystuje metodę pierścienia Du Noüy'a i pozwala na pomiar wartości napięcia powierzchniowego w zakresie 1–5000 mN m<sup>-1</sup>. Deklarowana przez producenta, pełna specyfikacja zawarta jest w tabeli 3.4.

Tabela 3.4: **Dane techniczne tensjometru PI-MT1A.KOM.** Dane według deklaracji producenta.

<b>Parametry techniczne</b>	
Zakres pomiaru napięcia powierzchniowego [mN m <sup>-1</sup> ]	1–5000
Rozdzielczość pomiaru napięcia powierzchniowego [mN m <sup>-1</sup> ]	0,001
Zakres pomiaru masy [g]	0–220
Prędkość wyciągania pierścienia lub płytki [mm s <sup>-1</sup> ]	0,01–5
Zakres pomiaru temperatury próbki — podczerwień [K]	283,15–373,15
Zakres pomiaru temperatury otoczenia — podczerwień [K]	283,15–333,15
Zakres programowania temperatury próbki [K]	283,15–333,15

Proces pomiarowy wartości napięcia powierzchniowego podzielony jest na kilka etapów i przebiega w następujący sposób. W pierwszym etapie trzydzieści mililitrów cieczy wlewa się do krystalizatora, który następnie umieszczony zostaje na ruchomym stole. Stół ten posiada układ Peltiera, pozwalający kontrolować temperaturę próbki z dokładnością do 0,1 K. Nad nim umieszczona jest waga analityczna która jako część składowa tensjometru. Pierścień Du Noüy'a zawieszona się pod wagą analityczną. W dru-

gim etapie pierścien jest zanurzany w badanej próbce i pozostaje nieruchomy przez 30 sekund w celu stabilizacji drgań cieczy i temperatury. Następnie stolik z próbką przemieszcza się w kierunku równoległym do kierunku działania siły ciężkości ze stałą prędkością  $0,1 \text{ mm s}^{-1}$ , co skutkuje jednostajnym wyciąganiem pierścienia z próbki. Ciężar cieczy którą pierścień „wyciąga” z objętości można mierzyć za pomocą wagi analitycznej co pozwala na wyznaczenie wartości napięcia powierzchniowego zgodnie z równaniem 3.2. Wytworzone próbki zbadano przeprowadzając po trzydzieści pomiarów dla każdej nanocieczy, a przedstawione wartości to średnie arytmetyczne.

Aby określić niepewność uzyskanych wyników, wykonano dziesięć pomiarów wartości napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego w temperaturze 298,15 K. Otrzymano wynik  $47,49 \text{ mN m}^{-1}$  z odchyleniem standardowym  $0,03 \text{ mN m}^{-1}$  co stoi w zgodności z wartościami literaturowymi  $48,02 \text{ mN m}^{-1}$  [273],  $48,07 \text{ mN m}^{-1}$  [277],  $47,89 \text{ mN m}^{-1}$  [278]. Biorąc pod uwagę wszystkie te czynniki, niepewność względna pomiarów napięcia powierzchniowego została określona na poziomie 1 %.



## 4. Rezultaty badań

Rozdział czwarty przedstawia zbiór wyników uzyskanych w ramach przeprowadzonych badań eksperymentalnych. Mają one na celu zbadanie wpływu udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe nanocieczy. Analiza danych eksperymentalnych pozwoliła na wyciągnięcie wniosków dotyczących interakcji międzycząsteczkowych w nanocieczach. W tym rozdziale szczegółowo omówiono wpływ zmiany udziału masowego nanocząstek w nanocieczy na ich gęstość i w szczególności na ich napięcie powierzchniowe. W dalszej części przedstawiono możliwe mechanizmy, mogące wyjaśniać obserwowane zależności.

### 4.1. Tensjometr laboratoryjny

Komercyjnie dostępne tensjometry, choć szeroko stosowane, często nie spełniają wszystkich wymagań stawianych przez specyfikę nanocieczy, a te jako układy dwufazowe prezentują unikalne wyzwania pomiarowe. Wiele tensjometrów ogranicza swobodę użytkowania i dostosowania do specyficznych potrzeb badawczych, co motywuje do poszukiwania bardziej elastycznych rozwiązań. Napotkane trudności wynikające z użytkowania komercyjnego tensjometru, takie jak błędne wykrywanie wyjścia pierścienia pomiarowego z badanej cieczy, prowadzą do przerywania pomiaru i skutkują brakiem wyników. Stworzyło to potrzebę opracowania urządzenia dostosowanego do specyficznych warunków. Zbudowany tensjometr laboratoryjny, zaprojektowano z myślą o uniknięciu tych problemów. Pozwoliło to na przeprowadzenie pomiarów napięcia powierzchniowego dla nanocieczy dzięki umożliwieniu kontroli nad procesem pomiarowym, włączając w to wybór metody pomiarowej i zakres działania urządzenia. Dodatkowo konstrukcja pozwala na wykorzystanie technologii druku 3D, mikrokontrolera Arduino i innych dostępnych komponentów, co przekłada się na stworzenie kosztowo efektywnego urządzenia, które jednocześnie spełnia standardy dokładności i powtarzalności pomiarów. W dalszych podsekcjach opisano budowę tensjometru, oraz wyniki przeprowadzonych pomiarów napięcia powierzchniowego cieczy.

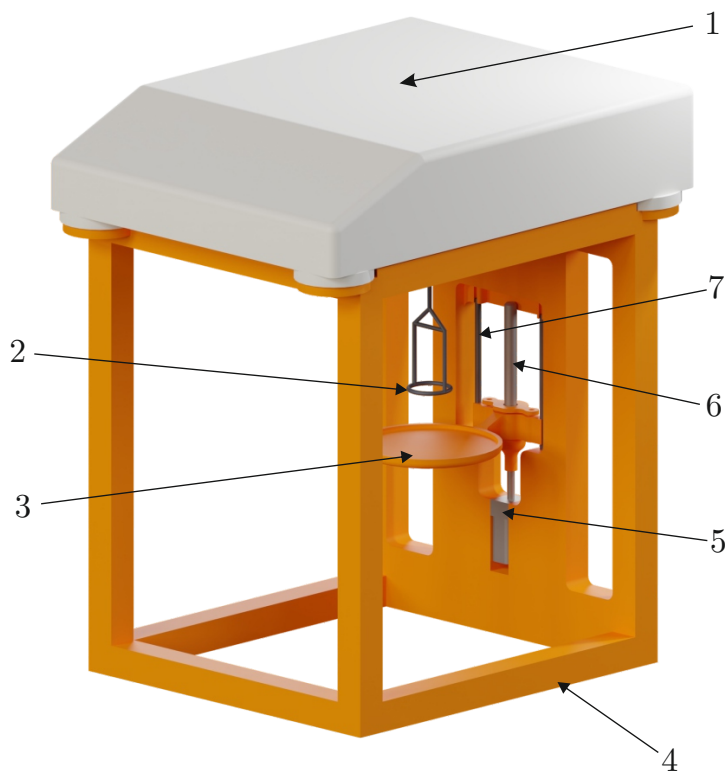
#### 4.1.1. Konstrukcja tensjometru

Dokonywanie pomiarów wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy wymaga odpowiedniego sprzętu oraz oprogramowania, ponieważ jest to proces skomplikowany i wymagający niestandardowego podejścia. W tym celu potrzebne było stworzenie narzędzia do pomiaru napięcia powierzchniowego, które byłoby proste do powielenia, niedrogie, dokładne i umożliwiało pełną swobodę pracy operatorowi. Tensjometr którego

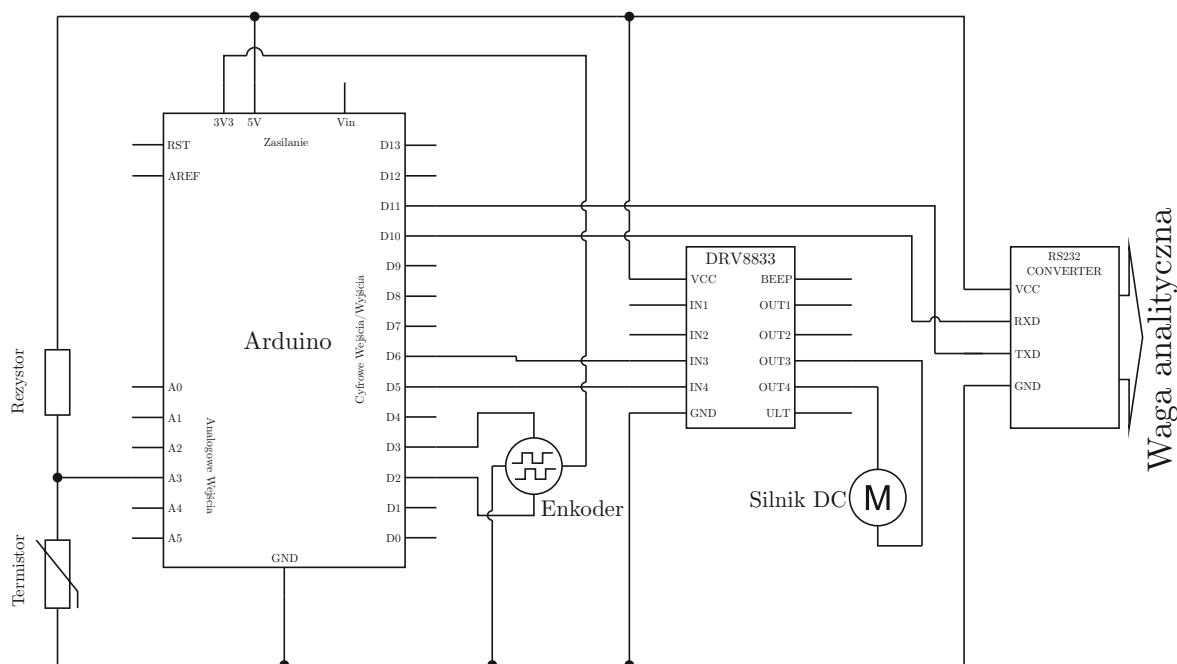
model przedstawia rys. 4.1 został zaprojektowany, aby wykorzystać wagę analityczną (rys. 4.1(1)) o dokładności pomiaru 1 mg z komunikacyjnym interfejsem szeregowym, która jest dostępna w większości laboratoriów naukowych lub przemysłowych. Metodą pomiarową z której zaproponowany tensjometr korzysta, jest metoda pierścienia Du Noüy'a. Choć w łatwy sposób cały projekt można przebudować tak, by wykorzystywał metodę płytki Wilhelmięgo. Waga służy do pomiaru masy cieczy, którą pierścień Du Noüy'a (rys. 4.1(2)) podnosi ponad poziom cieczy podczas wyciągania go z badanej próbki. Do kontroli prędkości wyciągania pierścienia użyto mikrokontrolera Arduino Uno (Smart Project, Scarmagno, Włochy), oraz silnika prądu stałego (rys. 4.1(5)) z enkoderem i przekładnią 1000:1. Zainstalowany enkoder pozwala określić położenie pierścienia z pożądaną dokładnością i powtarzalnością, która w tym przypadku wynosi  $\pm 0,15$  mm. Podczas przeprowadzania pomiarów nie jest to jednak tak kluczowe jak utrzymanie stałej prędkości wyciągania pierścienia. Z tego powodu stwierdzić można, że silnik krokowy byłby lepszym wyborem, jednak ostatecznie zdecydowano się na użycie tańszego i prostszego w obsłudze silnika prądu stałego. Jego wał połączony jest ze śrubą metryczną (rys. 4.1(6)), która obracając się pozycjonuje stolik (rys. 4.1(3)) z próbką w osi równoległej do kierunku siły ciężkości. Dodatkowo, w celu stabilizacji ruchu próbki, równoległe do śruby metrycznej, zamontowane są dwa stalowe wałki (rys. 4.1(7)).

Konstrukcja nośna (rys. 4.1(4)) tensjometru została stworzona metodą osadzania fuzyjnego (ang. Fusion Deposition Modeling, FDM) [279] na drukarkach 3D. Części zo-

**Rysunek 4.1: Model 3D podstawy wagi analitycznej zaproponowanego urządzenia do pomiaru napięcia powierzchniowego.** Wykaz elementów składowych: 1 — waga analityczna, 2 — pierścień Du Noüy'a, 3 — ruchomy stół, 4 — rama, 5 — silnik prądu stałego, 6 — śruba metryczna, 7 — wałki stalowe. Opracowano na podstawie ref. [280]



stały wydrukowane z tworzywa terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy (ABS), a następnie sklejone ze sobą w celu zwiększenia sztywności całej konstrukcji. Wykorzystanie tworzywa ABS do wydruku elementów umożliwia ich złączenie za pomocą acetonu jako kleju. Dzięki zastosowaniu druku 3D możliwe jest obniżenie kosztów produkcji, szybsze stworzenie urządzenia, oraz łatwe modyfikowanie konstrukcji w celu adaptacji do innych modeli wag lub silników w zależności od potrzeb. Do konstrukcji zostały wykorzystane dodatkowe elementy, takie jak sterownik silnika, konwerter RS232, który zamienia szeregowy poziom TTL (Transistor-Transistor Logic) na standard szeregowy RS232. Port RS-232 służy do połączenia wagi z mikrokontrolerem Arduino. Do budowy tensjometru użyto wagi WAS 220/X (Radwag, Radom, Polska) z możliwością podwieszenia badanego przedmiotu pod wagą. Takie rozwiązanie umożliwia zamknięcie próbki w komorze, która może być odseparowana od otoczenia i służyć jako podstawa do dalszej rozbudowy tensjometru o układ grzewczo-chłodzący oparty na ogniwach Peltiera. Do pomiarów użyto pierścienia z platynowo-irydowego drutu o obwodzie 19,50 mm i grubości 0,18 mm z komercyjnego tensjometru PI-MT1A (Polon-Izot, Warszawa, Polska). Odczyt temperatury badanej próbki zapewniono przez zastosowanie termistora NTC o rezystancji 10 k $\Omega$  i tolerancji 5 %, który jest połączony z Arduino i zanurzony w próbce. Schemat połączenia wspomnianych elementów elektrycznych i elektronicznych przedstawiono na rys. 4.2. Ze względu na zastosowany pierścień komercyjny zakres odczytu wartości napięcia powierzchniowego dla tego tensjometru wynosi od 1 do 5000 mN m<sup>-1</sup>. Urządzenie umożliwia stosowanie pierścieni o dowolnych wymiarach, co po-



Rysunek 4.2: Schemat ideowy połączeń elektrycznych wszystkich elementów w opisywanym urządzeniu do pomiaru napięcia powierzchniowego. Opracowano na podstawie ref. [280].

zwała na prowadzenie badań w różnych naczyniach pomiarowych. Przy zastosowaniu odpowiednich pierścieni i uwzględnieniu zakresu pomiarowego wagi, możliwe jest prowadzenie obserwacji w zakresie od 1 do 32000 mN m<sup>-1</sup>.

#### 4.1.2. Zasada działania tensjometru

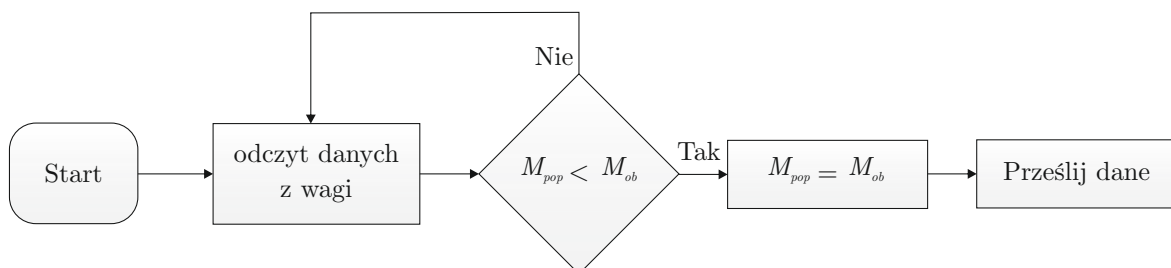
Zrozumienie zasady działania jest kluczowe dla właściwego interpretowania wyników eksperymentów oraz efektywnego prowadzenia badań naukowych. Pomiar polega na umieszczeniu próbki na stole tensjometru, który następnie jest pozycjonowany tak by pierścień w całości był zanurzony w badanej próbce. W następnej kolejności, aby wygasić wszelkie drgania cieczy, próbkę pozostawia się w spoczynku przez co najmniej 10 sekund. Po rozpoczęciu pomiaru, oprogramowanie mikrokontrolera odbiera i analizuje dane wysyłane z wagi do mikrokontrolera. Wartość aktualnie mierzonej masy  $M_{ob}$  jest porównywana z poprzednio zmierzoną wartością masy  $M_{pop}$ . Wynik porównywania jest zapisywany, a większa wartość, używana jest do obliczenia szukanej wartości napięcia powierzchniowego za pomocą równania:

$$\gamma = \frac{Mg}{4\pi R} \cdot f \cdot K, \quad (4.1)$$

gdzie  $M$  jest obserwowaną masą cieczy wyciągniętej ponad powierzchnię,  $R$  jest promieniem pierścienia,  $f$  jest współczynnikiem Zuidemia-Waters, a  $K$  jest współczynnikiem kalibracji. Współczynnik kalibracji określony jest za pomocą równania:

$$K = \frac{4\pi R \cdot \gamma_{ref}}{f Mg}, \quad (4.2)$$

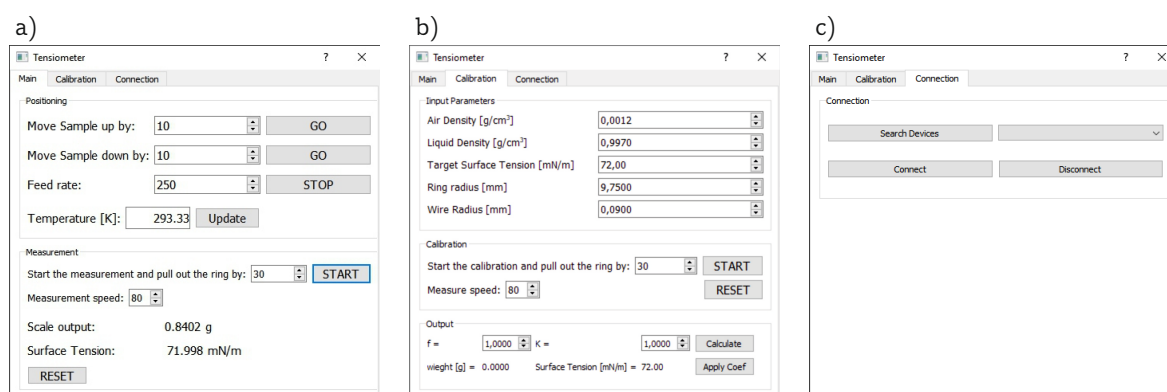
gdzie  $\gamma_{ref}$  jest znanym napięciem powierzchniowym dla cieczy wzorcowej; w przypadku omawianego przyrządu pomiarowego użyto wody destylowanej. Proces ten jest powtarzany do momentu w którym pierścień osiągnie zadane położenie. Schemat opisu powyższego algorytmu działania pomiaru przedstawia rys. 4.3.



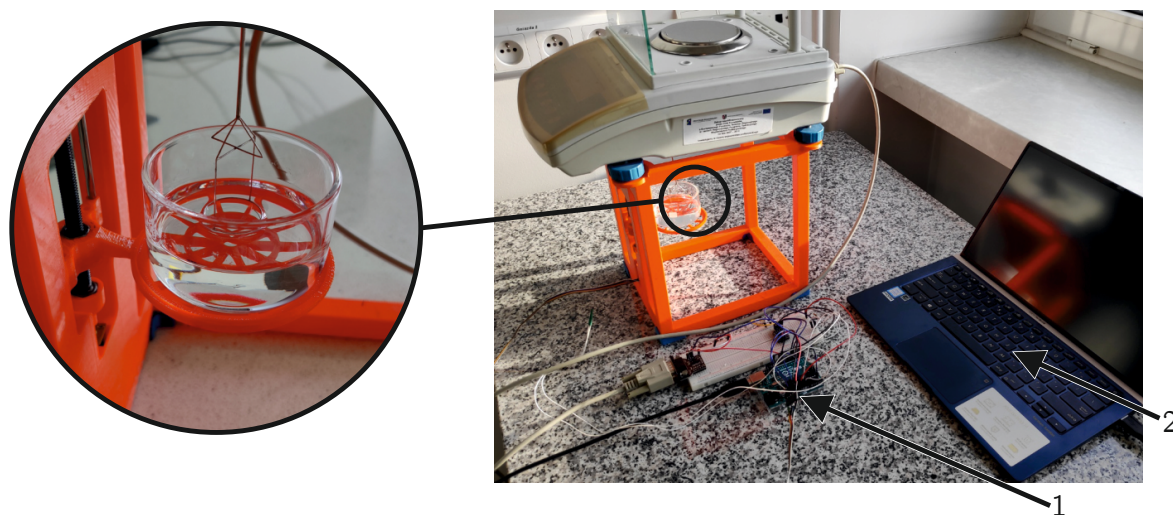
Rysunek 4.3: **Uproszczony algorytm działania mikrokontrolera.** Algorytm porównuje wartości masy zmierzonej przez wagę analityczną, gdzie  $M_{ob}$  to aktualnie zmierzona masa, a  $M_{pop}$  to poprzednio zmierzona i zapamiętana masa. Opracowano na podstawie ref. [280].

### 4.1.3. Oprogramowanie tensjometru

Do prawidłowej obsługi tensjometru stworzono oprogramowanie, odpowiadające za pracę całego urządzenia. Pozwoliło to użytkownikowi na sprawną obsługę tensjometru z poziomu systemu operacyjnego, a kod źródłowy obu programów został upubliczniony na licencji Creative Commons 4.0 w publikacji [280]. Aplikacje te pozwalają na dwa sposoby obsługi proponowanego tensjometru: bezpośrednio z linii poleceń Arduino lub za pomocą specjalnej aplikacji graficznej która jest przedstawiona na rys. 4.4. Program podzielono na trzy zakładki. Zakładkę „Main” jest to główna zakładka. Pozwala na kontrolę nad prędkością wyciągania i wysokością na którą ma być wyciągany pierścień podczas odczytów (rys. 4.4a). W tej zakładce znajduje się również przycisk inicjujący pomiar temperatury oraz wyświetlane są wartości mierzonej masy i napięcia powierzchniowego. Elementy drugiej zakładki „Calibration” służą do kalibracji tensjometru (rys. 4.4b). Znajdują się w niej parametry takie jak promień pierścienia, promień drutu, oraz gęstość cieczy i powietrza. Służą one do obliczania współczynnika Zuidemia-Waters,  $f$ , i mogą być modyfikowane. Pozwala to na zastosowanie komercyjnych pierścieni pomiarowych lub wykonanych na zamówienie. Ponadto, parametr docelowego napięcia powierzchniowego służy do obliczenia współczynnika kalibracji  $K$ . Współczynnik umożliwia kalibrację tensjometru dla cieczy o znanym napięciu powierzchniowym. Trzecia zakładka „Connection”, zawiera funkcje umożliwiające wyszukanie i podłączenie urządzenia do programu (rys. 4.4c). W kodzie źródłowym programu graficznego istnieje możliwość wprowadzenia parametrów takich jak VendorID i ProductID, które mogą być wykorzystane jako parametry do automatycznego wyszukiwania i podłączania konkretnego mikrokontrolera Arduino. Zdjęcie gotowego do użycia prototypu urządzenia przedstawiono na rys. 4.5.



Rysunek 4.4: **Oprogramowanie GUI tensjometru laboratoryjnego:** a) zakładka „Main” do sterowania urządzeniem pomiarowym, b) zakładka „Calibration” do kalibracji tensjometru, c) zakładka „Connection” do zarządzania komunikacją z urządzeniem. Przygotowano na podstawie ref. [280].



Rysunek 4.5: Zdjęcie gotowego do użycia prototypu zaproponowanego urządzenia do pomiaru napięcia powierzchniowego. Wykaz elementów składowych: 1 - Mikrokontroler Arduino z podłączonym sterownikiem silnika i konwerterem RS232, 2 - Komputer z oprogramowaniem sterującym tensjometrem. Opracowane na podstawie ref. [280].

#### 4.1.4. Ewaluacja poprawności działania tensjometru

Ewaluacja precyzji pomiarowej tensjometru odgrywa kluczową rolę w wykorzystaniu jego potencjału badawczego. Zaprezentowane wyniki i ich analiza stanowią podstawę do oceny przydatności tensjometru w badaniach nanocieczy, oraz innych zastosowaniach, podkreślając jego znaczenie w rozwoju przyszłych badań. Aby móc wykorzystać możliwości zbudowanego tensjometru, konieczne jest określenie niepewności wyników pomiarowych wykonanych z jego wykorzystaniem. Jest to niezbędne, aby sprawdzić czy urządzenie jest w stanie precyzyjnie mierzyć napięcie powierzchniowe cieczy.

W celu określenia niepewności pomiarowej zaprojektowanego tensjometru wykonano serię pomiarów wartości napięcia powierzchniowego znanych i scharakteryzowanych cieczy których dane dostępne są w literaturze. Pomiarzy przeprowadzono dla wody destylowanej, glikolu etylenowego i alkoholu izopropylowego w temperaturze 298,15 K. Aby oszacować odchylenie standardowe proponowanego tensjometru, wykonano serię dwudziestu pomiarów wartości napięcia powierzchniowego glikolu etylenowego. Średnia wartość wyniosła  $48,736 \text{ mN m}^{-1}$ , natomiast odchylenie standardowe  $0,233 \text{ mN m}^{-1}$ . Do oszacowania napięcia powierzchniowego alkoholu izopropylowego wykonano również serię dwudziestu pomiarów, z których średnia wartość napięcia powierzchniowego wyniosła  $22,001 \text{ mN m}^{-1}$ , odchylenie standardowe dla tej serii wyniosło  $0,103 \text{ mN m}^{-1}$ .

W przypadku wody destylowanej sytuacja była podobna, uzyskany średni wynik wyniósł  $72,088 \text{ mN m}^{-1}$ , a odchylenie standardowe  $0,219 \text{ mN m}^{-1}$ . Biorąc pod uwagę wartości literaturowe oraz wyniki uzyskane z opracowanego tensjometru, odchylenie bezwzględne wynosiło dla wody destylowanej 0,09 %, dla glikolu etylenowego 1,49 %,

a dla alkoholu izopropylowego 5,12 %. Podsumowanie literaturowych i eksperymentalnych wartości napięcia powierzchniowego tych trzech cieczy zestawiono w tabeli 4.1. Zaproponowany tensjometr został z powodzeniem wykorzystany przy opracowaniu wyników pomiarowych nanocieczy wykorzystujących nanocząstki azotku krzemu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), tlenku cyrkonu i wielościennych nanorurek węglowych w glikolu etylenowym, a badania te opisano w referencjach [280, 281].

Tensjometr laboratoryjny opracowany na potrzeby tej rozprawy umożliwia przeprowadzenie badań nad nanocieczami zawierającymi nanorurki węglowe, co nie było możliwe za pomocą komercyjnego tensjometru ze względu na ograniczenia wynikające z oprogramowania. Otwiera to perspektywy dla wielu grup badawczych i daje możliwość przeprowadzania badań napięcia powierzchniowego nanocieczy.

Tabela 4.1: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego wody destylowanej, glikolu etylenowego, alkoholu izopropylowego** podanych w literaturze i zmierzonych na opisanym w niniejszej pracy tensjometrze laboratoryjnym w temperaturze 298,15 K.

	wartości literaturowe [mN m <sup>-1</sup> ]	opracowane urządzenie [mN m <sup>-1</sup> ]	odchylenie standardowe [mN m <sup>-1</sup> ]	różnica [mN m <sup>-1</sup> ]
Woda destylowana	72,06 [269, 282]	72,09	0,22	0,03
Glikol etylenowy	48,02 [269]	48,74	0,23	0,72
Alkohol izopropylowy	20,92 [269, 283, 284]	22,00	0,10	1,08

## 4.2. Gęstość nanocieczy

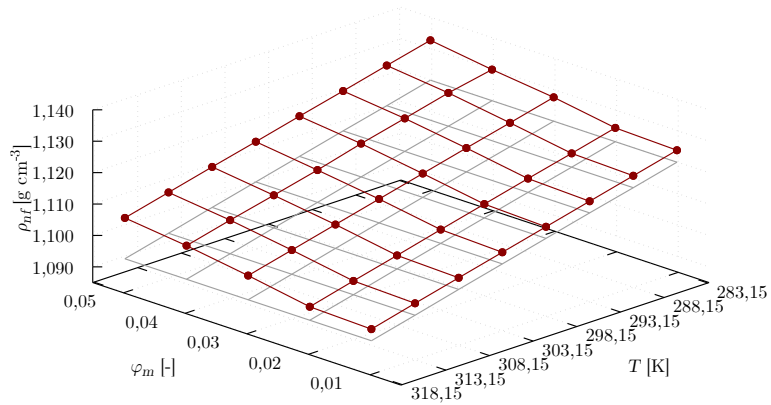
Gęstość masy jest właściwością nanocieczy, która bezpośrednio wpływa na liczbę Reynoldsa, straty ciśnienia i liczbę Nusselta [285]. W tej rozprawie jest wykorzystywana do wyznaczenia współczynnika korekcji Zuidema-Waters. Wykonano więc badania eksperymentalne wartości gęstości nanocieczy w zakresie temperatur od 283,15 K do 318,15 K oraz udziałach masowych od 0,01 do 0,05. Wyniki tych badań przedstawiono na wykresach, wraz z wartościami gęstości czystego glikolu etylenowego oraz w tabelach zamieszczonych w dodatku A.

### 4.2.1. Dwutlenek tytanu w glikolu etylenowym — $\text{TiO}_2$ -EG

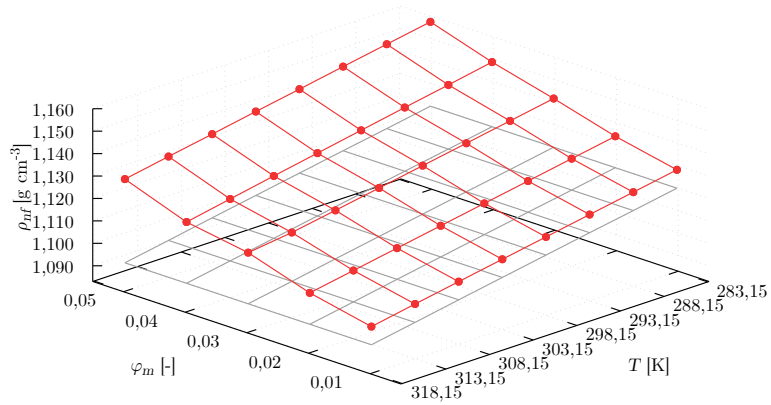
Wyniki otrzymane z pomiarów wartości gęstości nanocieczy  $\text{TiO}_2$ A-EG,  $\text{TiO}_2$ M1-EG oraz  $\text{TiO}_2$ M2-EG zostały przedstawione kolejno na rys. 4.6, 4.7, 4.8. W tabelach A1, A2 oraz A3 zamieszczono otrzymane wartości eksperymentalne gęstości dla tych nanocieczy.

Nanociecze  $\text{TiO}_2$ M1-EG,  $\text{TiO}_2$ M2-EG wykazują podobny wzrost gęstości wraz ze wzrostem udziału masowego nanocząstek, natomiast dla  $\text{TiO}_2$ A-EG wzrost ten jest o

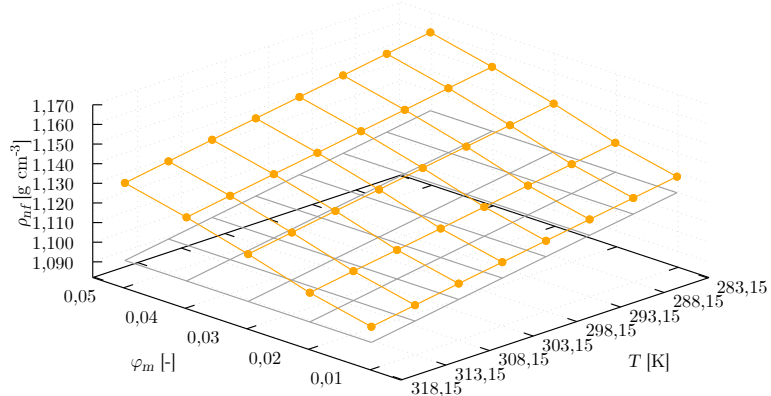
Rysunek 4.6: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Kolorem bordowym przedstawiono dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$ , kolorem szarym wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.**



Rysunek 4.7: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Czerwona siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$ , z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.**



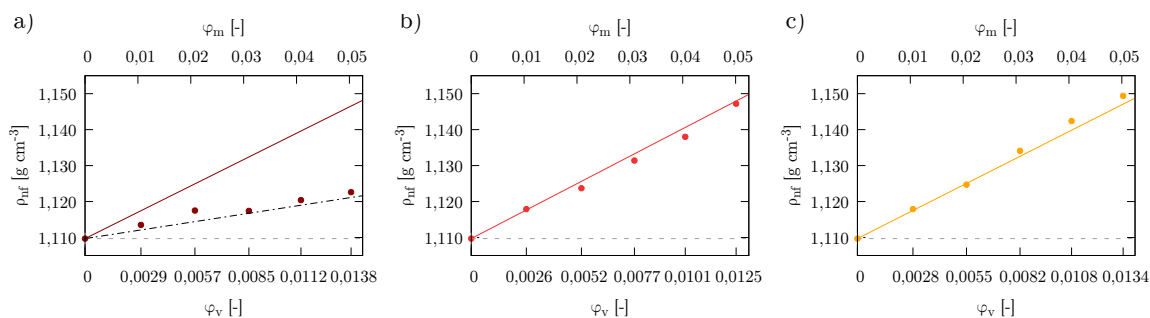
Rysunek 4.8: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Pomarańczowa siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$ , z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.**



około połowę mniejszy. Rysunek 4.9 przedstawia dopasowanie modelu Pak i Cho (1.5) do otrzymanych danych eksperymentalnych wartości gęstości nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$ ,

TiO<sub>2</sub>M1-EG oraz TiO<sub>2</sub>M2-EG. Wyniki pomiarów gęstości dla TiO<sub>2</sub>M1-EG i TiO<sub>2</sub>M2-EG są zgodne z tym modelem, ale dane uzyskane z pomiarów TiO<sub>2</sub>A-EG znacznie od niego odbiegają. Przyczyną tego odchylenia może być inna gęstość anatazu niż podana przez producenta. Do opisanego zależności gęstości od udziału objętościowego do tych nanocząstek zastosowano funkcję liniową:

$$\rho_{bf} = 1,1097 + 0,82805\varphi_v. \quad (4.3)$$



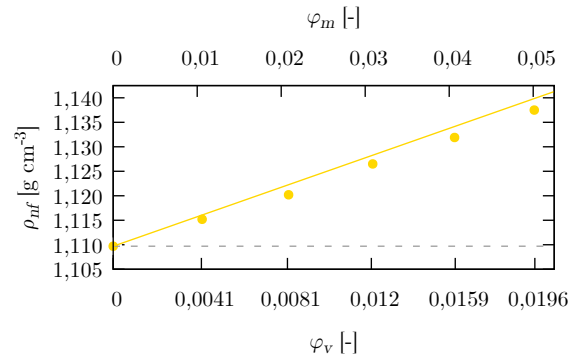
Rysunek 4.9: **Zależność gęstości nanocieczy,  $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek,  $\varphi_v$  w temperaturze 298,15 K.** a) TiO<sub>2</sub>A-EG, b) TiO<sub>2</sub>M1-EG, c) TiO<sub>2</sub>M2-EG. Linie oznaczają, (—) funkcję 1.5, (- · -) funkcję 4.3, (- - -) wartość gęstości czystego glikolu etylenowego.

Różnice w wartościach gęstości poszczególnych nanocieczy można tłumaczyć różnymi średnicami użytych nanocząstek i tworzeniem się aglomeratów na skutek słabych oddziaływań (np. Van der Waalsa). Biorąc pod uwagę fakt, że średnice nanocząstek TiO<sub>2</sub>M1 i TiO<sub>2</sub>M2 są znacznie mniejsze niż TiO<sub>2</sub>A, to drugi aspekt wydaje się być czynnikiem decydującym — jak przedstawiają dane SEM (rys. 3.1), nanocząstki TiO<sub>2</sub>A są w większości zwartymi agregatami. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę zarówno wzrost udziału masowego nanocząstek jak i temperatury, wszystkie nanociecze wykazują takie samo zachowanie. Wyniki badań eksperymentalnych gęstości nanocieczy TiO<sub>2</sub>A-EG, TiO<sub>2</sub>M1-EG oraz TiO<sub>2</sub>M2-EG zostały opublikowane w ref. [286].

#### 4.2.2. Dwutlenek krzemu w glikolu etylenowym — SiO<sub>2</sub>-EG

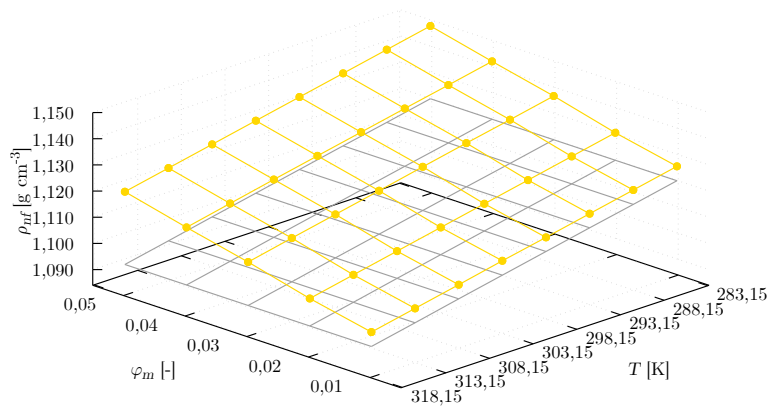
Wyniki otrzymane z pomiarów wartości gęstości nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG przedstawiono na rys. 4.11, a w tabeli A4 zamieszczono ich wartości. Rysunek 4.10 przedstawia dopasowanie modelu Pak i Cho do otrzymanych danych eksperymentalnych wartości gęstości nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG. Na podstawie otrzymanych danych eksperymentalnych stwierdzono, że zwiększenie udziału masowego nanocząstek SiO<sub>2</sub> w nanocieczy powoduje wzrost gęstości. Wartości gęstości nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG były wyższe niż gęstość cieczy bazowej dla wszystkich wartości udziału masowego nanocząstek i temperatur.

Rysunek 4.10: **Zależność gęstości nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG,  $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek,  $\varphi_v$  w temperaturze 298,15 K.** Linie oznaczają, (—) funkcję 1.5, (- -) wartość gęstości czystego glikolu etylenowego.



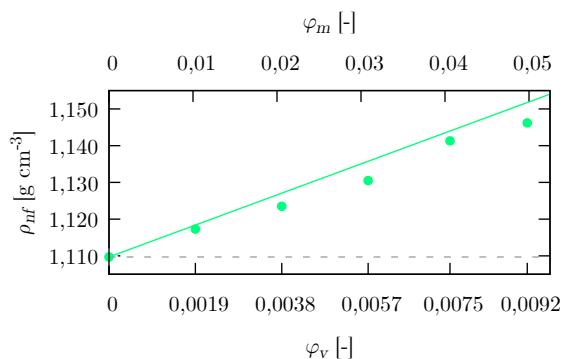
Stwierdzono, że wzrost temperatury prowadzi do zmniejszenia gęstości zarówno nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG, jak i cieczy bazowej. Wyniki badań eksperymentalnych dotyczących gęstości nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG zostały opublikowane w ref. [287].

Rysunek 4.11: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Żółta siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG, z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.

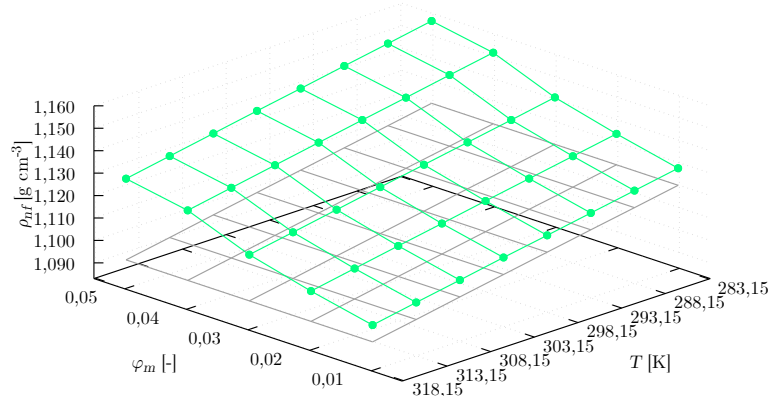


### 4.2.3. Dwutlenek cyrkonu w glikolu etylenowym — ZrO<sub>2</sub>-EG

Zmierzone wartości gęstości nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG zostały przedstawione na rys. 4.13. W tabeli A5 zamieszczono otrzymane wartości eksperymentalne gęstości badanej nanocieczy w zależności od udziału masowego nanocząstek i temperatury. Analizując otrzymane dane można zauważyć, że gęstość nanocieczy rośnie wraz ze wzrostem udziału masowego nanocząstek ZrO<sub>2</sub>. Rysunek 4.12 przedstawia dopasowanie modelu Pak i Cho (1.5) do otrzymanych danych eksperymentalnych wartości gęstości nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG. Temperatura ma istotny wpływ na gęstość nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG ze względu na jej wpływ na właściwości cząsteczek i interakcje między nimi. Wyniki eksperymentalnych pomiarów gęstości nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG zostały opublikowane w ref. [281].



Rysunek 4.12: Zależność gęstości nanocieczy  $ZrO_2$ -EG,  $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek,  $\varphi_v$  w temperaturze **298,15 K**. Linie oznaczają, (—) funkcję 1.5, (- - -) wartość gęstości czystego glikolu etylenowego.



Rysunek 4.13: Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $ZrO_2$ -EG w zakresie temperatur,  $T$ , **283,15–318,15 K**. Jasno zielona siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy  $ZrO_2$ -EG, z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.

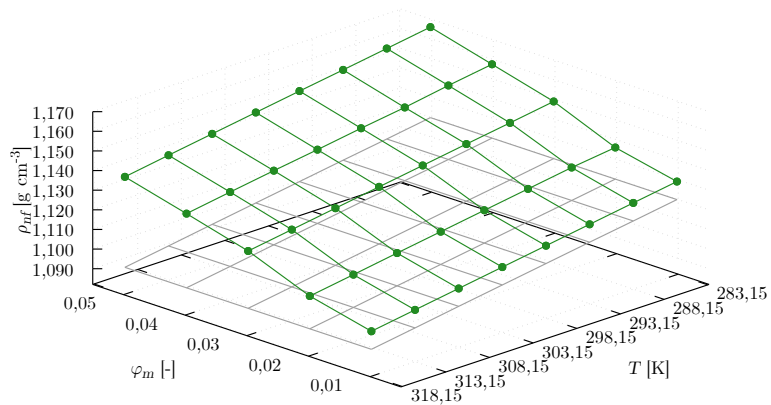
#### 4.2.4. Tlenek indy w glikolu etylenowym — $In_2O_3$ -EG

Otrzymane dane, zamieszone są w tabeli A6. Wskazują one, że wartości gęstości nanocieczy  $In_2O_3$ -EG są większe w porównaniu do wartości czystej cieczy bazowej w badanym zakresie udziału masowego nanocząstek i temperatur. Na rys. 4.14 przedstawiono zmierzone wartości gęstości nanocieczy  $In_2O_3$ -EG. Można zaobserwować wyraźny trend wzrostu gęstości nanocieczy wraz ze wzrostem udziału masowego nanocząstek oraz spadku wraz z rosnącą temperaturą. Rysunek 4.15 przedstawia dopasowanie modelu Pak i Cho (1.5) do otrzymanych danych eksperymentalnych wartości gęstości nanocieczy  $In_2O_3$ -EG. Punkty na wykresie odpowiadają wynikom eksperymentalnym i są rozłożone wzdłuż i w pobliżu linii teoretycznej, co sugeruje, że model Pak i Cho jest w stanie z dobrym przybliżeniem przewidzieć gęstość nanocieczy. Wyniki eksperymentalnych badań dotyczących gęstości nanocieczy  $In_2O_3$ -EG zostały opublikowane w ref. [274].

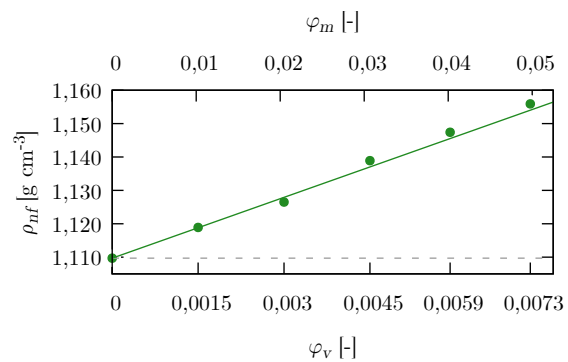
#### 4.2.5. Tlenek magnezu w glikolu etylenowym — $MgO$ -EG

Wyniki badań eksperymentalnych przedstawiono w tabeli A7. Na rys. 4.16 przedstawiono zmierzone wartości gęstości nanocieczy  $MgO$ -EG w zależności od tempera-

Rysunek 4.14: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Zielona siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ , z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.**

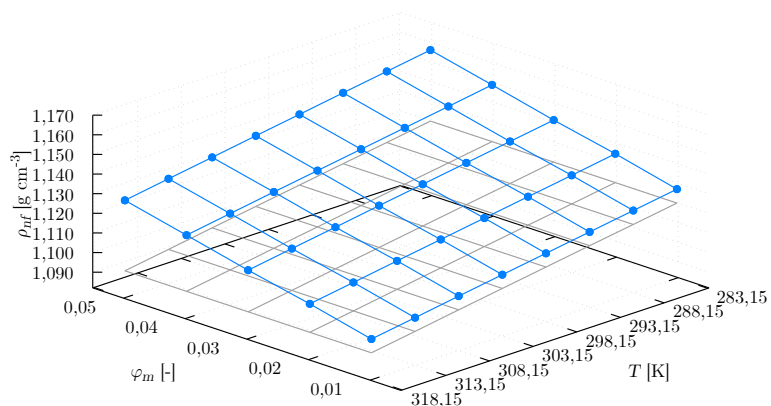


Rysunek 4.15: **Zależność gęstości nanocieczy  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ ,  $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek,  $\varphi_v$  w temperaturze 298,15 K. Linie oznaczają, (—) funkcję 1.5, (- - -) wartość gęstości czystego glikolu etylenowego.**



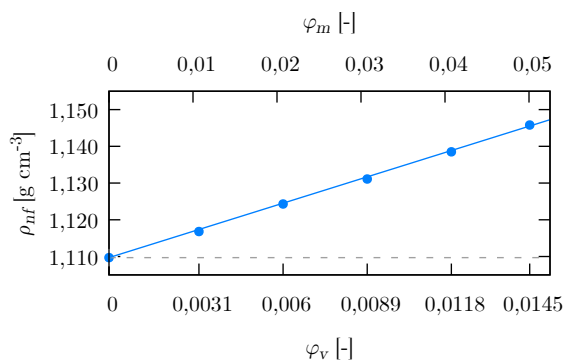
tury w zakresie od 283,15 do 318,15 K oraz udziału masowego nanocząstek od 0,01 do 0,05. Obserwacje wskazują, że nanociecze  $\text{MgO-EG}$  wykazują wzrost wartości gęstości wraz ze wzrostem udziału masowego nanocząstek. Dodatkowo, wyniki eksperymentalne pokazują, że gęstość nanocieczy  $\text{MgO-EG}$  maleje wraz ze wzrostem temperatury dla wszystkich badanych udziałów masowych nanocząstek.

Rysunek 4.16: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{MgO-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Jasno niebieska siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy  $\text{MgO-EG}$ , z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.**



Rysunek 4.17 przedstawia dopasowanie modelu Pak i Cho do otrzymanych danych eksperymentalnych wartości gęstości nanocieczy  $\text{MgO-EG}$ . Model zaproponowany

przez Pak i Cho pokrywa się z otrzymanymi danymi, co wskazuje na jego skuteczność w opisanu badanej zależności. Wnioskiem z przedstawionego dopasowania modelu do danych eksperymentalnych jest potwierdzenie tezy, że zwiększenie udziału objętościowego nanocząstek w nanocieczy MgO-EG prowadzi do liniowego wzrostu wartości gęstości. Otrzymane wyniki eksperymentalne gęstości nanocieczy tlenku magnezu w glikolu etylenowym opublikowano w artykule [274].

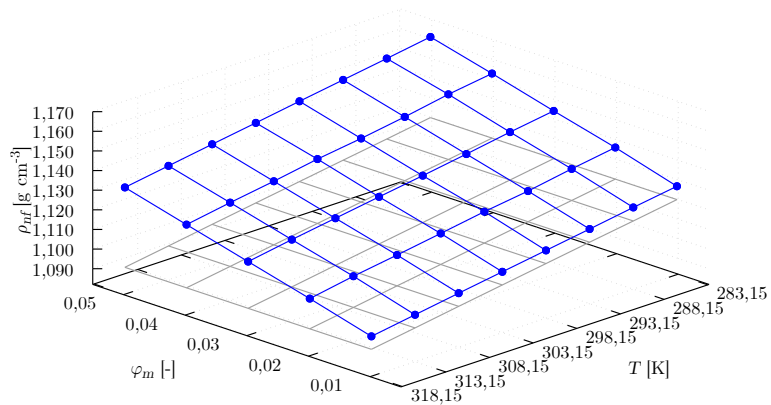


Rysunek 4.17: Zależność gęstości nanocieczy MgO-EG,  $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek,  $\varphi_v$  w temperaturze 298,15 K. Linie oznaczają, (—) funkcję 1.5, (- - -) wartość gęstości czystego glikolu etylenowego.

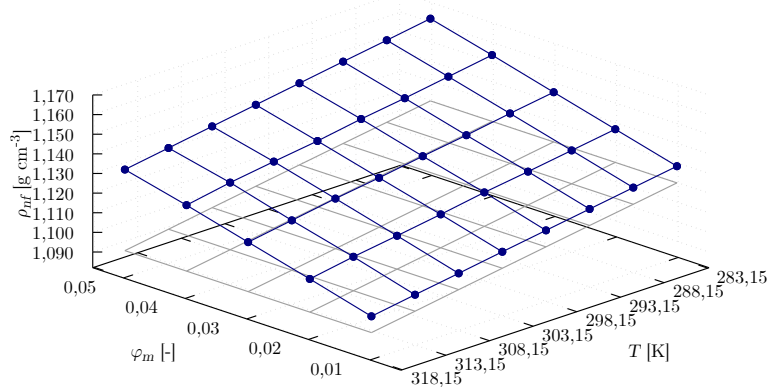
#### 4.2.6. Tlenek cynku w glikolu etylenowym — ZnO-EG

W celu analizy otrzymanych wyników gęstości nanocieczy ZnO14-EG i ZnO25-EG, przeprowadzono ocenę zależności między udziałem masowym nanocząstek a gęstością. Zmierzone wartości gęstości nanocieczy ZnO14-EG oraz ZnO25-EG w zakresie temperatur 283,15–318,15 K oraz udziału masowego nanocząstek od 0,01 do 0,05 zamieszczono kolejno w tabeli A8 oraz A9. Na rys. 4.18 i 4.19 przedstawiono wykres zależności gęstości nanocieczy od udziału masowego nanocząstek i temperatury dla obu badanych nanocieczy. Na rysunkach tych można zauważyć liniową zależność między gęstością nanocieczy a udziałem masowym nanocząstek dla obu próbek. Dodatkowo, obserwuje się spadek wartości gęstości wraz ze wzrostem temperatury. Różnice pomiędzy wartościami gęstości nanocieczy ZnO14-EG i ZnO25-EG są niewielkie i mieszczą się w granicach względnych niepewności. To oznacza, że średni rozmiar nanocząstek ZnO nie wpływa istotnie na gęstość nanocieczy. Można zatem wnioskować, że w badanych zakresach udziału masowego nanocząstek i temperatur, rozmiar cząstek nie jest dominującym czynnikiem wpływającym na gęstość nanocieczy. Przedstawione wyniki dotyczące gęstości tlenku cynku w glikolu etylenowym zostały opublikowane w artykule [274]. Wyniki gęstości są często porównywane z modelem Pak i Cho (1.5), który jest jednym z najbardziej uznanych i szeroko stosowanych modeli w analizie gęstości nanocieczy. Rysunek 4.20 przedstawia dopasowanie modelu Pak i Cho (1.5) do otrzymanych danych eksperymentalnych wartości gęstości nanocieczy ZnO14-EG oraz ZnO25-EG. Otrzymane wyniki danych pokrywają się z modelem Pak i Cho dla obu badanych wielkości nanocząstek ZnO.

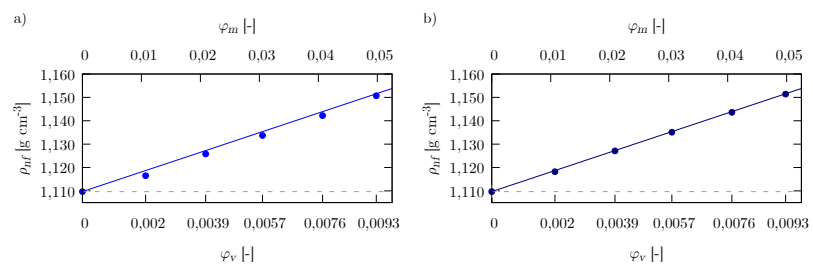
Rysunek 4.18: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy ZnO14-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Niebieska siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy ZnO14-EG, z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.



Rysunek 4.19: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy ZnO25-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Granatowa siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy ZnO25-EG, z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.



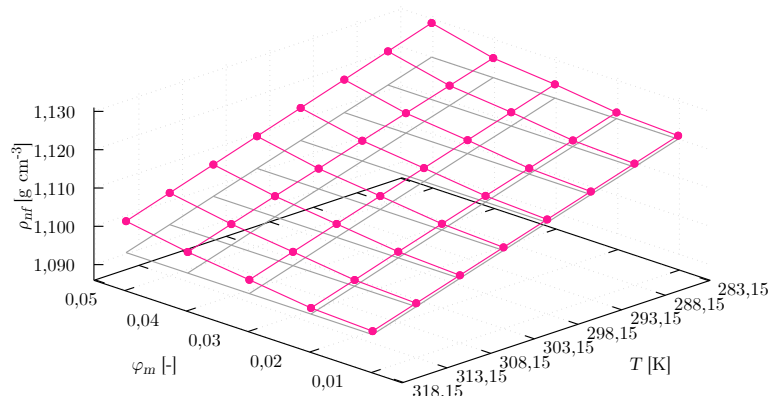
Rysunek 4.20: **Zależność gęstości nanocieczy a) ZnO14-EG, b) ZnO25-EG,  $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek,  $\varphi_v$  w temperaturze 298,15 K.** Linie oznaczają, (—) funkcję 1.5, (- -) wartość gęstości czystego glikolu etylenowego.



#### 4.2.7. Płatki grafenowe w glikolu etylenowym — GF-EG

Zbadano eksperymentalnie wpływ udziału masowego nanocząstek węgla na gęstość nanocieczy w zakresie temperatur od 283,15 K do 318,15 K. W tabeli A10 zamieszczono otrzymane wartości eksperymentalne gęstości badanej nanocieczy. Zaobserwowano wzrost gęstości nanocieczy GF-EG wraz ze zwiększeniem udziału maso-

wego nanocząstek płatków grafenowych. Na rys. 4.21 przedstawiono zmierzone wartości gęstości nanocieczy GF-EG. Widoczny trend wzrostu jest spójny w całym zakresie badanych temperatur, co sugeruje, że dodatek nanocząstek płatków grafenowych wpływa na zwiększenie gęstości nanocieczy w porównaniu do czystego glikolu etylenowego. Wyniki badań eksperymentalnych dotyczących gęstości nanocieczy GF-EG opublikowano w ref. [257].



Rysunek 4.21: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy GF-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Zielona siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy GF-EG, z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.

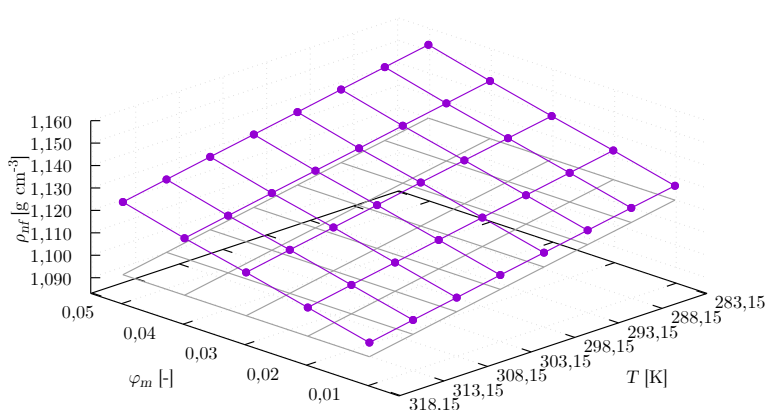
#### 4.2.8. Węglan wapnia w glikolu etylenowym — $\text{CaCO}_3$ -EG

Zbadano eksperymentalnie wpływ udziału masowego nanocząstek węglanu wapnia na gęstość nanocieczy w zakresie temperatur od 283,15 K do 318,15 K. W tabeli A11 zamieszczono otrzymane wartości eksperymentalne gęstości badanej nanocieczy. Obserwuje się wzrost gęstości nanocieczy  $\text{CaCO}_3$ -EG wraz ze zwiększeniem udziału masowego nanocząstek  $\text{CaCO}_3$ . Na rys. 4.22 przedstawiono zmierzone wartości gęstości nanocieczy  $\text{CaCO}_3$ -EG. Widoczny trend wzrostu jest spójny w całym zakresie badanych temperatur, co sugeruje, że dodatek nanocząstek węglanu wapnia wpływa na zwiększenie gęstości nanocieczy w porównaniu do czystego glikolu etylenowego. Rysunek 4.23 przedstawia dopasowanie modelu Pak i Cho do uzyskanych wyników wartości gęstości nanocieczy  $\text{CaCO}_3$ -EG. Model ten będący jednym z uznanych w literaturze opisuje zmiany gęstości nanocieczy spowodowane dodatkiem nanocząstek. Wyniki badań eksperymentalnych dotyczących gęstości nanocieczy  $\text{CaCO}_3$ -EG opublikowano w ref. [274].

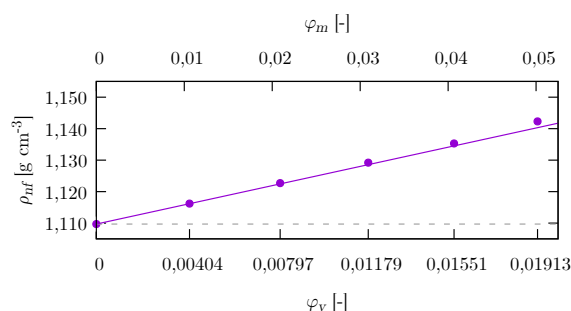
### 4.3. Napięcie powierzchniowe nanocieczy

Wytworzone nanocieczki zostały zbadane pod kątem wartości napięcia powierzchniowego w zakresie temperatur 283,15–318,15 K i udziału masowego nanocząstek w przedziale 0,01–0,05.

Rysunek 4.22: **Zależność gęstości,  $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Zielona siatka przedstawia dane eksperymentalne wartości gęstości dla nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ , z kolei szara siatka wartości gęstości dla czystego glikolu etylenowego.**



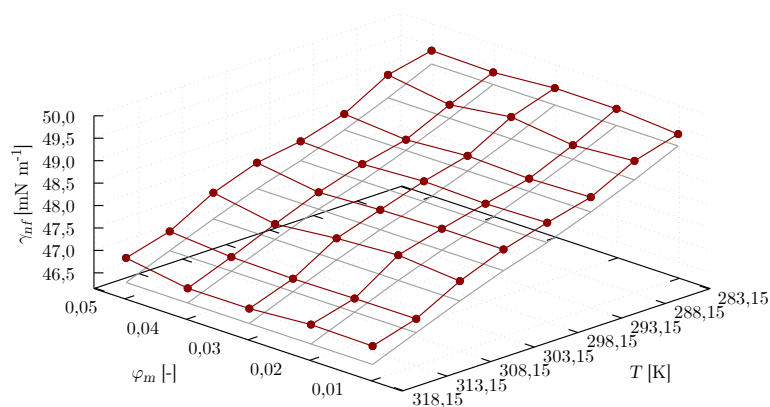
Rysunek 4.23: **Zależność gęstości nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ ,  $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek,  $\varphi_v$  w temperaturze 298,15 K. Linie oznaczają, (—) funkcję 1.5, (- - -) wartość gęstości czystego glikolu etylenowego.**



### 4.3.1. Dwutlenek tytanu w glikolu etylenowym — $\text{TiO}_2\text{-EG}$

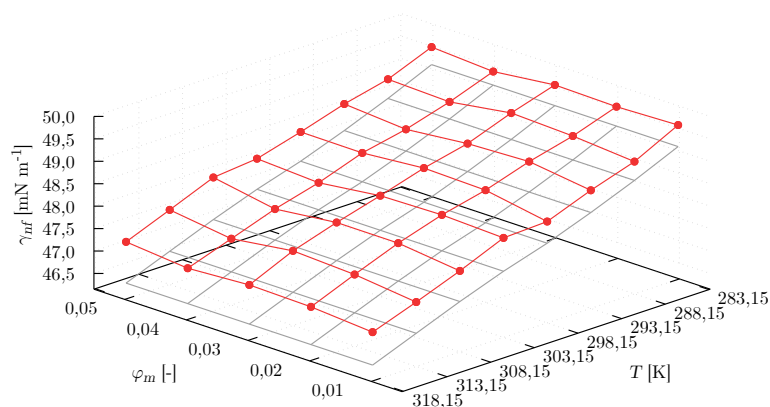
Wszystkie badane nanociecze oparte o nanocząstki dwutlenku tytanu wykazują wzrost wartości napięcia powierzchniowego w odniesieniu do czystego glikolu. Wzrost ten jest widoczny dla badanego zakresu temperatur. Nanocząstki  $\text{TiO}_2\text{A}$  dodane do glikolu etylenowego zwiększają jego wartość napięcia powierzchniowego niezależnie od udziału masowego nanocząstek. Na rysunku 4.24 przedstawiono zebrane wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$  w zakresie temperatur 283,15–318,15 K oraz w zakresie udziału masowego nanocząstek 0,01–0,05. Dla badanych temperatur wzrost napięcia powierzchniowego w odniesieniu do czystego glikolu etylenowego waha się pomiędzy 0,309  $\text{mN m}^{-1}$  a 0,483  $\text{mN m}^{-1}$ . Uzyskane wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$  przedstawiono w tabeli A1.

Dodatek nanocząstek  $\text{TiO}_2\text{M1}$  do glikolu etylenowego również spowodował wzrost wartości napięcia powierzchniowego. Spośród badanych nanocieczy dwutlenku tytanu, te próbki wykazały najwyższe zwiększenie wartości napięcia powierzchniowego. Wyniki pomiarów eksperymentalnych przedstawiono na rys. 4.25. Można zaobserwować, że dla tych nanocieczy wzrost udziału masowego nanocząstek nie wpływa na dalszy wzrost wartości napięcia powierzchniowego. Nanociecze  $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$  w badanej temperaturze 283,15 K wykazują wzrost wartości napięcia powierzchniowego o średnio 0,413  $\text{mN m}^{-1}$ .



Rysunek 4.24: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Czerwona siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$ , z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.

W tabeli A2 przedstawiono wyniki eksperymentalne wartości napięcia powierzchniowego oraz gęstości nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$ .

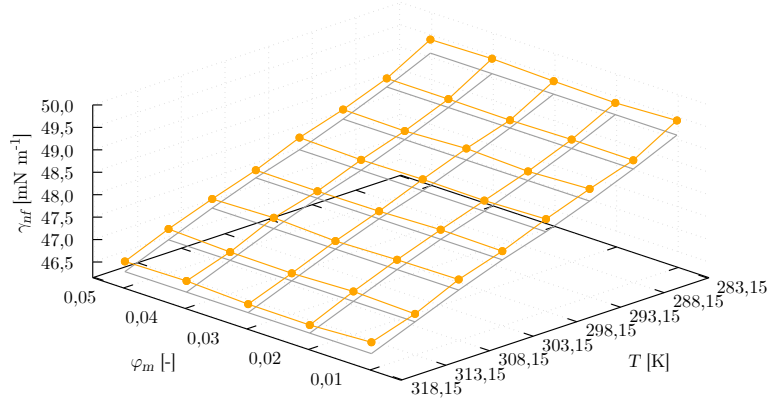


Rysunek 4.25: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Pomarańczowa siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$ , z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.

Wytworzone nanociecze oparte o nanocząstki  $\text{TiO}_2\text{M2}$  wykazują zbliżony wzrost wartości napięcia powierzchniowego w zakresie badanych udziałów masowych, jednak spośród badanych nanocząstek dwutlenku tytanu,  $\text{TiO}_2\text{M2}$  wywiera najmniejszy wpływ na napięcie powierzchniowe cieczy bazowej. Biorąc pod uwagę badany zakres temperatur wzrost napięcia powierzchniowego w odniesieniu do czystego glikolu etylenowego waha się pomiędzy  $0,181 \text{ mN m}^{-1}$  a  $0,303 \text{ mN m}^{-1}$ . Na rysunku 4.26 przedstawiono wyniki pomiarowe wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$  w zakresie temperatur 283,15–318,15 K oraz udziału masowego nanocząstek od 0,01 do 0,05. Użyte wartości pomiarowe napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$  zostały przedstawione w tabeli A3.

Wartości napięcia powierzchniowego zarówno cieczy bazowej jak i badanych nano-

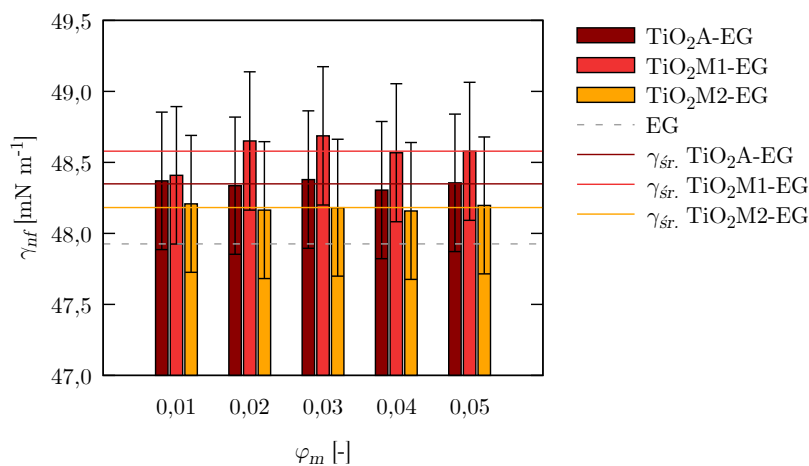
Rysunek 4.26: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Jasno pomarańczowa siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$ , z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.



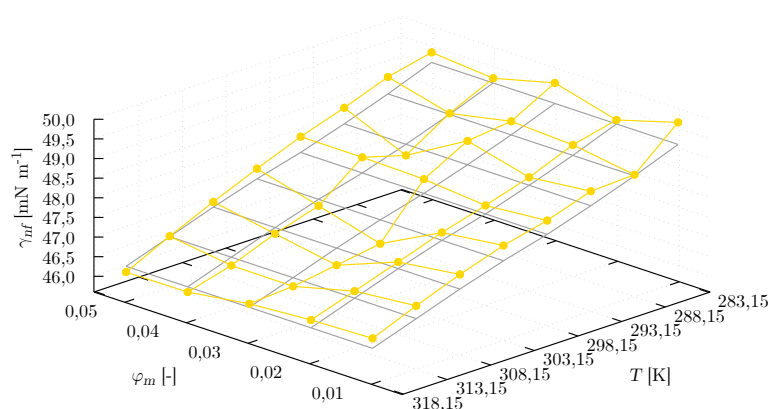
cieczy dwutlenku tytanu w glikolu etylenowym, maleją wraz ze wzrostem temperatury. Jednak wszystkie nanociecze zawierające nanocząstki dwutlenku tytanu wykazują dla całego badanego zakresu temperatur zwiększenie wartości napięcia powierzchniowego w odniesieniu do czystej cieczy bazowej niezależnie od udziału masowego nanocząstek. Pomimo wzrostu temperatury próbek, wzrost wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$  i  $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$  w stosunku do cieczy bazowej utrzymuje się na podobnym poziomie. Rysunek 4.27 przedstawia wartości napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{-EG}$  dla temperatury 298,15 K w funkcji udziału masowego nanocząstek wraz z wartościami uśrednionymi. Wszystkie uzyskane dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$ ,  $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$  i  $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$  opublikowano w artykule naukowym ref. [286].

### 4.3.2. Dwutlenek krzemu w glikolu etylenowym — $\text{SiO}_2\text{-EG}$

Wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{SiO}_2\text{-EG}$  w zakresie temperatur 283,15–318,15 K przedstawiono na rysunku 4.28. Dodanie nanocząstek do płynu bazowego nieznacznie wpływa na napięcie powierzchniowe. Jednak uzyskane dane mieszczą się w granicach niepewności pomiarowej dla literaturowej wartości napięcia powierzchniowego glikolu etylenowego 48,02  $\text{mN m}^{-1}$  [273]. Wszystkie uzyskane dane pomiarowe przedstawiono w tabeli A4. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że dodanie nanocząstek  $\text{SiO}_2$  do glikolu etylenowego w badanych udziałach masowych nie wpływa znacząco na napięcie powierzchniowe cieczy bazowej. Rysunek 4.29 przedstawia wartości napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy  $\text{SiO}_2\text{-EG}$  dla temperatury 298,15 K w funkcji udziału masowego nanocząstek wraz z uśrednioną wartością równą 48,273  $\text{mN m}^{-1}$ . Przedstawione wyniki eksperymentalne napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{SiO}_2\text{-EG}$  zostały opublikowane w artykule [287].



Rysunek 4.27: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy TiO<sub>2</sub>-EG.** TiO<sub>2</sub>A-EG (ciemnoczerwony), TiO<sub>2</sub>M1-EG (czerwony), TiO<sub>2</sub>M2-EG (pomarańczowy) w funkcji udziału masowego nanocząstek w temperaturze 298,15 K. Linie ciągłe przedstawiają uśrednione wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy, z kolei przerywana linia przedstawia wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego.

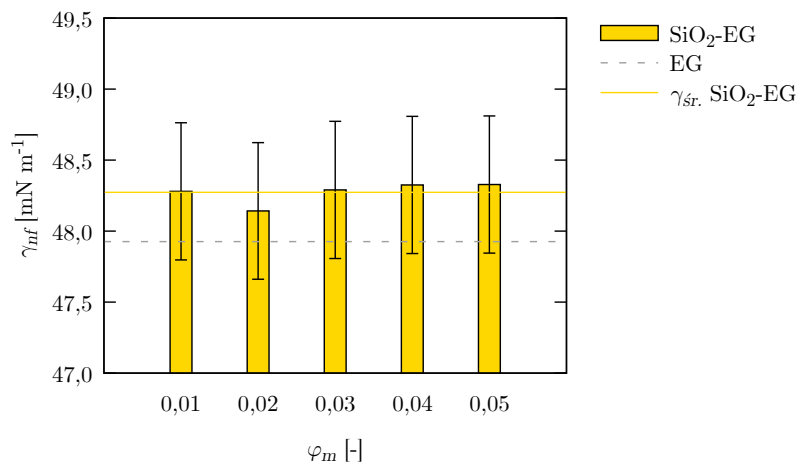


Rysunek 4.28: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Żółta siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG, z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.

### 4.3.3. Dwutlenek cyrkonu w glikolu etylenowym — ZrO<sub>2</sub>-EG

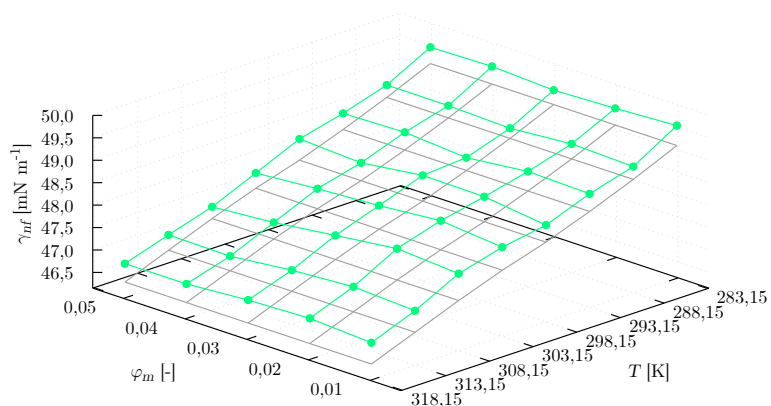
Na rysunku 4.30 zostały przedstawione wyniki doświadczalne wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG w udziale masowym nanocząstek 0,01–0,05 i zakresie temperatur 283,15–318,15 K. Tak jak poprzednio badane nanociecze, ZrO<sub>2</sub>-EG wykazuje wzrost wartości napięcia powierzchniowego w odniesieniu do czystej cieczy bazowej. Zbadane nanociecze ZrO<sub>2</sub>-EG cechują się stabilnym wzrostem napięcia powierzchniowego niezależnie od badanego udziału masowego nanocząstek czy temperatury. Pomimo wzrostu udziału masowego, wartość napięcia powierzchniowego nanocieczy utrzymuje się w okolicach wartości uśrednionej dla danej temperatury. Uśrednione wartości napięcia powierzchniowego w całym zakresie bada-

Rysunek 4.29: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG.** Dwutlenek krzemu w glikolu etylenowym w funkcji udziału masowego nanocząstek w temperaturze 298,15 K. Linia ciągła przedstawia uśrednioną wartość napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG, z kolei przerywana linia przedstawia wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego.

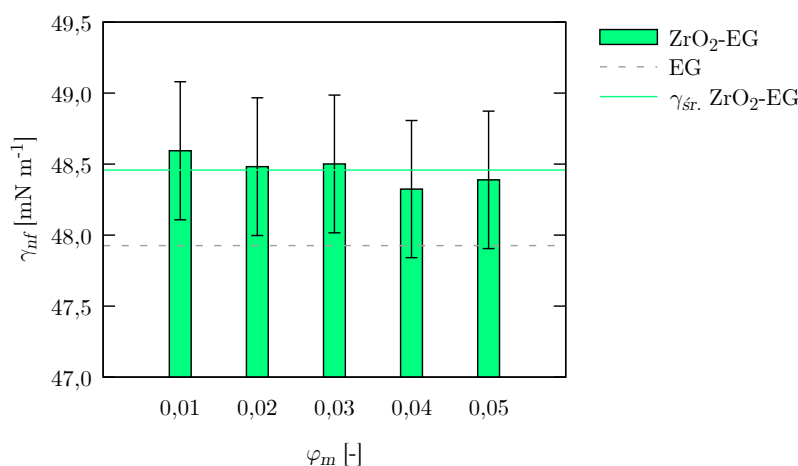


nej temperatury i udziałów masowych nanocząstek mieszczą się w przedziale od 0,279 mN m<sup>-1</sup> do 0,532 mN m<sup>-1</sup>. Uzyskane dane pomiarowe wartości napięcia powierzchniowego jak również gęstości nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG zostały przedstawione w tabeli A5. Rysunek 4.31 przedstawia wartości napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy

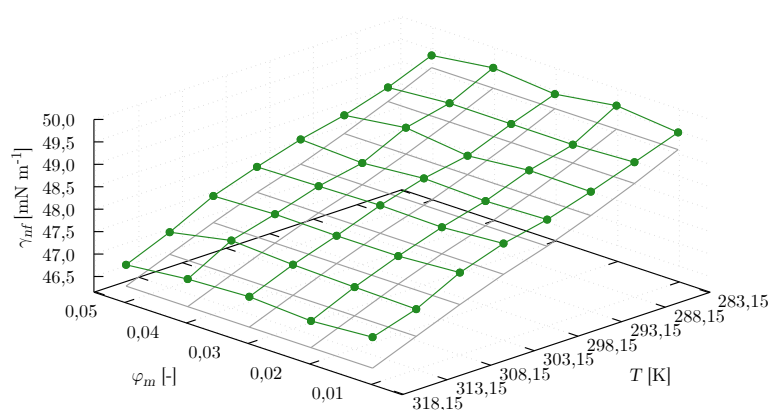
Rysunek 4.30: **Zależność napięcia powierzchniowego, γ<sub>nf</sub>, od udziału masowego nanocząstek, φ<sub>m</sub>, dla nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG w zakresie temperatur, T, 283,15–318,15 K.** Jasno zielona siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG, z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.



ZrO<sub>2</sub>-EG dla temperatury 298,15 K w funkcji udziału masowego nanocząstek wraz z wartością uśrednioną. Na rysunku można zaobserwować że wszystkie badane udziały masowe nanocząstek w temperaturze 298,15 K oscylują wokół wartości średniej. Wartość napięcia powierzchniowego nanocieczy rośnie o pewną wielkość w odniesieniu do czystej cieczy bazowej a następnie utrzymuje się niezależnie od udziału masowego nanocząstek. Jednak schemat ten powtarza się dla całego badanego zakresu temperatur. Przedstawione wyniki eksperymentalne dotyczące napięcia powierzchniowego nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG, zostały uprzednio opublikowane w artykule [281].



Rysunek 4.31: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG.** Dwutlenek cyrkonu w glikolu etylenowym w funkcji udziału masowego nanocząstek w temperaturze 298,15 K. Linia ciągła przedstawia uśrednioną wartość napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG, z kolei przerywana linia przedstawia wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego.



Rysunek 4.32: **Zależność napięcia powierzchniowego, γ<sub>nf</sub>, od udziału masowego nanocząstek, φ<sub>m</sub>, dla nanocieczy In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG w zakresie temperatur, T, 283,15–318,15 K.** Zielona siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG, z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.

#### 4.3.4. Tlenek indu w glikolu etylenowym — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG

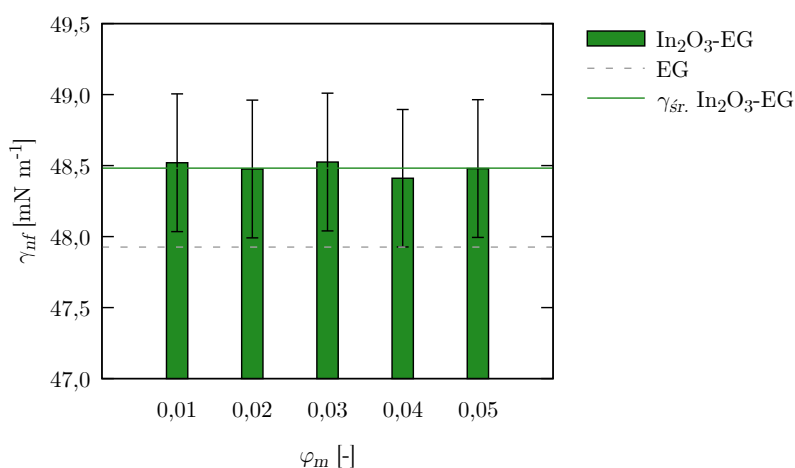
Kolejną zbadaną pod kątem napięcia powierzchniowego nanocieczą był tlenek indu w glikolu etylenowym. Ten rodzaj nanocieczy również wykazuje, że dodatek nanocząstek w glikolu etylenowym zwiększa wartości napięcia powierzchniowego czystej cieczy bazowej. Dane eksperymentalne wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG w zakresie temperatur od 283,15 K do 318,15 K i udziału masowego nanocząstek od 0,01 do 0,05 zostały przedstawione na rys. 4.32. Również w przypadku nanocieczy tlenku indu w glikolu etylenowym można zaobserwować, że wzrost udziału masowego nanocząstek zwiększa wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego lecz tylko do pewnej wartości. Liniowy wzrost zawartości nanocząstek nie powoduje wyraźnego wzrostu wartości napięcia powierzchniowego. Uśrednione wartości

napięcia powierzchniowego w zależności od udziału masowego dla poszczególnych temperatur wykazują wartości w zakresie od  $0,391 \text{ mN m}^{-1}$  do  $0,639 \text{ mN m}^{-1}$ . Uzyskane dane pomiarowe napięcia powierzchniowego przedstawiono w tabeli A6.

Rysunek 4.33 przedstawia wartości napięcia powierzchniowego badanych nanociecicy  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$  dla temperatury  $298,15 \text{ K}$  w funkcji udziału masowego nanocząstek wraz z wartością uśrednioną. Wszystkie udziały masowe nanocząstek poddane badaniom charakteryzują się podobnymi wartościami, koncentrując się wokół wyznaczonej wartości średniej napięcia powierzchniowego wszystkich próbek w danej temperaturze. Otrzymane wartości napięcia powierzchniowego nanociecicy  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$  zostały opublikowane w ref. [274].

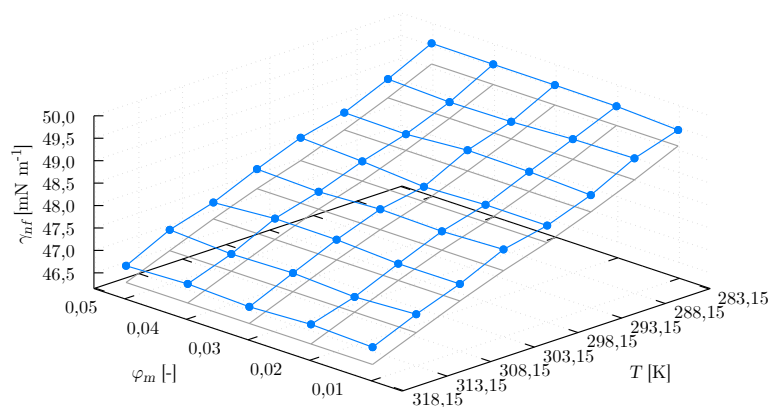
Rysunek 4.33: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanociecicy  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ .**

Tlenek indu w glikolu etylenowym w funkcji udziału masowego nanocząstek w temperaturze  $298,15 \text{ K}$ . Linia ciągła przedstawia uśrednioną wartość napięcia powierzchniowego dla badanych nanociecicy  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ , z kolei przerywana linia przedstawia wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego.



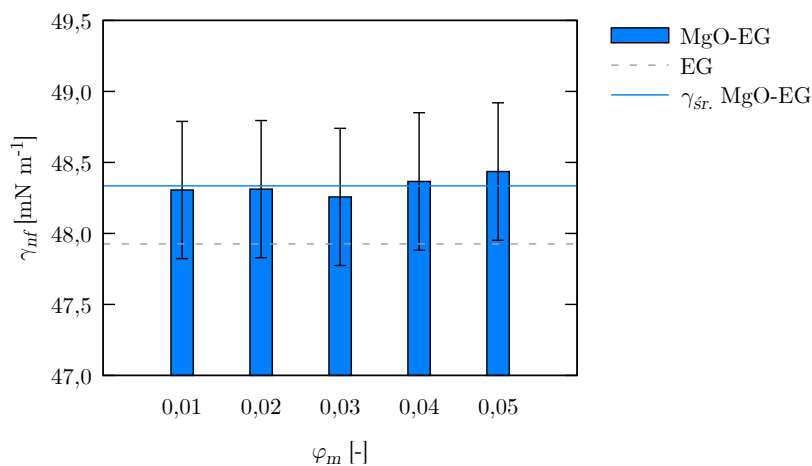
#### 4.3.5. Tlenek magnezu w glikolu etylenowym — MgO-EG

Każda z wytworzonych próbek została zmierzona w zakresie temperatury od  $273,15 \text{ K}$  do  $318,15 \text{ K}$ . Na rys. 4.34 przedstawiono uzyskane dane pomiarowe wraz z wartościami napięcia powierzchniowego czystej cieczy bazowej. Zmierzone nanociecze MgO-EG wykazują wzrost wartości napięcia powierzchniowego w odniesieniu do glikolu etylenowego w całym zakresie badanego udziału masowego nanocząstek i temperatur. Wzrost ten dla każdego udziału masowego oscyluje wokół uśrednionych wartości napięcia powierzchniowego dla danej temperatury. Wartości te w zależności od temperatury mieszczą się w przedziale od  $0,405 \text{ mN m}^{-1}$  do  $0,427 \text{ mN m}^{-1}$ , co wykazuje że ta nanociecz utrzymuje równy wzrost napięcia powierzchniowego w stosunku do cieczy bazowej wraz ze wzrostem temperatury. Zmierzone wartości napięcia powierzchniowego nanociecicy MgO-EG zostały zamieszczone w tabeli A7. Rysunek 4.35 przedstawia wartości



Rysunek 4.34: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy MgO-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Jasno niebieska siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy MgO-EG, z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.

napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy MgO-EG dla temperatury 298,15 K w funkcji udziału masowego nanocząstek wraz z wartością uśrednioną. Wszystkie badane udziały masowe zachowują się w taki sam sposób niezależnie od temperatury badanej nanocieczy MgO-EG. Wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy MgO-EG zostały udokumentowane i opublikowane w ref. [274].



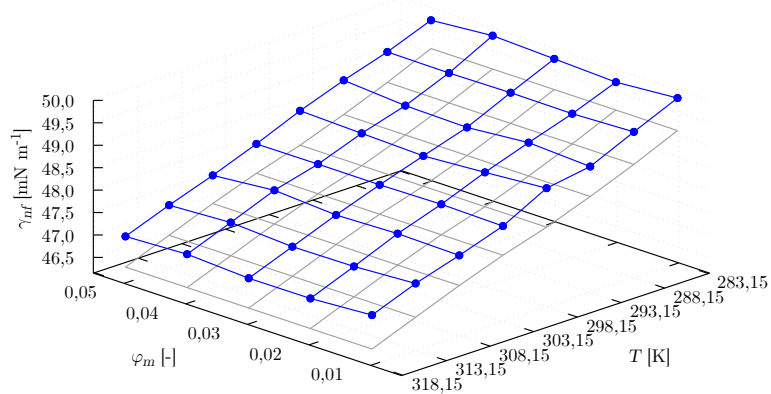
Rysunek 4.35: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy MgO-EG.** Tlenek magnezu w glikolu etylenowym w funkcji udziału masowego nanocząstek w temperaturze 298,15 K. Linia ciągła przedstawia uśrednioną wartość napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy MgO-EG, z kolei przerywana linia przedstawia wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego.

### 4.3.6. Tlenek cynku w glikolu etylenowym — ZnO-EG

Zmierzone wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy tlenku cynku w glikolu etylenowym w dwóch rozmiarach nanocząstek 14 nm i 25 nm przedstawiono na rysunku 4.36 oraz 4.37. Badany wpływ rozmiaru nanocząstek tlenku cynku na wartości napięcia powierzchniowego czystej cieczy bazowej wykazały, że mniejszy rozmiar

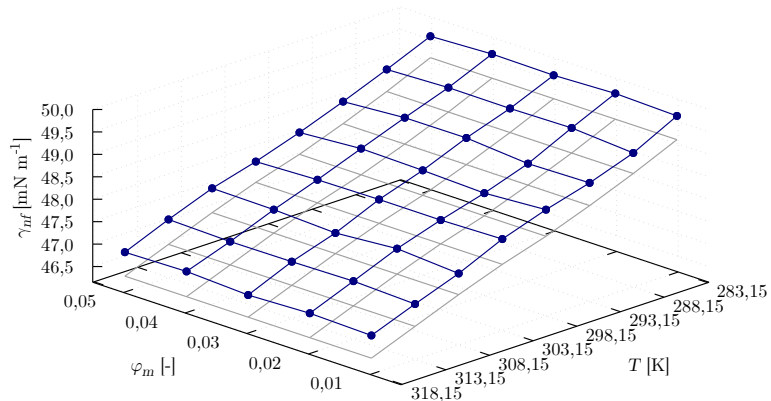
nanocząstek pokazuje większy wzrost wartości napięcia powierzchniowego. Również w przypadku obu tych nanocieczy udział masowy nanocząstek w glikolu etylenowym zdaje się nie wpływać na wzrost wartości napięcia powierzchniowego.

Rysunek 4.36: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy ZnO14-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Niebieska siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy ZnO14-EG, z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.**

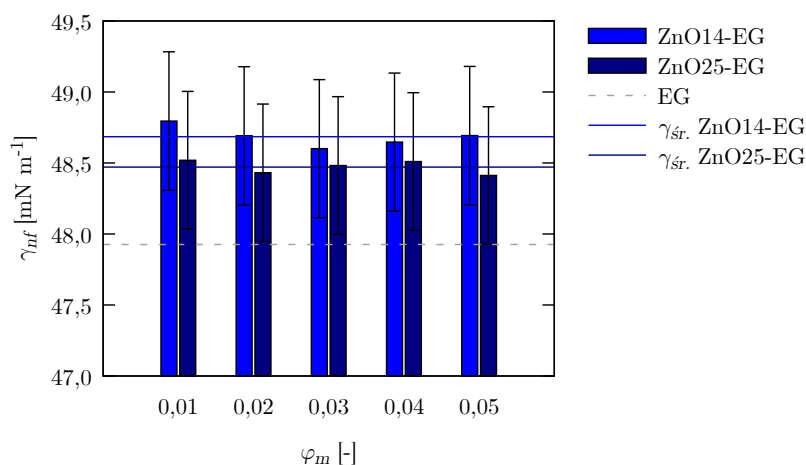


W przypadku nanocieczy ZnO14-EG średnia wartość napięcia powierzchniowego w temperaturze 298,15 K wynosi  $48,685 \text{ mN m}^{-1}$ , przekłada się to na największy wzrost wartości napięcia powierzchniowego w stosunku do czystego płynu bazowego wśród badanych materiałów, i wynosi  $0,648 \text{ mN m}^{-1}$ . Zastosowanie większych nanocząstek w nanocieczy ZnO25-EG spowodowało, że w temperaturze 298,15 K, średni wzrost wartości napięcia powierzchniowego o  $0,434 \text{ mN m}^{-1}$ , a średnia wartość napięcia powierzchniowego wyniosła  $48,471 \text{ mN m}^{-1}$ . Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że w przypadku tlenku cynku w nanocieczach z glikolem etylenowym, mniejszy rozmiar nanocząstek powoduje znacznie większy wzrost napięcia powierzchniowego nanocieczy.

Rysunek 4.37: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy ZnO25-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Granatowa siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy ZnO25-EG, z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.**



Wszystkie otrzymane wartości eksperymentalne dla nanocieczy ZnO14-EG oraz ZnO25-EG zostały zamieszczone w tabelach A8 i A9. Rysunek 4.38 przedstawia wartości napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy ZnO-EG dla temperatury 298,15 K w funkcji udziału masowego nanocząstek wraz z wartościami uśrednionymi. Nanociecze ZnO-EG zostały poddane analizie, a otrzymane wartości napięcia powierzchniowego zostały przedstawione w publikacji [274].

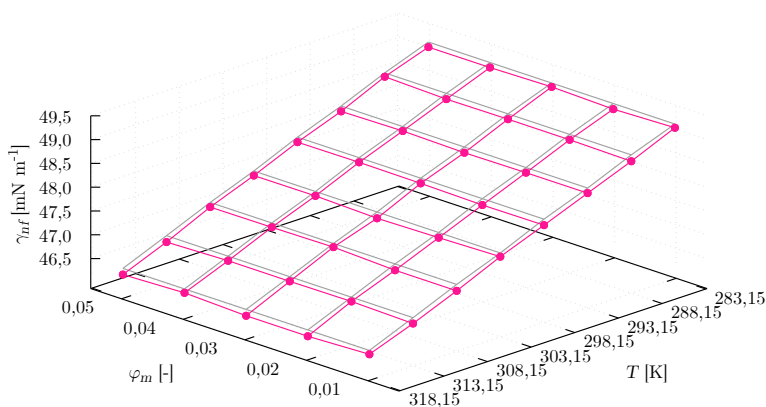


Rysunek 4.38: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy ZnO-EG.** ZnO14-EG (niebieski), ZnO25-EG (granatowy) w funkcji udziału masowego nanocząstek w temperaturze 298,15 K. Linie przedstawiają uśrednione wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy, z kolei przerywana linia przedstawia wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego.

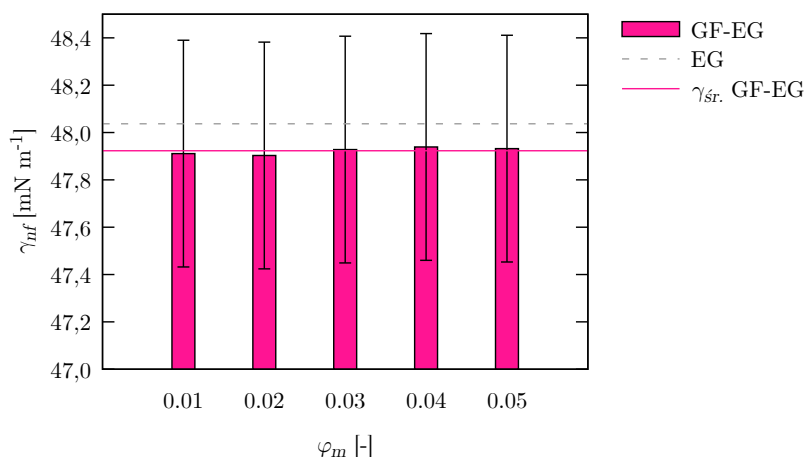
### 4.3.7. Płatki grafenowe w glikolu etylenowym — GF-EG

Pomiary przygotowanych próbek przeprowadzono w przedziale temperatur od 273,15 K do 318,15 K. Dane uzyskane w ramach badań eksperymentalnych wartości napięcia powierzchniowego dla nanocieczy płatków grafenowych w glikolu etylenowym zaprezentowano w tabeli A10. Wyniki te wskazują na tendencję do zmniejszania się wartości napięcia powierzchniowego cieczy bazowej pod wpływem dodanych nanocząstek. Jednocześnie wartość spadku jest zbliżona dla wszystkich badanych udziałów masowych nanocząstek. Na rysunku 4.39 zaprezentowano zgromadzone wyniki pomiarów wraz z napięciem powierzchniowym czystej cieczy bazowej. Rysunek 4.40 przedstawia wartości napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy GF-EG dla temperatury 298,15 K w funkcji udziału masowego nanocząstek wraz z wartościami uśrednionymi. Pomiary wykazały, że niezależnie od zastosowanego udziału masowego nanocząstek i temperatury, nanociecz węglanu wapnia w glikolu etylenowym zachowuje się w sposób zbliżony. Dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego nanocieczy GF-EG zostały opublikowane w ref. [257].

Rysunek 4.39: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy GF-EG w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K. Jasno niebieska siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy GF-EG, z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.**

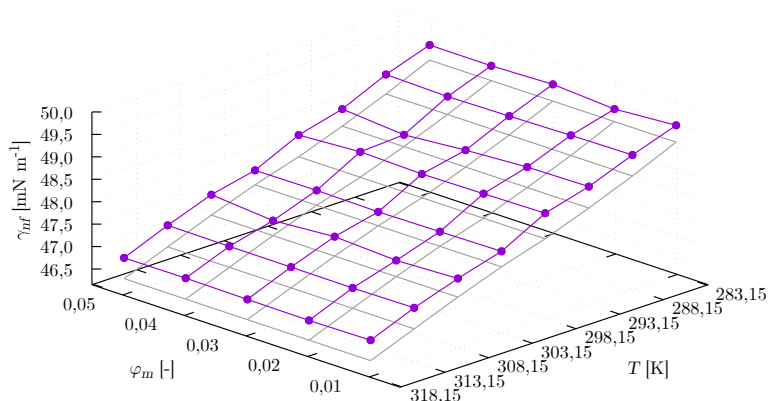


Rysunek 4.40: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy GF-EG. Tlenek magnezu w glikolu etylenowym w funkcji udziału masowego nanocząstek w temperaturze 298,15 K. Linia ciągła przedstawia uśrednioną wartość napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy GF-EG, z kolei przerywana linia przedstawia wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego.**



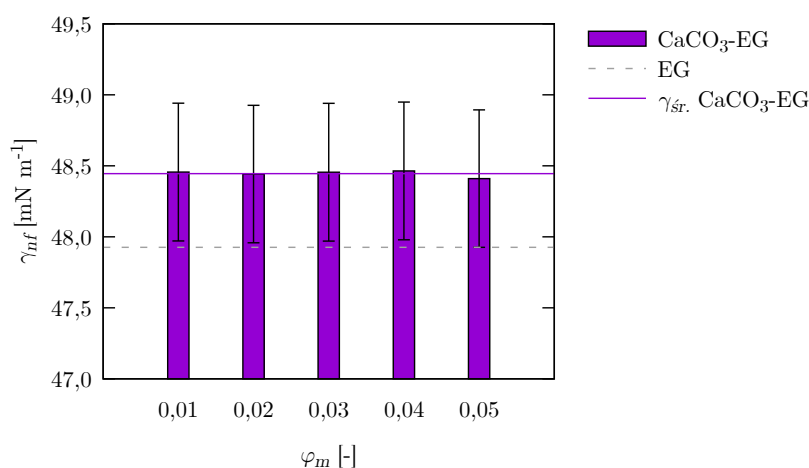
### 4.3.8. Węglan wapnia w glikolu etylenowym — CaCO<sub>3</sub>-EG

Pomiary przygotowanych próbek przeprowadzono w przedziale temperatur od 273,15 K do 318,15 K. Dane uzyskane w ramach badań eksperymentalnych wartości napięcia powierzchniowego dla węglanu wapnia w glikolu etylenowym zaprezentowano w tabeli A11. Wyniki te wskazują na tendencję do zwiększania się wartości napięcia powierzchniowego cieczy bazowej pod wpływem dodanych nanocząstek. Jednocześnie wartość wzrostu jest zbliżona dla wszystkich badanych udziałów masowych nanocząstek. Na rysunku 4.41 zaprezentowano zgromadzone wyniki pomiarów wraz z napięciem powierzchniowym czystej cieczy bazowej. Rysunek 4.42 przedstawia wartości napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy CaCO<sub>3</sub>-EG dla temperatury 298,15 K w funkcji udziału masowego nanocząstek wraz z wartościami uśrednionymi. Wszystkie



Rysunek 4.41: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , dla nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$  w zakresie temperatur,  $T$ , 283,15–318,15 K.** Jasno niebieska siatka przedstawia dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego dla nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ , z kolei szara siatka dla czystego glikolu etylenowego.

badane udziały masowe nanocząstek wykazują podobne zachowanie dla nanocieczy węglanu wapnia w glikolu etylenowym niezależnie od temperatury. Przedstawione wyniki eksperymentalne dotyczące napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ , zostały uprzednio opublikowane w artykule [268].



Rysunek 4.42: **Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ .** Tlenek magnezu w glikolu etylenowym w funkcji udziału masowego nanocząstek w temperaturze 298,15 K. Linia ciągła przedstawia uśrednioną wartość napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ , z kolei przerywana linia przedstawia wartość napięcia powierzchniowego czystego glikolu etylenowego.

### 4.3.9. Podsumowanie rezultatów badań nad napięciem powierzchniowym nanocieczy

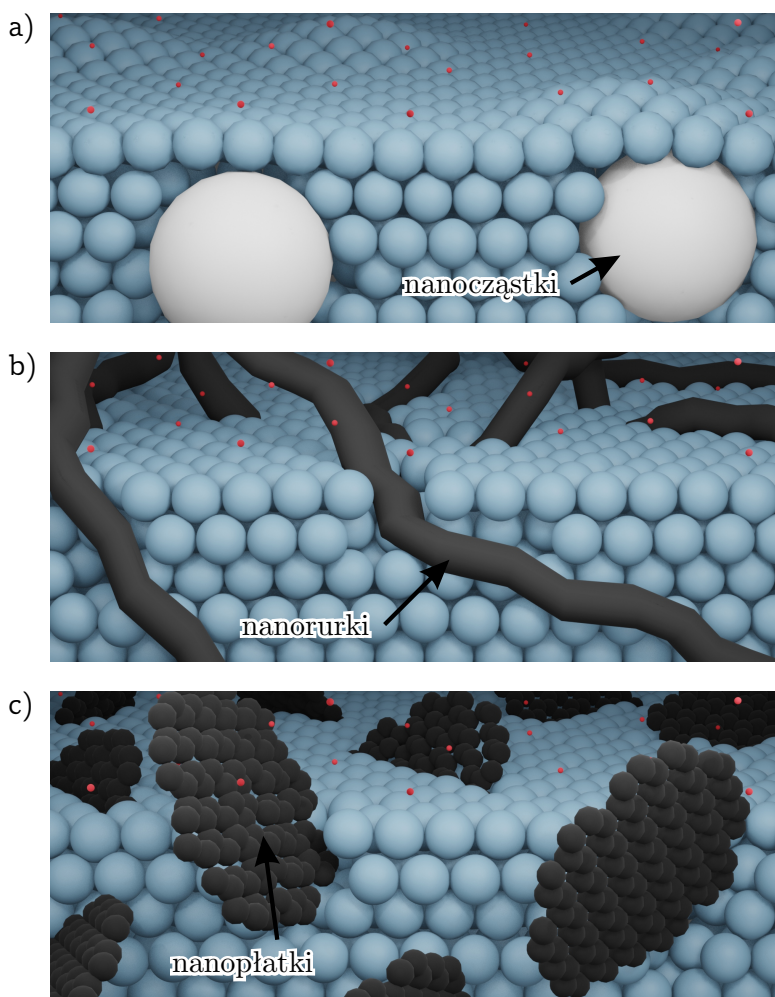
Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że dodatek nanocząstek do cieczy bazowej powoduje zmianę wartości napięcia powierzchniowego. Zmiana ta była zależna od rodzaju nanocząstek. Zauważono również, że zmiana wartości napięcia powierzchniowego nie zależy od udziału masowego nanocząstek w badanym zakresie. Te obserwacje mogą mieć znaczące implikacje dla przemysłowych zastosowań nanocieczy, w dziedzinach takich jak farmacja i systemy wymiany ciepła, gdzie kontrola właściwości międzyfazowych jest kluczowa. W kolejnych sekcjach zbadano wpływ udziału masowego nanocząstek poniżej 0,01 na wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy, oraz zaproponowano wyjaśnienie przyczyny takiego zachowania.

### 4.4. Wpływ udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe

Analizując wyniki eksperymentalne zbadanych nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{-EG}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-EG}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-EG}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ ,  $\text{MgO-EG}$ ,  $\text{ZnO-EG}$ ,  $\text{GF-EG}$  oraz  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$  można zauważyć zmianę wartości napięcia powierzchniowego w stosunku do czystej cieczy bazowej. Zmiana ta jest specyficzna dla użytych nanocząstek i stała dla udziału masowego w zakresie 0,01–0,05 w danej temperaturze.

Mając na uwadze zaobserwowane zjawisko założono, że zwiększanie udziału masowego nanocząstek w cieczy bazowej będzie zwiększało bądź zmniejszało napięcie powierzchniowe tylko do pewnej wartości charakterystycznej dla danego materiału. Dodanie nanocząstek do cieczy powoduje, że część z nich rozprzestrzenia się w objętości cieczy, natomiast inne cząstki lokalizują się na granicy faz ciecz-gaz. To zróżnicowane rozmieszczenie nanocząstek jest kluczowe dla zrozumienia, w jaki sposób wpływają na napięcie powierzchniowe cieczy. Doprowadza to do wniosku, że na określonej powierzchni może znajdować dana liczba nanocząstek, które będą brały udział w zmianie wartości napięcia powierzchniowego cieczy bazowej.

Analiza zebranych danych doświadczalnych wskazuje na to, że kształt zastosowanych nanocząstek w nanocieczy wpływa na zmianę wartości napięcia powierzchniowego [280, 288, 289]. Nanocząstki o kształcie kulistym lub kubicznym powodują wzrost napięcia powierzchniowego płynu bazowego, natomiast nanocząstki o kształcie płatków lub rurek spowodują jego spadek. Te nanocząstki, przebijając powierzchnię międzyfazową, mogą przyczyniać się do obniżenia wartości napięcia powierzchniowego. Uproszczony schemat tego zjawiska przedstawiono na rys. 4.43. W kolejnych podsekcjach przedstawiono eksperymentalną weryfikację wpływu udziału masowego nanocząstek



Rysunek 4.43: **Hipotetyczne zachowywanie się nanocząstek o różnych kształtach na powierzchni nanociecicy.** a) nanocząstki sferyczne, b) nanorurki c) nanopłatki. Nanocząstki w kształcie nanorurek i nanopłatków przebijają powierzchnię nanociecicy powodując spadek wartości napięcia powierzchniowego. Opracowano na podstawie ref. [290].

na napięcie powierzchniowe cieczy bazowej, oraz zaproponowano empiryczny model napięcia powierzchniowego, którego celem jest wyjaśnienie mechanizmów kształtujących napięcie powierzchniowe nanociecicy. Ogólnie rzecz biorąc, badania te zapewniają wgląd w mechanizmy kształtowania napięcia powierzchniowego i mogą stanowić wkład do głębszego zrozumienia tej właściwości cieczy.

#### 4.4.1. Weryfikacja eksperymentalna założonych mechanizmów kształtujących napięcie powierzchniowe nanociecicy

W celu weryfikacji hipotezy, że zwiększenie udziału masowego nanocząstek w cieczy bazowej prowadzi do wzrostu wartości napięcia powierzchniowego nanociecicy tylko do pewnej granicy, przeprowadzono eksperymenty z wykorzystaniem próbek o różnych udziałach masowych. Do badań wyselekcjonowano nanocząstki dwutlenku tytanu, tlenku indu, tlenku cynku oraz wielościenne nanorurki węglowe. Wybór dwutlenku tytanu do badań był uzasadniony specyficznym rozmiarem jego nanocząstek, co umożliwiło szczegółową analizę wpływu ich wielkości na właściwości napięcia powierzchniowego nanociecicy. Użycie tlenku cynku do badań było podyktowane jego stosunkowo

małym rozmiarem nanocząstek oraz obserwacją, że spośród badanych materiałów, dodatek ZnO do cieczy bazowej wykazuje najwyższy wzrost napięcia powierzchniowego. Dobór tlenku indu uzasadniony jest unikalnym kształtem nanocząstek, zbliżonym do prostopadłościaków. Taki specyficzny kształt pozwalał na zbadanie, jak geometria nanocząstek wpływa na właściwości napięcia powierzchniowego nanocieczy. Z tego samego powodu wybrano wielościenne nanorurki węglowe. Wybór tych nanocząstek miał umożliwić dokładniejszą analizę ich wpływu na napięcie powierzchniowe nanocieczy. Dodatkowo dane eksperymentalne napięcia powierzchniowego nanocieczy wytworzonych za pomocą tych nanocząstek w glikolu etylenowym nie były wcześniej dostępne w literaturze.

Dla badanych nanocząstek tlenków metali w glikolu etylenowym przygotowano nanociecze o udziale masowym od 0,0001 do 0,01, i zmierzono ich wartości napięcia powierzchniowego w temperaturze 298,15 K. W przedziale udziału masowego nanocząstek od 0,0001 do 0,003 przygotowano trzydzieści próbek z krokiem 0,0001, a w przedziale udziału masowego od 0,003 do 0,01 przygotowano siedem z krokiem 0,001. W przypadku nanocieczy zawierających wielościenne nanorurki węglowe w glikolu etylenowym przygotowano próbki w zakresie udziału masowego nanocząstek od 0,000001 do 0,0005 i podobnie jak w przypadku nanocząstek tlenków metali, zmierzono ich napięcie powierzchniowe w temperaturze 298,15 K. Próbki nanocieczy MWCNT-EG przygotowano z krokiem udziału masowego 0,000001 w zakresie od 0,000001 do 0,000005. Dla zakresu udziału masowego nanocząstek od 0,00001 do 0,00005 wytworzono pięć próbek ze skokiem 0,00001, z kolei dla zakresu 0,0001–0,0005 wytworzono również pięć próbek lecz z przyrostem wynoszącym 0,0001. Próbki GF-EG przygotowano z krokiem udziału masowego 0,000001 w zakresie od 0,000001 do 0,00001. Następnie dla zakresu 0,00001–0,00005, zostało przygotowanych 5 próbek z krokiem 0,00001. Dla zakresu 0,0001–0,0005 również przygotowano 5 próbek z krokiem 0,0001. Nanociecze BN-EG zostały przygotowane w zakresie 0,0001–0,003 z krokiem 0,0001. Z kolei nanociecze CaCO<sub>3</sub>-EG zostały przygotowane z udziałem masowym nanocząstek od 0,001 do 0,03 i podobnie jak inne badane materiały zostały zmierzone w temperaturze 298,15 K. W zakresie udziału masowego nanocząstek od 0,001 do 0,005 wytworzono pięć próbek ze skokiem 0,001, a w zakresie 0,01–0,03 wytworzono trzy próbki ze skokiem 0,01. Uzyskane wyniki wartości napięcia powierzchniowego wszystkich badanych nanocieczy z nanocząstkami tlenków, przedstawiono w tabeli 4.2, a dla nanocieczy MWCNT-EG, GF-EG i BN-EG odpowiednio w tabeli 4.3, 4.4 i 4.5. Otrzymane dane eksperymentalne przedstawiono również na rys. 4.44. Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 4.2 można zauważyć, że dla nanocieczy opartych o nanocząstki tlenków metali w glikolu etylenowym wartości napięcia powierzchniowego stabilizowały się powyżej udziału masowego nanocząstek wynoszącego 0,0015. Z kolei dla nanocieczy MWCNT-EG, GF-EG i BN-EG, wartość napięcia powierzchniowego malała wraz ze wzrostem udziału masowego na-

nocząstek. W przypadku nanorurek, płatków grafenu oraz azotku boru, nanocieczy osiągały stabilizację przy wartości udziału masowego nanocząstek równej odpowiednio 0,00005, 0,000005 oraz 0,001, co można zaobserwować na rys. 4.44d). Uzyskane dane eksperymentalne potwierdzają zmianę wartości napięcia powierzchniowego czystej cieczy bazowej wraz z dodatkiem nanocząstek. Wyniki pokazują, że w przypadku nanocieczy tlenków metali, wzrost udziału masowego nanocząstek poniżej 0,0015, powoduje przyrost wartości napięcia powierzchniowego. Można zauważyć, że wzrost wartości napięcia powierzchniowego w tym zakresie udziału masowego jest minimalny i zbliżony do określonej względnej niepewności pomiarowej. Niemniej jednak, analiza wykresów

Tabela 4.2: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , nanocieczy TiO<sub>2</sub>-EG, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG oraz ZnO14-EG, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w temperaturze od  $T=298,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .**

	TiO <sub>2</sub> -EG	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	ZnO14-EG
$\varphi_m / -$	$\gamma_{nf} / \text{mN m}^{-1}$	$\gamma_{nf} / \text{mN m}^{-1}$	$\gamma_{nf} / \text{mN m}^{-1}$
0,0000	48,037	48,037	48,037
0,0001	48,050	48,046	48,122
0,0002	48,090	48,011	48,244
0,0003	48,150	48,044	48,334
0,0004	48,140	48,114	48,401
0,0005	48,271	48,268	48,488
0,0006	48,302	48,248	48,455
0,0007	48,228	48,322	48,595
0,0008	48,312	48,342	48,549
0,0009	48,332	48,323	48,649
0,0010	48,409	48,441	48,750
0,0011	48,372	48,533	48,704
0,0012	48,398	48,485	48,523
0,0013	48,304	48,443	48,733
0,0014	48,398	48,460	48,642
0,0015	48,358	48,434	48,516
0,0016	48,314	48,465	48,566
0,0017	48,392	48,459	48,721
0,0018	48,373	48,499	48,686
0,0019	48,420	48,532	48,581
0,0020	48,356	48,511	48,795
0,0021	48,339	48,456	48,489
0,0022	48,427	48,534	48,657
0,0023	48,295	48,528	48,711
0,0024	48,333	48,484	48,802
0,0025	48,425	48,436	48,658
0,0026	48,431	48,472	48,741
0,0027	48,388	48,514	48,766
0,0028	48,321	48,467	48,719
0,0029	48,431	48,472	48,688
0,0030	48,386	48,506	48,618
0,0040	48,338	48,453	48,612
0,0050	48,426	48,534	48,721
0,0060	48,524	48,482	48,578
0,0070	48,471	48,543	48,799
0,0080	48,355	48,424	48,765
0,0090	48,414	48,447	48,688
0,0100	48,409	48,520	48,795

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u_r(p)=0,1$  MPa i  $u_r(T)=0,10$  K.

Tabela 4.3: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , nanocięczy MWCNT-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w temperaturze od  $T=298,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$\varphi_m / -$	$\gamma_{nf} / \text{mN m}^{-1}$
0,000000	48,037
0,000001	47,924
0,000002	47,798
0,000003	47,759
0,000004	47,683
0,000005	47,771
0,000010	47,704
0,000020	47,638
0,000030	47,690
0,000040	47,631
0,000050	47,662
0,000100	47,635
0,000200	47,576
0,000300	47,612
0,000400	47,623
0,000500	47,599

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela 4.4: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , nanocięczy GF-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w temperaturze od  $T=298,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$\varphi_m / -$	$\gamma_{nf} / \text{mN m}^{-1}$
0,000000	48,037
0,000001	47,967
0,000002	47,929
0,000003	47,905
0,000004	47,902
0,000005	47,890
0,000006	47,904
0,000007	47,891
0,000008	47,917
0,000009	47,900
0,000010	47,906
0,000020	47,898
0,000030	47,907
0,000040	47,895
0,000050	47,868
0,000100	47,897
0,000200	47,918
0,000300	47,910
0,000400	47,903
0,000500	47,904

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

wskazuje na istnienie trendu wzrostu wartości napięcia powierzchniowego. Warto zauważyć, iż niepewność wskazuje na możliwość rozbieżności między wartością podaną a rzeczywistą, przy założeniu, że ta pierwsza jest najbardziej prawdopodobna. Dodatkowo, niektóre z obserwowanych zmian wartości napięcia powierzchniowego są większe

Tabela 4.5: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , nanocieczy BN-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w temperaturze od  $T=298,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$\varphi_m / -$	$\gamma_{mf} / \text{mN m}^{-1}$
0,0000	48,037
0,0001	48,006
0,0002	47,904
0,0003	47,855
0,0004	47,784
0,0005	47,739
0,0006	47,760
0,0008	47,687
0,0010	47,709
0,0012	47,657
0,0013	47,653
0,0014	47,760
0,0015	47,721
0,0016	47,684
0,0017	47,660
0,0018	47,714
0,0019	47,721
0,0020	47,710
0,0021	47,726
0,0022	47,780
0,0023	47,773
0,0024	47,671
0,0025	47,675
0,0026	47,734
0,0027	47,711
0,0028	47,625
0,0029	47,720
0,0030	47,763

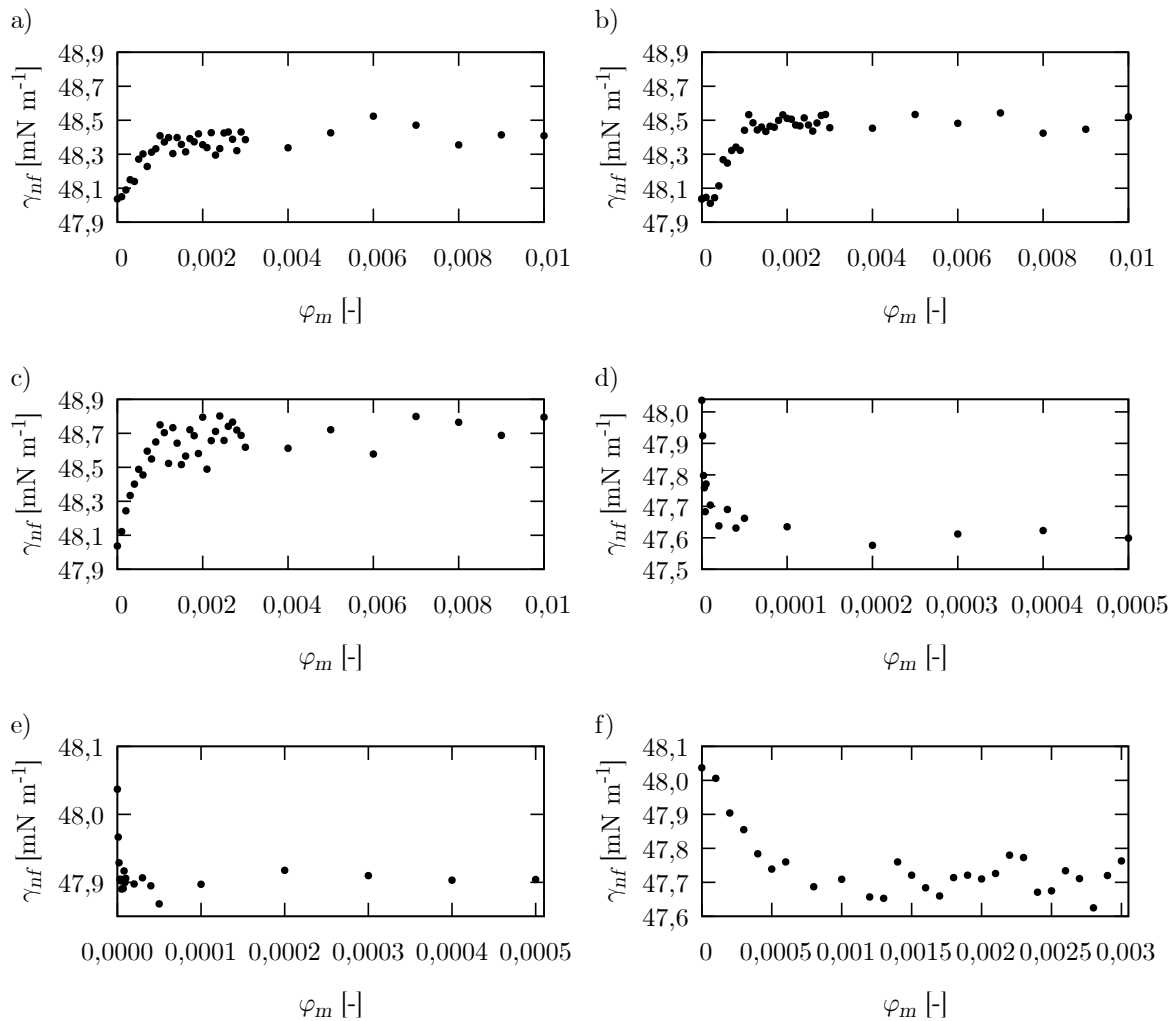
Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

niż zakres niepewności co upewnia w poprawności uzyskanych wyników.

Analiza wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy  $\text{In}_2\text{O}_3$ -EG, pozwoliła na zdefiniowanie trzech głównych obszarów charakteryzujących wpływ udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe nanocieczy: *obszar deficytu*, *obszar zmiany* oraz *obszar nasycenia*. Graficzną prezentację ich występowania ukazano na rys. 4.45.

*Obszar deficytu* — został tak nazwany z powodu niewystarczającego udziału masowego nanocząstek do zmiany wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy. Badane nanociecze  $\text{In}_2\text{O}_3$ -EG dla udziału masowego bliskiego 0, nie wykazywały zmiany wartości napięcia powierzchniowego glikolu etylenowego. Obszar ten nie zawsze występuje, na co wskazują otrzymane wyniki. Wyjaśnieniem tego stanu rzeczy jest to, że nanocząstek w objętości płynu jest na tyle mało, że nie docierają one do powierzchni płynu bazowego, a więc nie biorą udziału w kształtowaniu wartości napięcia powierzchniowego lub ich ilość na powierzchni międzyfazowej jest tak mała, że na nią nie wpływa.

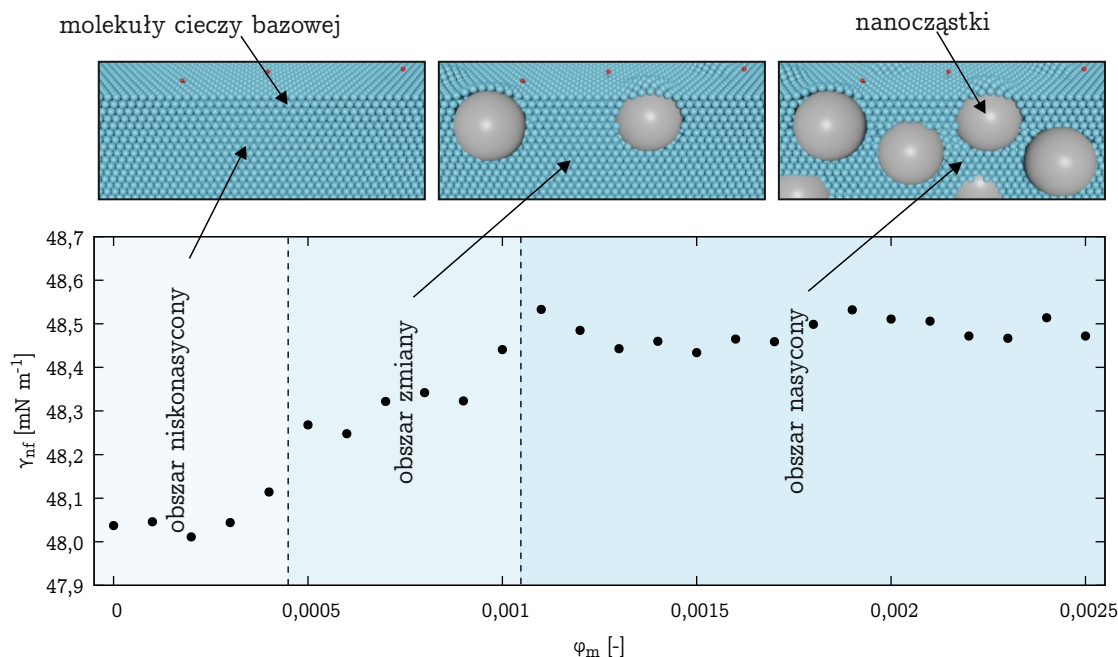
*Obszar zmiany* — związany jest ze wzrostem udziału masowego nanocząstek w cieczy bazowej, który wpływa na zmianę wartości napięcia powierzchniowego na-



Rysunek 4.44: **Zależność napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , od udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ , w temperaturze 298,15 K** a) TiO<sub>2</sub>-EG, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG, c) ZnO14-EG, d) MWCNT-EG, e) GF-EG, f) BN-EG.

nocieczu. W tym obszarze wzrost liczby nanocząstek w cieczy bazowej prowadzi do zauważalnego wpływu na wartość napięcia powierzchniowego. Rosnąca liczba nanocząstek znajdujących się przy powierzchni cieczy, aktywnie wpływa na jej właściwości międzyfazowe.

*Obszar nasycenia* — nazwany został tak ponieważ wzrost udziału masowego nanocząstek w nanocieczu nie powoduje dalszej zmiany wartości napięcia powierzchniowego, które stabilizują się wokół określonej, charakterystycznej dla danego materiału wielkości. Przyczynę takiego zachowania można wytłumaczyć faktem, że na powierzchni międzyfazowej jest miejsce dla skończonej liczby nanocząstek, które mają realny wpływ na napięcie powierzchniowe nanocieczu. Dalsze zwiększanie udziału nanocząstek w objętości nie doprowadzi do wzrostu wartości napięcia powierzchniowego, ponieważ wszystkie możliwe miejsca na powierzchni, w których nanocząstki mogłyby się znaleźć są już zajęte.



Rysunek 4.45: **Uproszczony schemat wyjaśnienia mechanizmu wzrostu napięcia powierzchniowego w nanocieczach.** Wykres przedstawia wyniki badań eksperymentalnych napięcia powierzchniowego nanocieczy In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG z zaznaczonymi obszarami deficytu, wzrostu i nasycenia wraz z prezentacją 3D hipotetycznej powierzchni nanocieczy. Opracowano na podstawie ref. [290].

Zebrane dane eksperymentalne potwierdzają wpływ udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe nanocieczy. Uzupełnienie pomiarów o niskie udziały masowe nanocząstek pozwoliły zidentyfikować trzy charakterystyczne obszary wpływu udziału masowego na napięcie powierzchniowe. Analiza zaprezentowanych wyników pozwala na zaproponowanie modelu empirycznego opisującego zmianę napięcia powierzchniowego dla nanocieczy pod wpływem wzrostu zawartości nanocząstek w cieczy bazowej. Zaproponowany model omówiono w sekcji 4.4.2, a jego dopasowanie do otrzymanych danych eksperymentalnych została porównana z innymi modelami teoretycznymi i empirycznymi, które są dostępne w literaturze.

#### 4.4.2. Empiryczny model napięcia powierzchniowego nanocieczy

W ramach niniejszej pracy doktorskiej opracowano model empiryczny napięcia powierzchniowego nanocieczy, który może posłużyć w analizie interakcji międzyfazowych tych układów. Model ten został stworzony w wyniku obserwacji wyników doświadczalnych, które wskazywały na ograniczenia dotychczasowych podejść w odwzorowywaniu zależności między udziałem masowym nanocząstek a wartością napięcia powierzchniowego. Zidentyfikowana potrzeba głębszego zrozumienia tego zjawiska za-

inspirowała do rozwinięcia nowego narzędzia matematycznego, zdolnego do precyzyjniejszego opisu zachowania nanociecicy. Zaproponowany model empiryczny przedstawia się równaniem:

$$\gamma_{nf} = \gamma_{bf} + A \left( 1 - \frac{1}{e^{\frac{(\varphi_m - C)}{B}} + 1} \right), \quad (4.4)$$

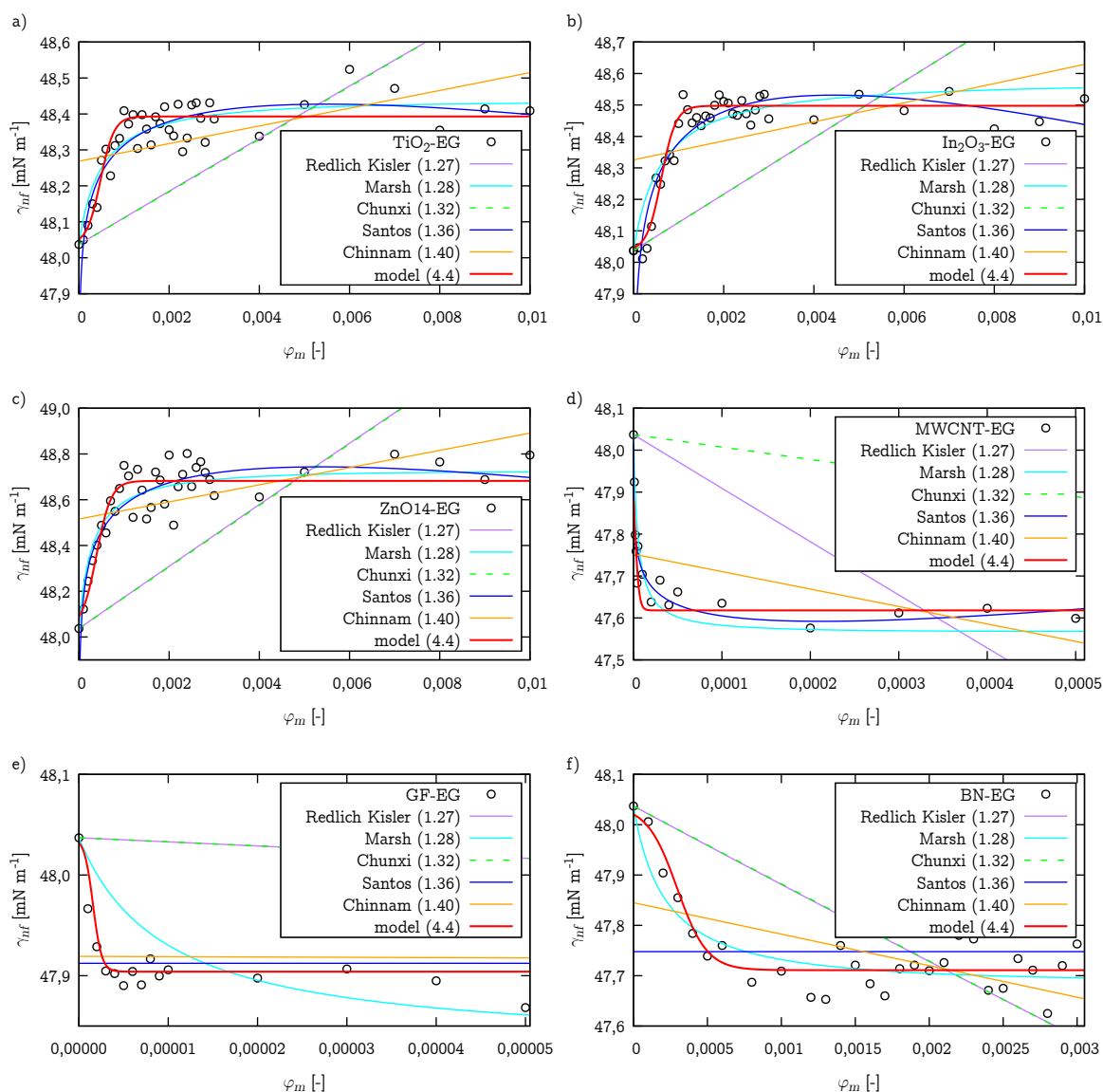
gdzie  $\gamma_{bf}$  reprezentuje wartość napięcia powierzchniowego cieczy bazowej, co jest punktem odniesienia dla każdej nanociecicy,  $\varphi_m$  jest udziałem masowym nanocząstek, a  $A$ ,  $B$  i  $C$  to zmienne parametry. Model ten został opracowany na podstawie analizy danych eksperymentalnych, co pozwoliło na uwzględnienie wpływu udziału masowego nanocząstek. Wprowadzone w modelu parametry  $A$ ,  $B$ , i  $C$  mają znaczenie dla odzwierciedlenia złożonych mechanizmów rządzących napięciem powierzchniowym i określają sens fizyczny:

- Parametr  $A$  — odzwierciedla maksymalną zmianę napięcia powierzchniowego wprowadzany przez nanocząstki. W zależności od jego wartości, dodanie nanocząstek może zwiększyć lub zmniejszyć napięcie powierzchniowe.
- Parametr  $B$  — determinuje szybkość zmian napięcia powierzchniowego w funkcji udziału masowego nanocząstek. Jest odzwierciedleniem dynamiki zmian wartości napięcia powierzchniowego przy rosnącym udziale masowym nanocząstek.
- Parametr  $C$  — reprezentujący przesunięcie funkcji wzdłuż osi udziału masowego, ma znaczenie dla wyznaczenia, przy jakich udziałach masowych nanocząstek zaczynają one efektywnie wpływać na napięcie powierzchniowe nanociecicy.

Powyższe parametry powiązane są ze stałymi materiałowymi użytych nanocząstek i cieczy bazowej. Poznanie tych parametrów może pozwolić na optymalizację nanociecicy pod kątem konkretnych zastosowań, od przemysłu chemicznego, przez biomedycynę, aż po nowoczesne technologie energetyczne.

Poruszone w sekcji 1.9 modele napięcia powierzchniowego dostępne w literaturze zostały porównane z modelem empirycznym (4.4) i przedstawione na rys. 4.46. Dopasowania wszystkich modeli do danych eksperymentalnych badanych nanociecicy TiO<sub>2</sub>-EG, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG, ZnO14-EG, MWCNT-EG, GF-EG, BN-EG zostały wykonane za pomocą programu OriginPro, a współczynniki otrzymane tą drogą zostały zamieszczone w tabeli 4.6. Dotychczasowe modele często niewłaściwie opisywały zjawisko nasycenia powierzchni nanocząstkami, prowadząc do błędnych prognoz zachowania napięcia powierzchniowego przy wyższych udziałach masowych nanocząstek. Zaproponowany model empiryczny, w opozycji do nich, umożliwia dokładne odwzorowanie eksperymentalnie obserwowanych zależności, uwzględniając efekt nasycenia i zmianę napięcia powierzchniowego w szerokim zakresie udziału masowego nanocząstek.

Wyniki eksperymentów potwierdzają zaproponowany model i pokazują jego skuteczność w przewidywaniu wartości napięcia powierzchniowego. Zaproponowany model



Rysunek 4.46: Porównanie modeli numerycznych z uzyskanymi eksperymentalnymi wartościami napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy. a)  $\text{TiO}_2\text{-EG}$ , b)  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ , c)  $\text{ZnO14-EG}$ , d)  $\text{MWCNT-EG}$ , e)  $\text{GF-EG}$ , f)  $\text{BN-EG}$ . Kółka przedstawiają dane eksperymentalne, linie to: czerwona — proponowany model 4.4, fioletowa — funkcja Redlich Kisler 1.27, cyjan — funkcja Marsh 1.28, zielona przerywana — funkcja Chunxi 1.32, niebieska — funkcja Santos 1.36, pomarańczowa — funkcja Chinnam 1.40.

empiryczny stanowi narzędzie, które odzwierciedla zebrane dane eksperymentalne dotyczące analizowanych nanocieczy. Ważność opracowanego modelu dla nauki i technologii leży w jego zdolności do antycypacji zachowań napięcia powierzchniowego nanocieczy, co ma bezpośredni wpływ na ich praktyczne zastosowania w inżynierii, medycynie, oraz technologii materiałowej. W następnej podsekcji przedstawiono równanie oparte na zaproponowanym modelu, które umożliwia wyznaczenie udziału masowego nanocząstek, powyżej którego wartość napięcia powierzchniowego nanocieczy będzie stała.

Tabela 4.6: Współczynniki użyte do dopasowania poszczególnych modeli do zmierzonych wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy.

Model	Nanociecz	Współczynniki			
Redlich-Kister (1.27)		$\alpha_1$	$\alpha_2$		
	TiO <sub>2</sub> -EG	72,35142	23,35142		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	175,18958	225,62374		
	ZnO14-EG	84,79276	94,37827		
	MWCNT-EG	-203,98331	-43,98329		
	GF-EG	-25,68353	-53,05059		
Marsh (1.28)		$\beta_{11}$	$\beta_{21}$		
	TiO <sub>2</sub> -EG	0,84279	-0,99924		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	1,10688	-0,99972		
	ZnO14-EG	1,44173	-0,99954		
	MWCNT-EG	-0,95456	-0,99995		
	GF-EG	-0,42015	-0,9999		
Chunxi (1.32)		$U_{ij}$	$U_{ii}$		
	TiO <sub>2</sub> -EG	47,12067	-42,34116		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	129,73577	-197,62231		
	ZnO14-EG	85,17745	-75,3206		
	MWCNT-EG	-177,09521	117,55349		
	GF-EG	-40,51886	41,81232		
Santos (1.36)		$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	
	TiO <sub>2</sub> -EG	-29,66087	61,60597	-0,99571	
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	-210,73477	425,51726	-0,999	
	ZnO14-EG	-45,97036	95,6121	-0,99588	
	MWCNT-EG	52,00376	-105,7224	-0,9989	
	GF-EG	-0,12468	236,7825	7,43414	
Chinnam (1.40)		$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
	TiO <sub>2</sub> -EG	1,78983	-5,78523	0,64953	-5,73972
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	4,05584	-2,55809	0,63244	-2,53422
	ZnO14-EG	3,92052	-10,62375	0,65693	-10,54577
	MWCNT-EG	-2,7348	-9,01564	0,65512	-8,94846
	GF-EG	-2,25021	-5,78773	0,64941	-5,7422
	BN-EG	-4,56949	-5,78822	0,64938	-5,74268

### 4.4.3. Nasylenie powierzchni nanocząstkami

Jak pokazały wcześniejsze wyniki pomiarów wartości napięcia powierzchniowego badanych próbek, istnieje wartość udziału masowego dla którego występuje wysycenie powierzchni nanocieczy nanocząstkami. Wyznaczenie tej wartości, nazwanej *granicą nasycenia*, pozwoli na lepsze scharakteryzowanie nanocieczy i opracowanie tabel materiałowych. Do wyznaczenia wartości *granicz nasycenia* należy znaleźć wartość asymptoty poziomej napięcia powierzchniowego. Dla proponowanego modelu (4.4) asymptotę można obliczyć jako:

$$\lim_{\varphi_m \rightarrow \infty} \left[ \gamma_{bf} + A \left( 1 - \frac{1}{e^{\frac{(\varphi_m - C)}{B}} + 1} \right) \right] = \gamma_{bf} + A = \gamma_{max}. \quad (4.5)$$

Dla założeń czysto teoretycznych, granica funkcji została obliczona dla  $\varphi_m \rightarrow \infty$ , mimo, że udział masowy nanocząstek zmienia się od 0 do 1. Wartość wyniku uzyskana za pomocą równania (4.5) jest wartością asymptoty, do której będzie dążył proponowany model. Ponieważ funkcja modelu nigdy nie przetnie się z asymptotą, co jest wymagane do określenia nasycenia udziału masowego nanocząstek, wartość asymptoty należy zmniejszyć o wartość tolerancji  $p$ . Zmieniona wielkość asymptoty napięcia powierzchniowego  $\Delta\gamma$  jest dana wzorem:

$$\Delta\gamma = \gamma_{bf} + A - pA, \quad (4.6)$$

gdzie  $p$  jest wartością tolerancji (np. 1%). Przy takich założeniach możliwe jest wyznaczenie punktu nasycenia powierzchni nanocząstkami. Porównując równania (4.4) i (4.6), otrzymuje się wzór, który pozwala obliczyć *granice nasycenia* udziału masowego nanocząstek  $\varphi_{m,sat}$  w nanocieczach, po przekroczeniu której wartość napięcia powierzchniowego nie wzrasta wraz ze wzrostem udziału masowego:

$$\varphi_{m,sat} = B \ln\left(\frac{1}{p} - 1\right) + C. \quad (4.7)$$

Wszystkie parametry użyte do dopasowania zaproponowanego modelu do danych doświadczalnych badanych próbek zestawiono w tabeli 4.7.

Tabela 4.7: **Współczynniki użyte do dopasowania zaproponowanego modelu do danych eksperymentalnych badanych próbek.**

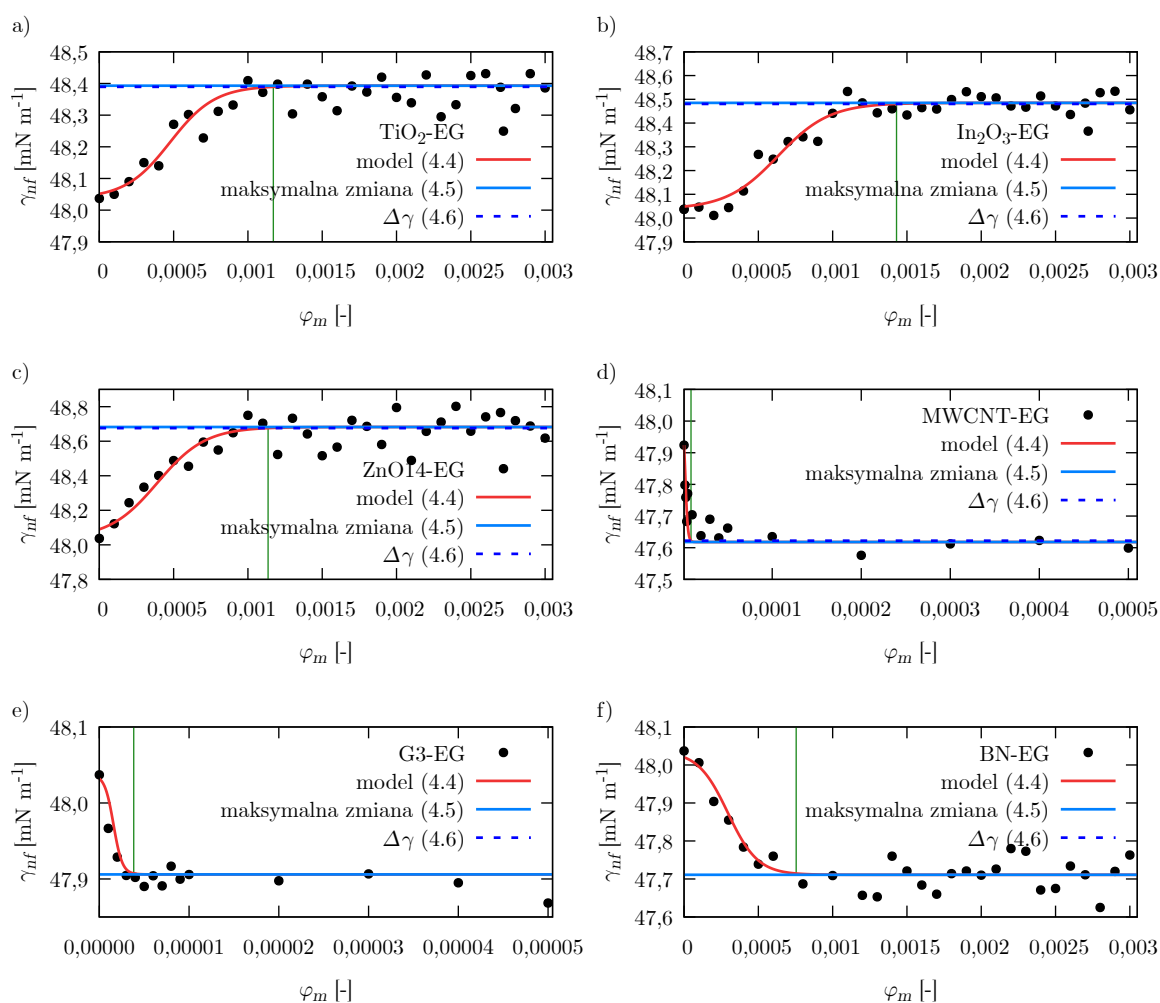
Nanociecz	Współczynniki		
	$A$ [mNm <sup>-1</sup> ]	$B$ [-]	$C$ [-]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	0,44808	$1,736 \cdot 10^{-4}$	$6,320 \cdot 10^{-4}$
TiO <sub>2</sub> -EG	0,356	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$
ZnO14-EG	0,645	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$3,911 \cdot 10^{-4}$
MWCNT-EG	-0,419	$2,392 \cdot 10^{-6}$	$1,395 \cdot 10^{-6}$
GF-EG	-0,131	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$
BN-EG	-0,326	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$

Dla badanych nanocieczy wyznaczono wartość nasycenia powierzchni międzyfazowej nanocząstkami za pomocą powyższego wzoru (4.7) i zestawiono w tabeli 4.8.

Wartości zawarte w tabeli 4.8 są zaznaczone na rysunku 4.47 za pomocą pionowej zielonej linii. Otrzymane dane eksperymentalne badanych nanocieczy zostały wykorzystane do porównania zaproponowanego modelu do już istniejących w literaturze modeli teoretycznych oraz eksperymentalnych. Dzięki zaproponowanemu równaniu (4.7), można określić maksymalny udział masowy nanocząstek, powyżej którego wartość napięcia powierzchniowego nanocieczy będzie stała. Natomiast poniżej tej wartości można spodziewać się zmian napięcia powierzchniowego wraz ze zmianą udziału masowego nanocząstek.

Tabela 4.8: Wyznaczone wartości udziału masowego nanocząstek skutkujące nasyceciem powierzchni badanych nanocieczy.

Nanociecz	$\varphi_{m,sat}/[-]$
TiO <sub>2</sub> A-EG	0,00117
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG	0,00135
ZnO14-EG	0,00114
MWCNT-EG	0,0000088
GF-EG	0,00000383
BN-EG	0,000759



Rysunek 4.47: Proponowany model wykreślony wraz z danymi eksperymentalnymi różnych nanocieczy. a) TiO<sub>2</sub>-EG, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG, c) ZnO14-EG, d) MWCNT-EG, e) GF-EG, f) BN-EG. Czerwona linia przedstawia model (4.4), niebieska linia pokazuje maksymalną oczekiwaną zmianę napięcia powierzchniowego, jak to zostało przedstawione w równaniu (4.5), niebieska przerywana linia pokazuje zredukowaną funkcję asymptoty (4.6), pionowa zielona linia wskazuje przecięcie funkcji modelu ze zredukowaną funkcją asymptoty (4.7).

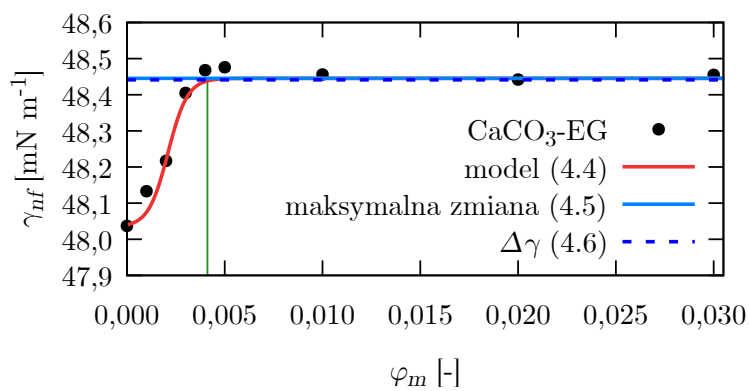
#### 4.4.4. Podsumowanie wpływu udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe nanocieczy

W niniejszej sekcji przedstawiono wyniki badań pięciu nanocieczy w zakresach udziału masowego nanocząstek bliskiemu 0. Stwierdzono, że wartości napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy wznoszą się w zakresach udziału masowego od 0 do około 0,0013 w przypadku nanocieczy  $\text{TiO}_2\text{A-EG}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ ,  $\text{ZnO14-EG}$ . Dla nanocieczy  $\text{MWCNT-EG}$  wartość napięcia powierzchniowego spadała w przedziale udziału masowego nanocząstek od 0 do około 0,000001, a dla  $\text{GF-EG}$  do około 0,0000005. Z kolei nanociecze  $\text{BN-EG}$  wykazują spadek wartości napięcia powierzchniowego w zakresie udziału masowego 0–0,00075. Powyżej określonych wartości udziału masowego nanocząstek, napięcie powierzchniowe stabilizowało się wokół charakterystycznej dla danego materiału wartości, co zaobserwowano dla wszystkich sześciu badanych nanocieczy.

Aby lepiej zrozumieć i przewidzieć napięcie powierzchniowe nanocieczy, na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych opracowano model empiryczny. Pozwala on opisać zmianę wartości napięcia powierzchniowego wraz ze wzrostem udziału masowego nanocząstek. Ponadto, na podstawie modelu wyprowadzono równanie pozwalające określić udział masowy nanocząstek, powyżej którego wartość napięcia powierzchniowego będzie stała. Zaprezentowany model, według najlepszej wiedzy autora, jest pierwszym, który skutecznie opisuje napięcie powierzchniowe nanocieczy, uwzględniając ich różne rodzaje i zachowanie w różnych zakresach udziału masowego nanocząstek. Według najlepszej wiedzy autora, dla innych właściwości nanocieczy, takich jak lepkość, przewodnictwo cieplne czy przewodnictwo elektryczne, nie istnieje równie spójny model, który mógłby opisać szeroki zakres materiałów. Zaproponowany model przetestowano również dla materiałów niemetalicznych nanocieczy węglanu wapnia w glikolu etylenowym. Rysunek 4.48 przedstawia dopasowanie modelu do uzyskanych danych. Z kolei wyniki eksperymentalne oraz porównanie z modelem zostało opisane w ref. [268].

Wyniki te mają implikacje dla zastosowania nanocieczy w różnych obszarach i dziedzinach. Możliwość dokładnego przewidzenia napięcia powierzchniowego nanocieczy przy różnych udziałach masowych nanocząstek mogłaby umożliwić opracowanie tablic materiałowych do zastosowania w takich obszarach jak systemy wymiany ciepła czy procesy przemysłu chemicznego. Model empiryczny stanowi narzędzie do przewidywania napięcia powierzchniowego nanocieczy i mogą w przyszłości mieć praktyczne zastosowanie.

Rysunek 4.48: **Proponowany model wykreślony wraz z danymi eksperymentalnymi  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ .** Czerwona linia przedstawia model (4.4), niebieska linia pokazuje maksymalną oczekiwaną zmianę napięcia powierzchniowego, jak to zostało przedstawione w równaniu (4.5), niebieska przerywana linia pokazuje zredukowaną funkcję asymptoty (4.6), pionowa zielona linia wskazuje przecięcie funkcji modelu ze zredukowaną funkcją asymptoty (4.7).



## 5. Podsumowanie

### 5.1. Zestawienie zrealizowanych badań

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono badania, których celem było zbadanie napięcia powierzchniowego wybranych nanocieczy. W pierwszej kolejności scharakteryzowano materiały wykorzystane w eksperymentach oraz przygotowano nanocieczę z wykorzystaniem glikolu etylenowego jako cieczy bazowej. Wykonano 245 próbek nanocieczy. Próbki zostały przygotowane zgodnie z ustalonym procesem i przeznaczone do dalszych badań. Przeprowadzono pomiary gęstości nanocieczy. Wyniki tych pomiarów posłużyły jako dane wyjściowe do dalszych analiz. Badania gęstości przeprowadzono w zakresie temperatur od 283,15 K do 318,15 K oraz udziałach masowych nanocząstek od 0,01 do 0,05. Kolejnym etapem było zbadanie wartości napięcia powierzchniowego wytworzonych nanocieczy. Wszystkie zaplanowane badania obejmowały nanocieczę, które wcześniej nie były badane pod kątem ich wartości napięcia powierzchniowego. W ramach przeprowadzonych badań analizie poddano nanocieczę dwutlenku tytanu w glikolu etylenowym, dwutlenku krzemu w glikolu etylenowym, dwutlenku cyrkonu w glikolu etylenowym, tlenku indu w glikolu etylenowym, tlenku magnezu w glikolu etylenowym, tlenku cynku w glikolu etylenowym, płatków grafenu w glikolu etylenowym, azotku boru w glikolu etylenowym oraz węglanu wapnia w glikolu etylenowym. Zrealizowane badania dostarczają nowych danych dotyczących napięcia powierzchniowego nanocieczy. Otrzymane rezultaty mogą stanowić krok naprzód w rozwoju wiedzy na temat napięcia powierzchniowego nanocieczy i otwierają nowe perspektywy badawcze dla dalszych badań w tej dziedzinie.

### 5.2. Osiągnięte cele naukowe

Praca koncentrowała się na trzech głównych obszarach: budowie tensjometru laboratoryjnego, uzupełnieniu literatury poprzez dostarczenie nowych danych eksperymentalnych oraz wyjaśnieniu wpływu udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe nanocieczy poprzez opracowanie odpowiedniego modelu. Omówienie tych zagadnień znajduje się w kolejnych podsekcjach.

#### 5.2.1. Budowa tensjometru laboratoryjnego

Zaprojektowano i skonstruowano tensjometr laboratoryjny, charakteryzujący się prostą konstrukcją i funkcjonalnością pozwalającą na pełną swobodę i kontrolę procesu pomiarowego. Dzięki zastosowaniu szeroko dostępnych materiałów i technologii

jego wytworzenie jest stosunkowo niedrogi. Urządzenie to zostało opracowane z myślą o wyeliminowaniu ograniczeń istniejących rozwiązań komercyjnych, szczególnie w kontekście badań nad nanocieczami zawierającymi wielościenne nanorurki węglowe w glikolu etylenowym, które nie mogły zostać przeprowadzone na komercyjnym tensjometrze. Opracowanie własnego tensjometru znacząco rozszerza możliwości badawcze, zapewniając pełną kontrolę nad procesem pomiarowym, co umożliwia przeprowadzanie bardziej złożonych i specjalistycznych eksperymentów. W ten sposób badacze mogą dokładnie dostosować parametry pomiarowe do unikalnych właściwości badanych nanociecz, co w przeszłości było ograniczone przez uwarunkowania techniczne komercyjnych urządzeń. Wyniki pomiarowe przeprowadzone z użyciem zaprojektowanego tensjometru zostały opublikowane w artykule [280].

Stworzenie tego tensjometru ma wpływ na przyszły rozwój badań napięcia powierzchniowego nanociecz, ułatwiając precyzyjne eksperymenty, które mogą przyczynić się do odkrycia nowych zastosowań w technologii, medycynie i inżynierii. Tym samym, tensjometr stanowi narzędzie w poszerzaniu wiedzy na temat nanociecz i ich potencjalnych zastosowań, mając istotne implikacje dla przyszłości badań w tej dziedzinie.

### 5.2.2. Uzupełnienie literatury

W celu uzupełnienia literatury dotyczącej napięcia powierzchniowego nanociecz opartych o glikol etylenowy, przeprowadzono szereg badań eksperymentalnych mających na celu wyznaczenie wartości gęstości oraz napięcia powierzchniowego różnych nanociecz. W ramach tych badań skoncentrowano się na nanocieczach  $\text{TiO}_2\text{-EG}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-EG}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-EG}$ ,  $\text{MgO-EG}$ ,  $\text{ZnO-EG}$ ,  $\text{GF-EG}$ ,  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ , a ich wyniki badań zostały opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i znaleźć je można w ref. [257, 268, 274, 280, 281, 286, 287]. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej przeprowadzone badania stanowią charakterystykę właściwości międzyfazowych nanociecz o zróżnicowanej strukturze i morfologii nanocząstek. Analizowane układy obejmują zarówno nanocząstki tlenków metali o strukturze zbliżonej do sferycznej, jak i płatkowej, takie jak grafen, co pozwala na ocenę wpływu budowy materiału na właściwości makroskopowe nanociecz. Zebrane dane eksperymentalne mogą być traktowane jako baza materiałowa umożliwiająca dobór odpowiedniego rodzaju nanocząstek w zależności od wymaganych parametrów użytkowych. Tym samym stanowią one punkt wyjścia do projektowania nanociecz o zadanych właściwościach fizykochemicznych, w szczególności w kontekście zastosowań związanych z transportem ciepła i masy.

Przedstawione dane dostarczają nowych informacji dotyczących właściwości tych nanociecz i mogą posłużyć jako podstawa dla dalszych badań nad ich zastosowaniami w różnych obszarach nauki i technologii. Wyniki zebrane eksperymentalnie mogą po-

służyć na przykład w intensywnie rozwijającej się w ostatnich latach gałęzi jaką jest wykorzystanie sztucznej inteligencji i sieci neuronowych. Narzędzia te wymagają wiarygodnych danych eksperymentalnych. Zebrane w ramach rozprawy doktorskiej dane mogą posłużyć do trenowania takich sieci neuronowych dając wkład np. do powstania nowych modeli.

### 5.2.3. Wyjaśnienie mechanizmu i model empiryczny

W sekcji dotyczącej wpływu udziału masowego nanocząstek na napięcie powierzchniowe nanocieczy przedstawiono wyniki badań sześciu różnych układów w zakresie niskiego udziału masowego (0–0,01). Wykazano, że zmiana udziału masowego nanocząstek w nanocieczy prowadzi do zmian napięcia powierzchniowego, przy czym charakter tych zmian zależy od rodzaju zastosowanych nanocząstek.

Zaobserwowane zależności można podzielić na dwa zasadnicze typy zachowań. Dla nanocieczy, w których zastosowano nanocząstki o sferycznej bądź kubicznej strukturze tj.  $\text{TiO}_2\text{-EG}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$  oraz  $\text{ZnO-EG}$  napięcie powierzchniowe wzrastało wraz ze wzrostem udziału masowego w początkowym zakresie. Z kolei dla nanocieczy  $\text{MWCNT-EG}$ ,  $\text{GF-EG}$  oraz  $\text{BN-EG}$ , w których nanocząstki miały strukturę rurek bądź płatków, obserwowano spadek wartości napięcia powierzchniowego wraz ze wzrostem udziału masowego nanocząstek. Różnice te można wiązać z odmienną morfologią nanocząstek.

W każdym z analizowanych przypadków stwierdzono istnienie charakterystycznej wartości udziału masowego nanocząstek, powyżej której wartość napięcia powierzchniowego stabilizuje się i nie ulega dalszym zmianom. Zjawisko to wskazuje na występowanie nasycenia powierzchni międzyfazowej nanocząstkami. W celu formalnego opisu zaobserwowanych zależności opracowano model empiryczny oparty na danych eksperymentalnych. Model ten nie tylko odtwarza trend zmian napięcia powierzchniowego w funkcji udziału masowego nanocząstek, lecz również umożliwia wyznaczenie granicznej wartości udziału masowego nanocząstek odpowiadającemu nasyceniu powierzchni. Tym samym odwzorowuje on obserwowane zależności fizyczne odpowiedzialne za analizowane zjawiska. Efekty tej pracy zostały opublikowane w artykule [290].

Z punktu widzenia zastosowań inżynierskich model stanowi narzędzie umożliwiające świadome projektowanie składu oraz właściwości nanocieczy. Napięcie powierzchniowe jako parametr determinujący przebieg zjawisk transportu ciepła i masy, w szczególności w układach dwufazowych, wpływa na mechanizmy powstawania pęcherzyków, zwilżalność powierzchni oraz stabilność filmu cieczy. Z kolei wyznaczenie granicznego udziału masowego nanocząstek odpowiadającemu nasyceniu powierzchni stanowi kryterium projektowe, umożliwiające optymalizację zarówno parametrów pracy, jak i kosztów eksploatacyjnych układów. W konsekwencji opracowany model może znaleźć zastosowanie w projektowaniu i analizie systemów wymiany ciepła, w tym wymienników

ciepła, układów chłodzenia oraz instalacji energetycznych, gdzie kontrola właściwości międzyfazowych cieczy roboczych ma kluczowe znaczenie dla efektywności procesu.

### 5.3. Perspektywa przyszłych badań

Według zaproponowanego modelu napięcie powierzchniowe nie zmienia się powyżej pewnej wartości udziału masowego nanocząstek. Prowadzi to do potrzeby opracowania tabeli materiałowych wartości napięcia powierzchniowego wytwarzanych nanocieczy. Dlatego też przyszłe badania mogą być skoncentrowane na tym zagadnieniu. Należy zbadać czy, i jak, właściwości nanocząstek, fizyczne czy chemiczne, mają wpływ na napięcie powierzchniowe. Stałe materiałowe mogą również zależeć od użytej cieczy bazowej co wymaga dalszych badań.

Kolejny kierunek badań może być związany z określeniem wpływu sedymentacji nanocząstek na wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy. Obecnie do oceny stabilności stosuje się różne metody i techniki. Jedną z nich jest wyznaczanie wartości potencjału zeta. Informację na temat tego czy nanociecz jest stabilna można również uzyskać mierząc wartość pH [291]. Sedymentację nanocieczy można także oceniać metodą optyczną [292] lub tak jak w patencie nr P.404339, pt. „Urządzenie do pomiaru sedymentacji w nanozawiesinach”, w którym sposób pomiaru polega na obserwacji sekwencji zdjęć w wyznaczonych odstępach czasu, obrazujących zmiany w czasie pionowego położenia obszarów o różnej mętności w próbce nanocieczy umieszczonej w przezroczystym pojemniku. Pomiar sedymentacji tym sposobem zależy od wielu czynników takich jak geometria próbki, natężenie światła, przezroczystość badanej nanocieczy, które to mogą wpływać na końcowy wynik. Dodatkowo metody te wiążą się z wykorzystaniem kosztownej aparatury laboratoryjnej i nie dają wymiernej informacji na przykład o tempie sedymentacji oraz nie pozwalają określić udział masowy nanocząstek w dowolnym obszarze w objętości nanocieczy.

W związku z tym zaprojektowano urządzenie pomiarowe które pozwala mierzyć gradient udziału masowego nanocząstek w objętości nanocieczy. Pomiar gradientu możliwy jest przez opracowanie układu elektrod pomiarowych, które są kluczowym elementem tego wynalazku. Z uwagi na to, że jest to innowacyjna technika zgłoszono dwa wnioski patentowe do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej, nr P.439667 i P.439665 autorstwa Julian Traciak, Gawel Żyła i Jacek Fal. Oba rozwiązania zostały pozytywnie ocenione przez Urząd i otrzymały ochronę prawną w formie patentów: nr 246929 oraz nr 246808.

Urządzenie składa się z miernika wielkości elektrycznych, na przykład pojemności, który jest połączony z układem elektrod pomiarowych. Elektrody są rozmieszczone w sposób umożliwiający określenie udziału masowego w badanej próbce. Dzięki tej technice pomiaru, możliwe jest uzyskanie ilościowej jak i jakościowej oceny procesu

sedymentacji w zawiesinach i koloidach. Elektrody są umieszczone w naczyniu pomiarowym zawierającym próbkę zawiesiny lub koloidu, co umożliwia kontrolowanie warunków eksperymentalnych takich jak temperatura, ciśnienie, oświetlenie oraz obecność zewnętrznego pola magnetycznego lub elektrycznego. Naczynie z próbką jest umieszczone w specjalnej komorze pomiarowej, co zwiększa precyzję monitorowania i analizy procesu sedymentacji. Zaproponowane urządzenie pozwala na przeprowadzenie przyszłych badań nad nanocieczami oraz może przyczynić się do opracowania nowych technologii i materiałów, które znajdą zastosowanie w wielu sektorach przemysłu, od farmaceutycznego po elektroniczny. Wprowadzenie urządzenia do pomiaru sedymentacji nanocząstek może być punktem, który otworzy nowe możliwości w dziedzinie badawczej nanocieczy. Jego zastosowanie umożliwi nie tylko dokładniejsze badanie procesów sedymentacji ale również przyczyni się do lepszego zrozumienia wpływu nanocząstek na właściwości fizykochemiczne cieczy bazowych. Należy podkreślić, że opracowanie nowych metod pomiarowych oraz urządzeń, takich jak opisane w tej sekcji, jest kluczowe dla dalszego rozwoju nauki o nanocieczach.

Innym kierunkiem przyszłych badań jest stworzenie tabel stałych materiałowych nanocieczy. Rosnąca złożoność i różnorodność systemów nanocieczy wymaga stworzenia kompleksowych tabel danych materiałowych w celu ułatwienia badań i zastosowań przemysłowych. Pomimo wzrostu liczby publikacji na temat nanocieczy, niedobór znormalizowanych, łatwo dostępnych danych stanowi poważne wyzwanie dla osób pracujących w tej dziedzinie, zarówno naukowców, jak i inżynierów. Dlatego też podjęto pierwszy krok w kierunku ujednoczenia i skatalogowania wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy poprzez opracowanie koncepcji tabeli materiałowej opublikowanej w ref. [257]. Uzyskane parametry (A, B, C) stanowią fundament do stworzenia ustandaryzowanej bazy danych, która umożliwi szybkie porównanie różnych nanocieczy. Dzięki temu tabela materiałowa może stać się kluczowym narzędziem dla badaczy i inżynierów, ułatwiając dobór nanocieczy o pożądanym własnościach powierzchniowych oraz wspierając rozwój predykcyjnych modeli sztucznej inteligencji.

Przyszłe badania powinny koncentrować się nie tylko na dalszym rozwijaniu i optymalizacji metod pomiarowych, ale także na eksploracji nowych zastosowań nanocieczy w różnych dziedzinach przemysłu i technologii. Opracowanie tabel wartości napięcia powierzchniowego dla nanocieczy, wyznaczenie stałych materiałowych, a także badanie wpływu sedymentacji na wartości napięcia powierzchniowego będą stanowić fundament dla przyszłych innowacji w tej dziedzinie.



## Lista publikacji

Wyniki badań wykonanych w ramach realizacji niniejszej rozprawy przedstawiono w poniższych artykułach naukowych:

Lp.	Dane bibliograficzne	pkt. ministerialne <sup>1</sup>	IF <sup>2</sup>
1.	<b>Traciak J.</b> , Fal J., Żyła G. (2021). <i>3D printed measuring device for the determination the surface tension of nanofluids. Applied Surface Science</i> , 561, 149878. <a href="https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149878">https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149878</a>	140	7,4
2.	<b>Traciak J.</b> , Sobczak J., Kuzioła R., Wasąg J., Żyła G., (2022). <i>Surface and optical properties of ethylene glycol-based nanofluids containing silicon dioxide nanoparticles: an experimental study. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry</i> , 147, 7665–7673 <a href="https://doi.org/10.1007/s10973-021-11067-9">https://doi.org/10.1007/s10973-021-11067-9</a>	100	4,8
3.	<b>Traciak J.</b> , Żyła G., (2022). <i>Effect of nanoparticles saturation on the surface tension of nanofluids. Journal of Molecular Liquids</i> , 363, 119937. <a href="https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119937">https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119937</a>	100	6,0
4.	<b>Traciak J.</b> , Sobczak J., Vallejo J. P., Lugo L., Fal J., Żyła G., (2023). <i>Experimental study on the density, surface tension and electrical properties of ZrO<sub>2</sub>-EG nanofluids. Physics and Chemistry of Liquids</i> , 61(1), 14–24. <a href="https://doi.org/10.1080/00319104.2022.2027942">https://doi.org/10.1080/00319104.2022.2027942</a>	40	1,2
5.	<b>Traciak J.</b> , Sobczak J., Żyła G., (2023). <i>The experimental study of the surface tension of titanium dioxide-ethylene glycol nanofluids. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures</i> , 145, 115494. <a href="https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115494">https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115494</a>	70	3,3
6.	<b>Traciak J.</b> , Żyła G. (2023). <i>Surface Tension of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Three Types of Oxides: Zinc Oxide (ZnO), Magnesium Oxide (MgO) and Indium Oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). International Journal of Thermophysics</i> , 44(3), 34. <a href="https://doi.org/10.1007/s10765-022-03144-4">https://doi.org/10.1007/s10765-022-03144-4</a>	40	2,5
7.	<b>Traciak J.</b> , Cabaleiro D., Vallejo J. P., Fal J., (2024). <i>Thermophysical and Electrical Properties of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing CaCO<sub>3</sub>. Processes</i> , 12(1), 172. <a href="https://doi.org/10.3390/pr12010172">https://doi.org/10.3390/pr12010172</a>	70	2,8
8.	<b>Traciak J.</b> , Koziol K., Małecka M., Blacha A., Boncel S., Żyła G. (2025). <i>The First Step into Material Table Dataset for Surface Tension of Nanofluids: Insights from the Case Study of Ethylene Glycol-Based Graphene Nanofluids. International Journal of Thermophysics</i> , 46(7), 93. <a href="https://doi.org/10.1007/s10765-025-03553-1">https://doi.org/10.1007/s10765-025-03553-1</a>	40	2,5
		∑ 600	∑ 30,5

<sup>1</sup> Pkt. ministerialne przedstawione według listy aktualnej na dzień 11 maja 2025 r.

<sup>2</sup> Przedstawiono IF czasopism za rok, w którym ukazała się publikacja.



## Załącznik A

Tabela A1: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy TiO<sub>2</sub>A-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,374	49,100	48,615	48,370	48,097	47,715	47,198	46,914
0,02	49,480	48,994	48,571	48,336	48,102	47,836	47,194	46,936
0,03	49,485	49,166	48,623	48,379	48,066	47,755	47,178	46,836
0,04	49,379	48,981	48,525	48,305	48,000	47,616	47,206	46,831
0,05	49,407	49,190	48,642	48,356	48,203	47,857	47,318	47,051
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1132	1,1097	1,1062	1,1027	1,0992	1,0956
0,01	1,1240	1,1205	1,1170	1,1135	1,1100	1,1065	1,1030	1,0994
0,02	1,1246	1,1211	1,1177	1,1142	1,1107	1,1071	1,1036	1,1000
0,03	1,1278	1,1243	1,1209	1,1174	1,1139	1,1104	1,1069	1,1034
0,04	1,1301	1,1273	1,1238	1,1204	1,1166	1,1132	1,1099	1,1064
0,05	1,1329	1,1295	1,1260	1,1226	1,1191	1,1157	1,1122	1,1087

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A2: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy TiO<sub>2</sub>M1-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,589	49,098	48,782	48,409	48,368	47,956	47,585	47,238
0,02	49,541	49,211	48,965	48,651	48,424	48,118	47,742	47,345
0,03	49,569	49,268	48,909	48,687	48,395	48,121	47,813	47,377
0,04	49,411	49,058	48,770	48,568	48,227	47,965	47,626	47,292
0,05	49,499	49,106	48,878	48,578	48,306	48,211	47,812	47,423
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1132	1,1097	1,1062	1,1027	1,0992	1,0956
0,01	1,1284	1,1249	1,1214	1,1179	1,1144	1,1109	1,1074	1,1038
0,02	1,1342	1,1307	1,1272	1,1237	1,1202	1,1167	1,1132	1,1097
0,03	1,1419	1,1384	1,1349	1,1314	1,1279	1,1244	1,1210	1,1185
0,04	1,1490	1,1453	1,1417	1,1380	1,1343	1,1306	1,1268	1,1230
0,05	1,1578	1,1543	1,1508	1,1472	1,1437	1,1401	1,1366	1,1330

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A3: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy TiO<sub>2</sub>M2-EG, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .**

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,435	48,872	48,557	48,208	47,817	47,509	47,066	46,757
0,02	49,371	48,877	48,491	48,164	47,838	47,492	47,109	46,684
0,03	49,398	48,851	48,544	48,181	47,793	47,452	47,057	46,693
0,04	49,442	48,865	48,477	48,158	47,782	47,514	47,074	46,753
0,05	49,412	48,869	48,499	48,197	47,794	47,476	47,131	46,731
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1132	1,1097	1,1062	1,1027	1,0992	1,0956
0,01	1,1284	1,1249	1,1214	1,1179	1,1144	1,1109	1,1073	1,1037
0,02	1,1352	1,1317	1,1282	1,1247	1,1211	1,1176	1,1142	1,1106
0,03	1,1447	1,1411	1,1376	1,1341	1,1305	1,1270	1,1234	1,1198
0,04	1,1530	1,1495	1,1459	1,1424	1,1388	1,1353	1,1317	1,1281
0,05	1,1601	1,1566	1,1530	1,1494	1,1459	1,1424	1,1388	1,1352

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A4: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy SiO<sub>2</sub>-EG, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .**

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,890	46,504
0,01	49,670	48,707	48,657	48,280	48,014	47,646	47,218	46,758
0,02	49,210	48,946	48,490	48,142	47,823	47,442	47,069	46,704
0,03	49,632	49,024	48,895	48,290	47,015	46,837	46,669	46,595
0,04	49,229	48,704	48,003	48,325	47,459	47,116	46,679	46,370
0,05	49,365	49,109	48,694	48,328	47,883	47,406	46,901	46,357
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0992	1,0957
0,01	1,1257	1,1222	1,1187	1,1152	1,1118	1,1082	1,1047	1,1012
0,02	1,1307	1,1272	1,1237	1,1202	1,1167	1,1132	1,1097	1,1062
0,03	1,1369	1,1334	1,1300	1,1265	1,1229	1,1194	1,1159	1,1123
0,04	1,1423	1,1388	1,1354	1,1319	1,1284	1,1249	1,1213	1,1177
0,05	1,1480	1,1445	1,1410	1,1375	1,1340	1,1305	1,1270	1,1235

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A5: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy ZrO<sub>2</sub>-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,554	48,964	48,681	48,307	48,138	47,871	47,368	46,979
0,02	49,481	49,013	48,721	48,482	48,271	47,973	47,446	47,066
0,03	49,429	48,904	48,573	48,501	48,151	47,810	47,358	47,016
0,04	49,501	48,950	48,681	48,324	48,071	47,641	47,214	46,919
0,05	49,472	48,954	48,646	48,399	47,963	47,533	47,231	46,914
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0992	1,0957
0,01	1,1278	1,1243	1,1208	1,1173	1,1139	1,1103	1,1068	1,1032
0,02	1,1340	1,1305	1,1270	1,1235	1,1199	1,1164	1,1128	1,1092
0,03	1,1411	1,1375	1,1340	1,1305	1,1270	1,1234	1,1198	1,1163
0,04	1,1519	1,1484	1,1448	1,1413	1,1377	1,1341	1,1305	1,1269
0,05	1,1569	1,1533	1,1498	1,1462	1,1427	1,1391	1,1355	1,1319

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,005$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A6: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,492	49,152	48,819	48,520	48,311	47,986	47,495	47,194
0,02	49,633	49,086	48,837	48,476	48,216	47,897	47,529	47,099
0,03	49,432	49,090	48,706	48,525	48,248	47,893	47,572	47,181
0,04	49,561	49,096	48,874	48,411	48,218	47,917	47,654	47,118
0,05	49,381	48,991	48,694	48,479	48,191	47,866	47,382	46,979
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0992	1,0957
0,01	1,1294	1,1259	1,1224	1,1189	1,1154	1,1119	1,1084	1,1049
0,02	1,1363	1,1335	1,1300	1,1265	1,1230	1,1195	1,1159	1,1124
0,03	1,1493	1,1458	1,1424	1,1389	1,1354	1,1319	1,1284	1,1249
0,04	1,1578	1,1544	1,1506	1,1474	1,1439	1,1406	1,1371	1,1335
0,05	1,1663	1,1628	1,1593	1,1559	1,1524	1,1489	1,1454	1,1418

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A7: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy MgO-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,464	49,157	48,661	48,306	48,097	47,651	47,300	46,889
0,02	49,537	49,128	48,726	48,312	48,044	47,646	47,229	46,941
0,03	49,552	49,059	48,748	48,257	48,079	47,724	47,305	46,875
0,04	49,558	49,039	48,648	48,366	48,012	47,738	47,272	46,929
0,05	49,569	49,096	48,672	48,436	48,060	47,639	47,354	46,876
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0992	1,0957
0,01	1,1273	1,1238	1,1203	1,1168	1,1133	1,1098	1,1062	1,1027
0,02	1,1349	1,1313	1,1278	1,1243	1,1208	1,1173	1,1137	1,1102
0,03	1,1416	1,1381	1,1346	1,1311	1,1276	1,1240	1,1205	1,1169
0,04	1,1491	1,1455	1,1420	1,1385	1,1350	1,1315	1,1279	1,1243
0,05	1,1564	1,1529	1,1494	1,1458	1,1423	1,1387	1,1352	1,1316

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A8: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy ZnO14-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,833	49,403	48,954	48,795	48,274	47,944	47,642	47,261
0,02	49,731	49,351	49,030	48,691	48,303	47,972	47,564	47,175
0,03	49,793	49,362	48,912	48,601	48,280	47,931	47,548	47,168
0,04	49,853	49,345	48,941	48,647	48,284	48,024	47,630	47,247
0,05	49,740	49,357	49,048	48,693	48,278	47,900	47,559	47,187
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0992	1,0957
0,01	1,1270	1,1236	1,1200	1,1165	1,1130	1,1095	1,1059	1,1023
0,02	1,1363	1,1328	1,1289	1,1258	1,1221	1,1185	1,1151	1,1111
0,03	1,1445	1,1411	1,1373	1,1337	1,1303	1,1268	1,1233	1,1195
0,04	1,1531	1,1499	1,1458	1,1422	1,1391	1,1352	1,1317	1,1279
0,05	1,1613	1,1577	1,1542	1,1507	1,1471	1,1436	1,1400	1,1364

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A9: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy ZnO25-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,638	49,136	48,793	48,519	48,188	47,744	47,387	47,010
0,02	49,682	49,237	48,765	48,431	48,154	47,841	47,440	47,048
0,03	49,630	49,214	48,881	48,482	48,156	47,733	47,417	46,997
0,04	49,647	49,222	48,875	48,510	48,139	47,796	47,408	47,066
0,05	49,586	49,170	48,777	48,412	48,087	47,815	47,444	47,038
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0992	1,0957
0,01	1,1287	1,1252	1,1217	1,1182	1,1147	1,1111	1,1076	1,1040
0,02	1,1371	1,1337	1,1303	1,1271	1,1233	1,1198	1,1165	1,1126
0,03	1,1455	1,1421	1,1384	1,1351	1,1315	1,1283	1,1246	1,1209
0,04	1,1540	1,1504	1,1468	1,1436	1,1398	1,1367	1,1334	1,1293
0,05	1,1621	1,1585	1,1550	1,1514	1,1478	1,1442	1,1406	1,1370

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A10: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy GF-EG**, przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,121	48,778	48,386	48,037	47,631	47,275	46,882	46,499
0,01	49,043	48,644	48,279	47,911	47,554	47,141	46,759	46,418
0,02	49,003	48,664	48,278	47,903	47,522	47,143	46,792	46,366
0,03	49,040	48,666	48,267	47,928	47,499	47,198	46,784	46,366
0,04	49,016	48,657	48,293	47,939	47,539	47,184	46,786	46,417
0,05	49,014	48,697	48,274	47,932	47,535	47,178	46,748	46,370
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0992	1,0957
0,01	1,1211	1,1176	1,1141	1,1106	1,1071	1,1036	1,1001	1,0966
0,02	1,1218	1,1183	1,1148	1,1114	1,1079	1,1044	1,1008	1,0973
0,03	1,1238	1,1203	1,1168	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0993
0,04	1,1253	1,1219	1,1185	1,1151	1,1116	1,1082	1,1047	1,1012
0,05	1,1291	1,1255	1,1219	1,1183	1,1147	1,1111	1,1075	1,1039

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

Tabela A11: **Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego,  $\gamma$ , oraz gęstości,  $\rho$ , nanocieczy  $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ , przy ciśnieniu  $p=0,10$  MPa w zakresie temperatur od  $T=283,15$  K do  $T=318,15$  K dla różnych wartości udziału masowego nanocząstek,  $\varphi_m$ .**

$T / \text{K} \rightarrow$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\varphi_m / -$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$							
0,00	49,109	48,678	48,286	47,926	47,624	47,273	46,889	46,504
0,01	49,484	49,146	48,765	48,456	47,969	47,687	47,357	46,959
0,02	49,389	49,127	48,744	48,442	47,951	47,633	47,342	46,943
0,03	49,483	49,099	48,704	48,455	47,935	47,706	47,351	46,955
0,04	49,439	49,078	48,719	48,464	47,957	47,707	47,356	46,971
0,05	49,445	49,112	48,665	48,410	47,947	47,728	47,368	46,967
$\varphi_m / -$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$							
0,00	1,1202	1,1167	1,1133	1,1098	1,1063	1,1028	1,0992	1,0957
0,01	1,1266	1,1232	1,1197	1,1162	1,1127	1,1091	1,1056	1,1020
0,02	1,1332	1,1297	1,1262	1,1227	1,1192	1,1156	1,1121	1,1085
0,03	1,1394	1,1360	1,1326	1,1292	1,1256	1,1221	1,1186	1,1150
0,04	1,1459	1,1424	1,1389	1,1353	1,1318	1,1283	1,1247	1,1211
0,05	1,1529	1,1494	1,1459	1,1423	1,1388	1,1353	1,1317	1,1281

Wyznaczona niepewność względna wynosi:  $u_r(\varphi_m)=0,01$ ,  $u_r(\gamma)=0,01$ ,  $u(p)=0,1$  MPa i  $u(T)=0,10$  K.

## Spis rysunków

1.1	Światowa emisja CO <sub>2</sub> pochodząca z produkcji energii cieplnej i elektrycznej.	12
1.2	Światowa produkcja energii elektrycznej według paliw w latach 2016–2023.	13
1.3	Liczba publikacji na temat nanocieczy w przestrzeni ostatnich lat zawierających frazę „nanofluids” w słowach kluczowych. . . . .	14
1.4	Wykres kołowy przedstawiający liczbę publikacji zawierających frazę „nanofluids” i jedno z zamieszczonych haseł w tytule, streszczeniu lub słowach kluczowych. . . . .	17
1.5	Zachowanie się nanocieczy w warunkach stałego przepływu ścinającego. . .	21
1.6	Klasyfikacja zachowań reologicznych nanocieczy. . . . .	21
1.7	Uproszczony schemat rozkładu sił działających na cząsteczki wewnątrz płynu i na granicach faz. . . . .	27
1.8	Siła $F_\gamma$ pochodząca od napięcia powierzchniowego za Adamsonem [99]. . . .	28
1.9	Efekt ścierania kół zębatych pompy. . . . .	38
1.10	Schematy głównych technik pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy i nanocieczy . . . . .	45
3.1	Obrazy suchych nanocząstek TiO <sub>2</sub> . . . . .	53
3.2	Obraz suchych nanocząstek SiO <sub>2</sub> wykonany na skaningowym mikroskopie elektronowym. . . . .	54
3.3	Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek ZrO <sub>2</sub> . . . . .	55
3.4	Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	55
3.5	Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek MgO. . . . .	56
3.6	Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek ZnO. . . . .	57
3.7	Obraz suchych wielościennych nanorurek węglowych wykonanych na skaningowym mikroskopie elektronowym. . . . .	58
3.8	Obrazy kilkuwarstwowych płatków grafenowych. . . . .	58
3.9	Obraz z skaningowego mikroskopu elektronowego suchych nanocząstek azotku boru. . . . .	59
3.10	Obraz nanocząstek węglanu wapnia wykonany na transmisyjnym mikroskopie elektronowym. . . . .	60
3.11	Ilustracja zasady działania gęstościomierza oscylacyjnego. . . . .	62
3.12	Proces pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pierścienia Du Noüy'a wraz z modelowym przebiegiem wzrostu mierzonej wartości napięcia powierzchniowego w zależności od czasu. . . . .	63
4.1	Model 3D podstawy wagi analitycznej zaproponowanego urządzenia do pomiaru napięcia powierzchniowego. . . . .	68
4.2	Schemat ideowy połączeń elektrycznych wszystkich elementów w opisywanym urządzeniu do pomiaru napięcia powierzchniowego. . . . .	69
4.3	Uproszczony algorytm działania mikrokontrolera. . . . .	70
4.4	Oprogramowanie GUI tensjometru laboratoryjnego. . . . .	71
4.5	Zdjęcie gotowego do użycia prototypu zaproponowanego urządzenia do pomiaru napięcia powierzchniowego. . . . .	72

4.6	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{TiO}_2\text{A-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K. . . . .	74
4.7	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K. . . . .	74
4.8	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K. . . . .	74
4.9	Zależność gęstości nanocieczy, $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek, $\varphi_v$ w temperaturze 298,15 K. . . . .	75
4.10	Zależność gęstości nanocieczy $\text{SiO}_2\text{-EG}$ , $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nan- ocząstek, $\varphi_v$ w temperaturze 298,15 K. . . . .	76
4.11	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{SiO}_2\text{-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K. . . . .	76
4.12	Zależność gęstości nanocieczy $\text{ZrO}_2\text{-EG}$ , $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nan- ocząstek, $\varphi_v$ w temperaturze 298,15 K. . . . .	77
4.13	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{ZrO}_2\text{-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K . . . . .	77
4.14	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K . . . . .	78
4.15	Zależność gęstości nanocieczy $\text{In}_2\text{O}_3\text{-EG}$ , $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nan- ocząstek, $\varphi_v$ w temperaturze 298,15 K. . . . .	78
4.16	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{MgO-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K. . . . .	78
4.17	Zależność gęstości nanocieczy $\text{MgO-EG}$ , $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nan- ocząstek, $\varphi_v$ w temperaturze 298,15 K. . . . .	79
4.18	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{ZnO14-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K. . . . .	80
4.19	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{ZnO25-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K. . . . .	80
4.20	Zależność gęstości nanocieczy $\text{ZnO14-EG}$ i $\text{ZnO25-EG}$ , $\rho_{nf}$ , do udziału ob- jętościowego nanocząstek, $\varphi_v$ w temperaturze 298,15 K. . . . .	80
4.21	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{GF-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K . . . . .	81
4.22	Zależność gęstości, $\rho_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanociec- czy $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K . . . . .	82
4.23	Zależność gęstości nanocieczy $\text{CaCO}_3\text{-EG}$ , $\rho_{nf}$ , do udziału objętościowego nanocząstek, $\varphi_v$ w temperaturze 298,15 K. . . . .	82
4.24	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanoczą- stek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy $\text{TiO}_2\text{A-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K. 83	83
4.25	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanoczą- stek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy $\text{TiO}_2\text{M1-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15– 318,15 K. . . . .	83
4.26	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanoczą- stek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy $\text{TiO}_2\text{M2-EG}$ w zakresie temperatur, $T$ , 283,15– 318,15 K. . . . .	84
4.27	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy $\text{TiO}_2\text{-EG}$ . . . . .	85

4.28	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy SiO <sub>2</sub> -EG w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K	85
4.29	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy SiO <sub>2</sub> -EG. . . . .	86
4.30	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy ZrO <sub>2</sub> -EG w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K.	86
4.31	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy ZrO <sub>2</sub> -EG. . . . .	87
4.32	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K	87
4.33	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG. . . . .	88
4.34	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy MgO-EG w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K	89
4.35	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy MgO-EG. . . . .	89
4.36	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy ZnO14-EG w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K	90
4.37	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy ZnO25-EG w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K	90
4.38	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy ZnO-EG. . . . .	91
4.39	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy GF-EG w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K	92
4.40	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy GF-EG. . . . .	92
4.41	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma_{nf}$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , dla nanocieczy CaCO <sub>3</sub> -EG w zakresie temperatur, $T$ , 283,15–318,15 K . . . . .	93
4.42	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla badanych nanocieczy CaCO <sub>3</sub> -EG. . . . .	93
4.43	Hipotetyczne zachowywanie się nanocząstek o różnych kształtach na powierzchni nanocieczy. . . . .	95
4.44	Zależność napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , od udziału masowego nanocząstek, $\varphi_m$ , w temperaturze 298,15 K . . . . .	100
4.45	Uproszczony schemat wyjaśnienia mechanizmu wzrostu napięcia powierzchniowego w nanocieczach. . . . .	101
4.46	Porównanie modeli numerycznych z uzyskanymi eksperymentalnymi wartościami napięcia powierzchniowego badanych nanocieczy. . . . .	103
4.47	Proponowany model wykreślony wraz z danymi eksperymentalnymi różnych nanocieczy. . . . .	106
4.48	Proponowany model wykreślony wraz z danymi eksperymentalnymi CaCO <sub>3</sub> -EG. . . . .	108



## Spis tabel

1.1	Zestawienie wybranych danych doświadczalnych dotyczących wyznaczonych wartości przewodności cieplnej nanocieczy na bazie glikolu etylenowego. . .	20
1.2	Zestawienie wybranych danych doświadczalnych dotychczasowych badań nad lepkością dynamiczną nanocieczy na bazie glikolu etylenowego. . . . .	23
1.3	Zestawienie wybranych danych doświadczalnych gęstości, $\rho$ , nanocieczy na bazie glikolu etylenowego. . . . .	25
1.4	Zestawienie wybranych danych doświadczalnych przewodnictwa elektrycznego nanocieczy na bazie glikolu etylenowego. . . . .	26
1.5	Zestawienie wybranych danych doświadczalnych napięcia powierzchniowego nanocieczy na bazie glikolu etylenowego. . . . .	30
1.6	Zestawienie wpływu wartości napięcia powierzchniowego na zastosowania nanocieczy. . . . .	42
3.1	Podstawowe właściwości wielościennych nanorurek węglowych. . . . .	58
3.2	Glikol etylenowy — podstawowe właściwości fizyczne. . . . .	61
3.3	Dane techniczne gęstościomierza DMA 4100 M. . . . .	62
3.4	Dane techniczne tensjometru PI-MT1A.KOM. . . . .	64
4.1	Porównanie wartości napięcia powierzchniowego wody destylowanej, glikolu etylenowego, alkoholu izopropylowego . . . . .	73
4.2	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , nanocieczy TiO <sub>2</sub> -EG, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG oraz ZnO14-EG . . . . .	97
4.3	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , nanocieczy MWCNT-EG . . . . .	98
4.4	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , nanocieczy GF-EG	98
4.5	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , nanocieczy BN-EG	99
4.6	Współczynniki użyte do dopasowania poszczególnych modeli do zmierzonych wartości napięcia powierzchniowego nanocieczy. . . . .	104
4.7	Współczynniki użyte do dopasowania zaproponowanego modelu do danych eksperymentalnych badanych próbek. . . . .	105
4.8	Wyznaczone wartości udziału masowego nanocząstek skutkujące nasyceniem powierzchni badanych nanocieczy. . . . .	106
A1	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy TiO <sub>2</sub> A-EG. . . . .	117
A2	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy TiO <sub>2</sub> M1-EG. . . . .	117
A3	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy TiO <sub>2</sub> M2-EG. . . . .	118
A4	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy SiO <sub>2</sub> -EG. . . . .	118
A5	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy ZrO <sub>2</sub> -EG. . . . .	119

A6	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -EG. . . . .	119
A7	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy MgO-EG. . . . .	120
A8	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy ZnO14-EG. . . . .	120
A9	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy ZnO25-EG. . . . .	121
A10	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy GF-EG. . . . .	121
A11	Wartości eksperymentalne napięcia powierzchniowego, $\gamma$ , oraz gęstości, $\rho$ , nanocieczy CaCO <sub>3</sub> -EG. . . . .	122

## Literatura

- [1] K. H. Nguyen i M. Kakinaka, “Renewable energy consumption, carbon emissions, and development stages: Some evidence from panel cointegration analysis”, *Renewable Energy*, vol. 132, str. 1049–1057, 2019.
- [2] P. A. Owusu i S. Asumadu-Sarkodie, “A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation”, *Cogent Engineering*, vol. 3, nr 1, str. 1167990, 2016.
- [3] I. A. Vera, L. M. Langlois, H.-H. Rogner, A. Jalal, i F. L. Toth, “Indicators for sustainable energy development: An initiative by the international Atomic Energy Agency”, *Natural Resources Forum*, vol. 29, nr 4, str. 274–283, 2005.
- [4] S. Kahouli, “An economic approach to the study of the relationship between housing hazards and health: The case of residential fuel poverty in France”, *Energy economics*, vol. 85, str. 104592, 2020.
- [5] S. Bouzarovski, S. Petrova, i R. Sarlamanov, “Energy poverty policies in the EU: A critical perspective”, *Energy policy*, vol. 49, str. 76–82, 2012.
- [6] T. Abbasi i S. Abbasi, *Renewable energy sources: Their impact on global warming and pollution*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2011.
- [7] B. K. Sovacool, “The political economy of energy poverty: A review of key challenges”, *Energy for Sustainable Development*, vol. 16, nr 3, str. 272–282, 2012.
- [8] S. Pye, A. Dobbins, C. Baffert, J. Brajković, P. Deane, i R. De Miglio, “Energy poverty across the EU: Analysis of policies and measures”, in *Europe’s Energy Transition*, str. 261–280, Elsevier, 2017.
- [9] BP, “BP Statistical Review of World Energy — 71th edition”, tech. rep., BP London, UK, 2022. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf> [Online; dostęp 15 grudzień 2022 r.].
- [10] BP, “BP Energy Outlook — 2023 edition”, tech. rep., BP London, UK, 2023. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2023.pdf> [Online; dostęp 15 lipiec 2023 r.].
- [11] S. Asumadu-Sarkodie i P. A. Owusu, “Feasibility of biomass heating system in Middle East Technical University, Northern Cyprus Campus”, *Cogent Engineering*, vol. 3, nr 1, str. 1134304, 2016.
- [12] BP, “Statistical Review of World Energy — 73rd edition”, tech. rep., BP London, UK, 2024. [https://www.energyinst.org/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0006/1542714/684\\_EI\\_Stat\\_Review\\_V16\\_DIGITAL.pdf](https://www.energyinst.org/__data/assets/pdf_file/0006/1542714/684_EI_Stat_Review_V16_DIGITAL.pdf) [Online; dostęp 21 kwietnia 2025 r.].
- [13] T. Covert, M. Greenstone, i C. R. Knittel, “Will we ever stop using fossil fuels?”, *Journal of Economic Perspectives*, vol. 30, nr 1, str. 117–38, 2016.
- [14] S. F. Lincoln, “Fossil fuels in the 21st century”, *Ambio*, str. 621–627, 2005.

- [15] BP, “BP Statistical Review of World Energy — 69th edition”, tech. rep., BP London, UK, 2020. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf> [Online; dostęp 15 grudzień 2022 r.].
- [16] BP, “BP Statistical Review of World Energy — 67th edition”, tech. rep., BP London, UK, 2018. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf> [Online; dostęp 15 grudzień 2022 r.].
- [17] A. Fragaki, A. N. Andersen, i D. Toke, “Exploration of economical sizing of gas engine and thermal store for combined heat and power plants in the UK”, *Energy*, vol. 33, nr 11, str. 1659–1670, 2008.
- [18] X. Zhao, L. Fu, S. Zhang, Y. Jiang, i H. Li, “Performance improvement of a 70 kWe natural gas combined heat and power (CHP) system”, *Energy*, vol. 35, nr 4, str. 1848–1853, 2010.
- [19] S. U. Choi i J. A. Eastman, “Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles”, tech. rep., Argonne National Lab., IL (United States), 1995.
- [20] A. S. Ahuja, “Augmentation of heat transport in laminar flow of polystyrene suspensions. I. Experiments and results”, *Journal of Applied Physics*, vol. 46, nr 8, str. 3408–3416, 1975.
- [21] K. Shahzad, W. V. Aeken, M. Mottaghi, V. K. Kamyab, i S. Kuhn, “Aggregation and clogging phenomena of rigid microparticles in microfluidics: Comparison of a discrete element method (DEM) and CFD-DEM coupling method”, *Microfluidics and nanofluidics*, vol. 22, str. 1–17, 2018.
- [22] O. T. Majekodunmi i S. M. Hashmi, “Flow dynamics through discontinuous clogs of rigid particles in tapered microchannels”, *Scientific Reports*, vol. 12, nr 1, str. 22587, 2022.
- [23] E. Dressaire i A. Sauret, “Clogging of microfluidic systems”, *Soft matter*, vol. 13, nr 1, str. 37–48, 2017.
- [24] T. D. Anyaduba i J. Rodriguez-Manzano, “Offsetting Dense Particle Sedimentation in Microfluidic Systems”, *Micromachines*, vol. 15, nr 9, str. 1063, 2024.
- [25] H. Masuda, A. Ebata, i K. Teramae, “Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles. Dispersion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  ultra-fine particles”, *Netsu Bussei*, vol. 7, str. 227–233, 1993.
- [26] I. Elbadawy i M. Fayed, “Reliability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanofluid concentration on the heat transfer augmentation and resizing for single and double stack microchannels”, *Alexandria Engineering Journal*, vol. 59, nr 3, str. 1771–1785, 2020.
- [27] W. Yu, D. M. France, J. L. Routbort, i S. U. Choi, “Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements”, *Heat transfer engineering*, vol. 29, nr 5, str. 432–460, 2008.
- [28] S. U. Choi, “Nanofluids: from vision to reality through research”, *Journal of Heat transfer*, vol. 131, nr 3, 2009.
- [29] T. Tyler, O. Shenderova, G. Cunningham, J. Walsh, J. Drobnik, i G. McGuire, “Thermal transport properties of diamond-based nanofluids and nanocomposites”, *Diamond and related materials*, vol. 15, nr 11–12, str. 2078–2081, 2006.

- [30] S. K. Das, S. U. Choi, i H. E. Patel, “Heat transfer in nanofluids — a review”, *Heat transfer engineering*, vol. 27, nr 10, str. 3–19, 2006.
- [31] H. E. Patel, T. Sundararajan, i S. K. Das, “An experimental investigation into the thermal conductivity enhancement in oxide and metallic nanofluids”, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, str. 1015–1031, 2010.
- [32] K. Suganthi i K. Rajan, “Metal oxide nanofluids: Review of formulation, thermo-physical properties, mechanisms, and heat transfer performance”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, str. 226–255, 2017.
- [33] K. H. Krishna, H. Ganapathy, G. Sateesh, i S. K. Das, “Pool boiling characteristics of metallic nanofluids”, *Journal of heat transfer*, vol. 133, nr 11, 2011.
- [34] D. Saidina, M. Abdullah, i M. Hussin, “Metal oxide nanofluids in electronic cooling: a review”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, str. 4381–4398, 2020.
- [35] H. Yasmin, S. O. Giwa, S. Noor, i M. Sharifpur, “Thermal conductivity enhancement of metal oxide nanofluids: A critical review”, *Nanomaterials*, vol. 13, nr 3, str. 597, 2023.
- [36] H. Younes, G. Christensen, D. Li, H. Hong, i A. A. Ghaferi, “Thermal conductivity of nanofluids”, *Journal of Nanofluids*, vol. 4, nr 2, str. 107–132, 2015.
- [37] M. Krishnam, S. Bose, i C. Das, “Boron nitride (BN) nanofluids as cooling agent in thermal management system (TMS)”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 106, str. 951–958, 2016.
- [38] W. Yu, H. Xie, Y. Li, i L. Chen, “Experimental investigation on thermal conductivity and viscosity of aluminum nitride nanofluid”, *Particuology*, vol. 9, nr 2, str. 187–191, 2011.
- [39] E. Sadeghinezhad, M. Mehrali, R. Saidur, M. Mehrali, S. T. Latibari, A. R. Akhiani, i H. S. C. Metselaar, “A comprehensive review on graphene nanofluids: Recent research, development and applications”, *Energy Conversion and Management*, vol. 111, str. 466–487, 2016.
- [40] M. d. R. Rodríguez-Laguna, A. Castro-Alvarez, M. Sledzinska, J. Maire, F. Costanzo, B. Ensing, M. Pruneda, P. Ordejón, C. S. Torres, P. Gómez-Romero, *i in.*, “Mechanisms behind the enhancement of thermal properties of graphene nanofluids”, *Nanoscale*, vol. 10, nr 32, str. 15402–15409, 2018.
- [41] S. Sen Gupta, V. Manoj Siva, S. Krishnan, T. Sreeprasad, P. K. Singh, T. Pradeep, i S. K. Das, “Thermal conductivity enhancement of nanofluids containing graphene nanosheets”, *Journal of Applied Physics*, vol. 110, nr 8, str. 084302, 2011.
- [42] S. S. Murshed i C. N. De Castro, “Superior thermal features of carbon nanotubes-based nanofluids—A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 37, str. 155–167, 2014.
- [43] M. N. A. W. M. Yazid, N. A. C. Sidik, i W. J. Yahya, “Heat and mass transfer characteristics of carbon nanotube nanofluids: A review”, *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 80, str. 914–941, 2017.
- [44] G. Żyła, J. P. Vallejo, J. Fal, i L. Lugo, “Nanodiamonds-ethylene glycol nanofluids: experimental investigation of fundamental physical properties”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 121, str. 1201–1213, 2018.
- [45] D. Di Rosa, M. Wanic, J. Fal, G. Żyła, L. Mercatelli, i E. Sani, “Optical and dielectric properties of ethylene glycol-based nanofluids containing nanodiamonds with various purities”, *Powder Technology*, vol. 356, str. 508–516, 2019.

- [46] W. Yu i H. Xie, “A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications”, *Journal of nanomaterials*, vol. 2012, str. 1–17, 2012.
- [47] H. Akoh, Y. Tsukasaki, S. Yatsuya, i A. Tasaki, “Magnetic properties of ferromagnetic ultrafine particles prepared by vacuum evaporation on running oil substrate”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 45, str. 495–500, 1978.
- [48] J. A. Eastman, U. Choi, S. Li, L. Thompson, i S. Lee, “Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids”, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 457, 1996.
- [49] H.-t. Zhu, Y.-s. Lin, i Y.-s. Yin, “A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 277, nr 1, str. 100–103, 2004.
- [50] C.-H. Lo, T.-T. Tsung, L.-C. Chen, C.-H. Su, i H.-M. Lin, “Fabrication of copper oxide nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS)”, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, nr 2, str. 313–320, 2005.
- [51] X. Zhao, C. Wei, Z. Gai, S. Yu, i X. Ren, “Chemical vapor deposition and its application in surface modification of nanoparticles”, *Chemical Papers*, vol. 74, str. 767–778, 2020.
- [52] M. Gracia-Pinilla, E. Martínez, G. S. Vidaurri, i E. Pérez-Tijerina, “Deposition of size-selected Cu nanoparticles by inert gas condensation”, *Nanoscale research letters*, vol. 5, str. 180–188, 2010.
- [53] N. Semaltianos, “Nanoparticles by laser ablation”, *Critical reviews in solid state and materials sciences*, vol. 35, nr 2, str. 105–124, 2010.
- [54] R. Arbain, M. Othman, i S. Palaniandy, “Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling”, *Minerals Engineering*, vol. 24, nr 1, str. 1–9, 2011.
- [55] Y.-W. Kim i H. S. Park, “Microstructural and magnetic characterization of iron oxide nanoparticles fabricated by pulsed wire evaporation”, *Electronic Materials Letters*, vol. 15, str. 665–672, 2019.
- [56] A. Ghadimi, R. Saidur, i H. Metselaar, “A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions”, *International journal of heat and mass transfer*, vol. 54, nr 17-18, str. 4051–4068, 2011.
- [57] M. Chopkar, S. Kumar, D. Bhandari, P. K. Das, i I. Manna, “Development and characterization of  $\text{Al}_2\text{Cu}$  and  $\text{Ag}_2\text{Al}$  nanoparticle dispersed water and ethylene glycol based nanofluid”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, nr 2–3, str. 141–148, 2007.
- [58] S. Lee, S. U.-S. Choi, S. Li, i J. A. Eastman, “Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles”, *Journal of Heat Transfer*, vol. 121, nr 2, str. 280–289, 1999.
- [59] H. Xie, W. Yu, i W. Chen, “MgO nanofluids: higher thermal conductivity and lower viscosity among ethylene glycol-based nanofluids containing oxide nanoparticles”, *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 5, nr 5, str. 463–472, 2010.
- [60] X. Wang, X. Xu, i S. U. Choi, “Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture”, *Journal of thermophysics and heat transfer*, vol. 13, nr 4, str. 474–480, 1999.
- [61] H. Xie, H. Lee, W. Youn, i M. Choi, “Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities”, *Journal of Applied physics*, vol. 94, nr 8, str. 4967–4971, 2003.

- [62] J. Garg, B. Poudel, M. Chiesa, J. Gordon, J. Ma, J. Wang, Z. Ren, Y. T. Kang, H. Ohtani, J. Nanda, *i in.*, “Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid”, *Journal of Applied Physics*, vol. 103, nr 7, str. 074301, 2008.
- [63] J. A. Eastman, S. Choi, S. Li, W. Yu, i L. Thompson, “Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles”, *Applied physics letters*, vol. 78, nr 6, str. 718–720, 2001.
- [64] T.-K. Hong, H.-S. Yang, i C. Choi, “Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids”, *Journal of Applied Physics*, vol. 97, nr 6, str. 064311, 2005.
- [65] K. Sinha, B. Kavlicoglu, Y. Liu, F. Gordaninejad, i O. A. Graeve, “A comparative study of thermal behavior of iron and copper nanofluids”, *Journal of Applied Physics*, vol. 106, nr 6, str. 064307, 2009.
- [66] H. Chen, Y. Ding, Y. He, i C. Tan, “Rheological behaviour of ethylene glycol based titania nanofluids”, *Chemical physics letters*, vol. 444, nr 4–6, str. 333–337, 2007.
- [67] H.-q. Xie, J.-c. Wang, T.-g. Xi, i Y. Liu, “Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles”, *International Journal of Thermophysics*, vol. 23, nr 2, str. 571–580, 2002.
- [68] G. Żyła, “Thermophysical properties of ethylene glycol based yttrium aluminum garnet ( $Y_3Al_5O_{12}$ -EG) nanofluids”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 92, str. 751–756, 2016.
- [69] G. Żyła, “Viscosity and thermal conductivity of MgO-EG nanofluids”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 129, nr 1, str. 171–180, 2017.
- [70] B. Józwiak i S. Boncel, “Rheology of ionanofluids — a review”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 302, str. 112568, 2020.
- [71] B. A. Bhanvase, D. Barai, G. Żyła, i Z. Said, *Towards Nanofluids for Large-Scale Industrial Applications*. Elsevier, 2024.
- [72] G. Żyła, J. Fal, M. Gizowska, A. Witek, i M. Cholewa, “Dynamic Viscosity of Aluminum Oxide-Ethylene Glycol ( $Al_2O_3$ -EG) nanofluids.”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 128, nr 2, 2015.
- [73] G. Żyła i J. Fal, “Experimental studies on viscosity, thermal and electrical conductivity of aluminum nitride-ethylene glycol (AlN-EG) nanofluids”, *Thermochimica acta*, vol. 637, str. 11–16, 2016.
- [74] G. Żyła, M. Wanic, M. Malicka, i J. Fal, “Dynamic Viscosity of Indium Oxide-Ethylene Glycol ( $In_2O_3$ -EG) Nanofluids: An Experimental Investigation”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 135, nr 6, str. 1290–1293, 2019.
- [75] G. Żyła i J. Fal, “Viscosity, thermal and electrical conductivity of silicon dioxide-ethylene glycol transparent nanofluids: An experimental studies”, *Thermochimica acta*, vol. 650, str. 106–113, 2017.
- [76] M. Akbari, M. Afrand, A. Arshi, i A. Karimipour, “An experimental study on rheological behavior of ethylene glycol based nanofluid: proposing a new correlation as a function of silica concentration and temperature”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 233, str. 352–357, 2017.
- [77] B. C. Pak i Y. I. Cho, “Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles”, *Experimental Heat Transfer an International Journal*, vol. 11, nr 2, str. 151–170, 1998.

- [78] R. S. Vajjha i D. K. Das, “Measurements of Specific Heat and Density of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofluid”, *AIP Conference Proceedings*, vol. 1063, nr 1, str. 361–370, 2008.
- [79] A. Mariano, M. J. Pastoriza-Gallego, L. Lugo, L. Mussari, i M. M. Piñeiro, “Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ethylene glycol-based nanofluids: thermal conductivity, viscosity and high pressure density”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 85, str. 54–60, 2015.
- [80] A. Mariano, M. J. Pastoriza-Gallego, L. Lugo, A. Camacho, S. Canzonieri, i M. M. Piñeiro, “Thermal conductivity, rheological behaviour and density of non-Newtonian ethylene glycol-based SnO<sub>2</sub> nanofluids”, *Fluid phase equilibria*, vol. 337, str. 119–124, 2013.
- [81] G. Żyła, J. P. Vallejo, i L. Lugo, “Isobaric heat capacity and density of ethylene glycol based nanofluids containing various nitride nanoparticle types: An experimental study”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 261, str. 530–539, 2018.
- [82] M. Pastoriza-Gallego, L. Lugo, D. Cabaleiro, J. Legido, i M. Piñeiro, “Thermophysical profile of ethylene glycol-based ZnO nanofluids”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 73, str. 23–30, 2014.
- [83] J. Sobczak, J. P. Vallejo, J. Traciak, S. Hamze, J. Fal, P. Estellé, L. Lugo, i G. Żyła, “Thermophysical profile of ethylene glycol based nanofluids containing two types of carbon black nanoparticles with different specific surface areas”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 326, str. 115255, 2021.
- [84] Z. Moroń, *Pomiary przewodności elektrycznej cieczy przy małych częstotliwościach*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2003.
- [85] J. Fal, M. Wanic, M. Malick, M. Oleksy, i G. Żyła, “Experimental investigation of electrical conductivity of ethylene glycol containing indium oxide nanoparticles”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 135, str. 1237–1239, 2019.
- [86] J. Fal, A. Barylyak, K. Besaha, Y. V. Bobitski, M. Cholewa, I. Zawlik, K. Szmuc, J. Cebulski, *i in.*, “Experimental investigation of electrical conductivity and permittivity of SC-TiO<sub>2</sub>-EG nanofluids”, *Nanoscale research letters*, vol. 11, nr 1, str. 1–9, 2016.
- [87] J. Fal, G. Żyła, M. Gizowska, A. Witek, i M. Cholewa, “Electrical Properties of Aluminum Oxide-Ethylene Glycol (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EG) Nanofluids.”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 128, nr 2, 2015.
- [88] J. Fal, A. Sidorowicz, i G. Żyła, “Electrical conductivity of ethylene glycol based nanofluids with different types of thulium oxide nanoparticles”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 132, str. 146–148, 2017.
- [89] J. Fal, A. Witek, M. Gizowska, M. Cholewa, i G. Żyła, “An experimental investigation of electrical conductivity of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Ethylene glycol nanofluids”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 132, nr 1, str. 149, 2017.
- [90] K. K. Sarojini, S. V. Manoj, P. K. Singh, T. Pradeep, i S. K. Das, “Electrical conductivity of ceramic and metallic nanofluids”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 417, str. 39–46, 2013.
- [91] S. A. Adio, M. Sharifpur, i J. P. Meyer, “Investigation into the pH and Electrical Conductivity Enhancement of MgO-Ethylene Glycol Nanofluids”, in *International Heat Transfer Conference Digital Library*, Begel House Inc., 2014.
- [92] C. Isenberg, *The science of soap films and soap bubbles*. Courier Dover Publications, 1992.

- [93] R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*. Oxford university press, 2001.
- [94] J. Pellicer, J. A. Manzanares, i S. Mafé, “The physical description of elementary surface phenomena: Thermodynamics versus mechanics”, *American Journal of Physics*, vol. 63, nr 6, str. 542–547, 1995.
- [95] R. Brown, “The fundamental concepts concerning surface tension and capillarity”, *Proceedings of the Physical Society*, vol. 59, nr 3, str. 429, 1947.
- [96] T. Alty, “The reflection of vapour molecules at a liquid surface”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 131, nr 818, str. 554–564, 1931.
- [97] A. Gajewski, “Efekty Napięcia Powierzchniowego w Strugach i Kroplach”, 2016.
- [98] R. C. Tolman, “Consideration of the Gibbs theory of surface tension”, *The journal of chemical physics*, vol. 16, nr 8, str. 758–774, 1948.
- [99] A. Adamsom i A. Gast, “Physical Chemistry of surfaces”, 1997.
- [100] J. Klein, ed., *An Introduction to Surface Tension*. Nova Science Publishers, 2020.
- [101] R. Eötvös, “Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen”, *Annalen der Physik*, vol. 263, nr 3, str. 448–459, 1886.
- [102] L. Rayleigh, “XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity”, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 14, nr 87, str. 184–186, 1882.
- [103] P. Brazier-Smith, M. Brook, J. Latham, C. Saunders, i M. Smith, “The vibration of electrified water drops”, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 322, nr 1551, str. 523–534, 1971.
- [104] L. P. Santos, T. R. Ducati, L. B. Balestrin, i F. Galembeck, “Water with excess electric charge”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, nr 22, str. 11226–11232, 2011.
- [105] V. Nguyen, F. Schoemaker, E. Blokhuis, i P. Schall, “Measurement of the curvature-dependent surface tension in nucleating colloidal liquids”, *Physical Review Letters*, vol. 121, nr 24, str. 246102, 2018.
- [106] M. Moosavi, E. K. Goharshadi, i A. Youssefi, “Fabrication, characterization, and measurement of some physicochemical properties of ZnO nanofluids”, *International journal of heat and fluid flow*, vol. 31, nr 4, str. 599–605, 2010.
- [107] G. Żyła, J. Fal, i P. Estellé, “Thermophysical and dielectric profiles of ethylene glycol based titanium nitride (TiN-EG) nanofluids with various size of particles”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 113, str. 1189–1199, 2017.
- [108] A. Harikrishnan, P. Dhar, P. K. Agnihotri, S. Gedupudi, i S. K. Das, “Effects of interplay of nanoparticles, surfactants and base fluid on the surface tension of nanocolloids”, *The European Physical Journal E*, vol. 40, nr 5, str. 1–14, 2017.
- [109] M. Wanic, D. Cabaleiro, S. Hamze, J. Fal, P. Estellé, i G. Żyła, “Surface tension of ethylene glycol-based nanofluids containing various types of nitrides”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 139, nr 2, str. 799–806, 2020.

- [110] G. Su, L. Yang, S. Liu, J. Song, W. Jiang, i X. Jin, “Review on factors affecting nanofluids surface tension and mechanism analysis”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 407, str. 125159, 2024.
- [111] X.-Q. Wang i A. S. Mujumdar, “Heat transfer characteristics of nanofluids: a review”, *International journal of thermal sciences*, vol. 46, nr 1, str. 1–19, 2007.
- [112] P. Kumar i K. Pandey, “Effect on Heat Transfer Characteristics of Nanofluids Flowing under Laminar and Turbulent Flow Regime — A Review”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 225, nr 1, str. 012168, 2017.
- [113] A. K. Sharma, A. K. Tiwari, i A. R. Dixit, “Rheological behaviour of nanofluids: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53, str. 779–791, 2016.
- [114] S. Mukherjee i S. Paria, “Preparation and stability of nanofluids — a review”, *IOSR Journal of Mechanical and civil engineering*, vol. 9, nr 2, str. 63–69, 2013.
- [115] K. Elsaid, A. Olabi, T. Wilberforce, M. A. Abdelkareem, i E. T. Sayed, “Environmental impacts of nanofluids: A review”, *Science of the Total Environment*, vol. 763, str. 144202, 2021.
- [116] S.-S. Ashrafmansouri i M. N. Esfahany, “Mass transfer in nanofluids: A review”, *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 82, str. 84–99, 2014.
- [117] S. Chakraborty i P. K. Panigrahi, “Stability of nanofluid: A review”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 174, str. 115259, 2020.
- [118] J. E. Pereira, A. S. Moita, i A. L. Moreira, “The pressing need for green nanofluids: A review”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, str. 107940, 2022.
- [119] Z. Haddad, C. Abid, H. F. Oztop, i A. Mataoui, “A review on how the researchers prepare their nanofluids”, *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 76, str. 168–189, 2014.
- [120] N. A. C. Sidik, H. Mohammed, O. A. Alawi, i S. Samion, “A review on preparation methods and challenges of nanofluids”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 54, str. 115–125, 2014.
- [121] N. Ali, J. A. Teixeira, A. Addali, *i in.*, “A review on nanofluids: fabrication, stability, and thermophysical properties”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2018, 2018.
- [122] J. Fan i L. Wang, “Review of heat conduction in nanofluids”, *Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 133, nr 4, 2011.
- [123] L. Wang, H. Chen, i S. Witharana, “Rheology of nanofluids: a review”, *Recent patents on nanotechnology*, vol. 7, nr 3, str. 232–246, 2013.
- [124] A. H. Pordanjani, S. Aghakhani, M. Afrand, M. Sharifpur, J. P. Meyer, H. Xu, H. M. Ali, N. Karimi, i G. Cheraghian, “Nanofluids: Physical phenomena, applications in thermal systems and the environment effects — a critical review”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 320, str. 128573, 2021.
- [125] J. Routbort, “Development and demonstration of nanofluids for industrial cooling applications”, in *Industrial technologies program*, US Department of Energy: Energy Efficiency & Renewable energy, 2009.
- [126] K. V. Wong i O. De Leon, “Applications of nanofluids: current and future”, *Advances in mechanical engineering*, vol. 2, str. 519659, 2010.

- [127] S. I. Attia, “The influence of condenser cooling water temperature on the thermal efficiency of a nuclear power plant”, *Annals of Nuclear Energy*, vol. 80, str. 371–378, 2015.
- [128] S. Kim, I. C. Bang, J. Buongiorno, i L. Hu, “Study of pool boiling and critical heat flux enhancement in nanofluids”, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, vol. 55, nr 2, 2007.
- [129] S. J. Kim, I. C. Bang, J. Buongiorno, i L. Hu, “Surface wettability change during pool boiling of nanofluids and its effect on critical heat flux”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 50, nr 19–20, str. 4105–4116, 2007.
- [130] J. Buongiorno, L.-W. Hu, S. J. Kim, R. Hannink, B. Truong, i E. Forrest, “Nanofluids for enhanced economics and safety of nuclear reactors: an evaluation of the potential features, issues, and research gaps”, *Nuclear Technology*, vol. 162, nr 1, str. 80–91, 2008.
- [131] J. Jackson, *Investigation into the pool-boiling characteristics of gold nanofluids*. University of Missouri-Columbia, 2007.
- [132] N. M. George, J. J. Powers, G. I. Maldonado, K. A. Terrani, i A. Worrall, “Neutronic analysis of candidate accident-tolerant cladding concepts in light water reactors”, tech. rep., Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 2014.
- [133] E. Michaelides, “Nanofluidics”, *Cham: Springer International Publishing*, 2014.
- [134] K. Park, “Controlled drug delivery systems: past forward and future back”, *Journal of Controlled Release*, vol. 190, str. 3–8, 2014.
- [135] M. Bañobre-López, A. Teijeiro, i J. Rivas, “Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment”, *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, vol. 18, nr 6, str. 397–400, 2013.
- [136] K.-M. Jan i S. Chien, “Role of surface electric charge in red blood cell interactions”, *The Journal of general physiology*, vol. 61, nr 5, str. 638–654, 1973.
- [137] S. Srinivasan i P. Sawyer, “Role of surface charge of the blood vessel wall, blood cells, and prosthetic materials in intravascular thrombosis”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 32, nr 3, str. 456–463, 1970.
- [138] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, i J. Dobson, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”, *Journal of physics D: Applied physics*, vol. 36, nr 13, str. R167, 2003.
- [139] M. Kothandapani i J. Prakash, “The peristaltic transport of Carreau nanofluids under effect of a magnetic field in a tapered asymmetric channel: application of the cancer therapy”, *Journal of Mechanics in Medicine and Biology*, vol. 15, nr 03, str. 1550030, 2015.
- [140] P. Gas, “Essential Facts on the History of Hyperthermia and their Connections with Electromedicine”, *arXiv preprint arXiv:1710.00652*, 2017.
- [141] H. Chiriac, T. Petreus, E. Carasevici, L. Labusca, D.-D. Herea, C. Danceanu, i N. Lupu, “In vitro cytotoxicity of Fe–Cr–Nb–B magnetic nanoparticles under high frequency electromagnetic field”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 380, str. 13–19, 2015.
- [142] N. Beyth, Y. Hourri-Haddad, A. Domb, W. Khan, i R. Hazan, “Alternative antimicrobial approach: nano-antimicrobial materials”, *Evidence-based complementary and alternative medicine*, vol. 2015, 2015.
- [143] O. Yamamoto, “Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide”, *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, nr 7, str. 643–646, 2001.

- [144] M. C. Crisan, M. Teodora, i M. Lucian, “Copper nanoparticles: Synthesis and characterization, physiology, toxicity and antimicrobial applications”, *Applied Sciences*, vol. 12, nr 1, str. 141, 2021.
- [145] M. M. Rashid, P. Forte Tavčer, i B. Tomšič, “Influence of titanium dioxide nanoparticles on human health and the environment”, *Nanomaterials*, vol. 11, nr 9, str. 2354, 2021.
- [146] P. H. Hoet, I. Brüske-Hohlfeld, i O. V. Salata, “Nanoparticles—known and unknown health risks”, *Journal of nanobiotechnology*, vol. 2, str. 1–15, 2004.
- [147] V. Vishwakarma, S. S. Samal, N. Manoharan, *i in.*, “Safety and risk associated with nanoparticles — a review”, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 9, nr 5, str. 455–459, 2010.
- [148] H. Bahadar, F. Maqbool, K. Niaz, i M. Abdollahi, “Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models”, *Iranian biomedical journal*, vol. 20, nr 1, str. 1, 2016.
- [149] A. Huk, E. Izak-Nau, B. Reidy, M. Boyles, A. Duschl, I. Lynch, i M. Dušinska, “Is the toxic potential of nanosilver dependent on its size?”, *Particle and Fibre Toxicology*, vol. 11, nr 1, str. 65, 2014.
- [150] Y.-W. Huang, M. Cambre, i H.-J. Lee, “The toxicity of nanoparticles depends on multiple molecular and physicochemical mechanisms”, *International journal of molecular sciences*, vol. 18, nr 12, str. 2702, 2017.
- [151] N. M. Schaeublin, L. K. Braydich-Stolle, E. I. Maurer, K. Park, R. I. MacCuspie, A. N. Afrooz, R. A. Vaia, N. B. Saleh, i S. M. Hussain, “Does shape matter? Bioeffects of gold nanomaterials in a human skin cell model”, *Langmuir*, vol. 28, nr 6, str. 3248–3258, 2012.
- [152] J. Cancino-Bernardi, I. Paino, J. Souza, V. Marangoni, P. Nogueira, i V. Zucolotto, “Current Challenges in the Commercialization of Nanocolloids: Toxicology and Environmental Issues”, *Nanocolloids; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands*, str. 427–463, 2016.
- [153] A. Magrez, S. Kasas, V. Salicio, N. Pasquier, J. W. Seo, M. Celio, S. Catsicas, B. Schwaller, i L. Forró, “Cellular toxicity of carbon-based nanomaterials”, *Nano letters*, vol. 6, nr 6, str. 1121–1125, 2006.
- [154] L. Yang, W. Ji, M. Mao, i J.-n. Huang, “An updated review on the properties, fabrication and application of hybrid-nanofluids along with their environmental effects”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 257, str. 120408, 2020.
- [155] R. Bubbico, G. P. Celata, F. D’Annibale, B. Mazzarotta, i C. Menale, “Experimental analysis of corrosion and erosion phenomena on metal surfaces by nanofluids”, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 104, str. 605–614, 2015.
- [156] G. P. Celata, F. D’Annibale, A. Mariani, S. Sau, E. Serra, R. Bubbico, C. Menale, i H. Poth, “Experimental results of nanofluids flow effects on metal surfaces”, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, nr 9, str. 1616–1628, 2014.
- [157] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, i D. P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*. John Wiley & Sons, 2011.
- [158] T. Parametthanuwat, S. Rittidech, i A. Pattiya, “A correlation to predict heat-transfer rates of a two-phase closed thermosyphon (TPCT) using silver nanofluid at normal operating conditions”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, nr 21–22, str. 4960–4965, 2010.

- [159] W. M. Rohsenow, “A method of correlating heat transfer data for surface boiling of liquids”, tech. rep., Cambridge, Mass.: MIT Division of Industrial Cooperation, [1951], 1951.
- [160] S. Kutateladze, “On the transition to film boiling under natural convection”, *Kotloturbostroenie*, vol. 3, str. 10–12, 1948.
- [161] N. Zuber, “The hydrodynamic crisis in pool boiling of saturated and subcooled liquids”, *Int. Developments in Heat Transfer, ASME*, vol. 27, str. 230–236, 1961.
- [162] J. Chinnam, D. K. Das, R. S. Vajjha, i J. R. Satti, “Measurements of the surface tension of nanofluids and development of a new correlation”, *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 98, str. 68–80, 2015.
- [163] J. H. Lienhard i R. Eichhorn, “Peak boiling heat flux on cylinders in a cross flow”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 19, nr 10, str. 1135–1142, 1976.
- [164] X. Fang, R. Wang, W. Chen, H. Zhang, i C. Ma, “A review of flow boiling heat transfer of nanofluids”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 91, str. 1003–1017, 2015.
- [165] D. Ciloglu i A. Bolukbasi, “A comprehensive review on pool boiling of nanofluids”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 84, str. 45–63, 2015.
- [166] S. Vafaei i D. Wen, “Flow boiling heat transfer of alumina nanofluids in single microchannels and the roles of nanoparticles”, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, nr 3, str. 1063–1073, 2011.
- [167] D. Reay, R. McGlen, i P. Kew, *Heat pipes: theory, design and applications*. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [168] B. Kim i G. Peterson, “Analysis of the critical weber number at the onset of liquid entrainment in capillary-driven heat pipes”, *International journal of heat and mass transfer*, vol. 38, nr 8, str. 1427–1442, 1995.
- [169] P. Terdtoon, M. Shiraishi, i M. Murakami, “Investigation of effect of inclination angle on heat transfer characteristics of closed two-phase thermosyphon”, in *Heat Pipe Technology: Volume 1. Fundamentals and Experimental Studies*, Begel House Inc., 1993.
- [170] I. Golobič i B. Gašperšič, “Corresponding states correlation for maximum heat flux in two-phase closed thermosyphon”, *International journal of refrigeration*, vol. 20, nr 6, str. 402–410, 1997.
- [171] A. Huminic, G. Huminic, C. Fleaca, F. Dumitrache, i I. Morjan, “Thermal conductivity, viscosity and surface tension of nanofluids based on FeC nanoparticles”, *Powder Technology*, vol. 284, str. 78–84, 2015.
- [172] Z.-H. Liu i Y.-Y. Li, “A new frontier of nanofluid research — application of nanofluids in heat pipes”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, nr 23–24, str. 6786–6797, 2012.
- [173] N. K. Gupta, A. K. Tiwari, i S. K. Ghosh, “Heat transfer mechanisms in heat pipes using nanofluids — A review”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 90, str. 84–100, 2018.
- [174] T. Karayiannis i M. Mahmoud, “Flow boiling in microchannels: Fundamentals and applications”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 115, str. 1372–1397, 2017.
- [175] P. Cheng i H. Wu, “Mesoscale and microscale phase-change heat transfer”, *Advances in heat transfer*, vol. 39, str. 461–563, 2006.
- [176] H. Gu, M. H. Duits, i F. Mugele, “Droplets formation and merging in two-phase flow microfluidics”, *International Journal of molecular sciences*, vol. 12, nr 4, str. 2572–2597, 2011.

- [177] S. Kandlikar, S. Garimella, D. Li, S. Colin, i M. R. King, *Heat transfer and fluid flow in mini-channels and microchannels*. elsevier, 2005.
- [178] G. Karniadakis, A. Beskok, i N. Aluru, *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation*, vol. 29. Springer Science & Business Media, 2006.
- [179] S. G. Kandlikar, “Heat transfer mechanisms during flow boiling in microchannels”, *J. Heat Transfer*, vol. 126, nr 1, str. 8–16, 2004.
- [180] S. Murshed i C. Nieto de Castro, “Spreading characteristics of nanofluid droplets impacting onto a solid surface”, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 11, nr 4, str. 3427–3433, 2011.
- [181] P. Estellé, D. Cabaleiro, G. Żyła, L. Lugo, i S. S. Murshed, “Current trends in surface tension and wetting behavior of nanofluids”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 94, str. 931–944, 2018.
- [182] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, T. L. Bergman, A. S. Lavine, i in., *Fundamentals of heat and mass transfer*, vol. 6. Wiley New York, 1996.
- [183] J. Drelich, C. Fang, i C. White, “Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems”, *Encyclopedia of surface and colloid science*, vol. 3, str. 3158–3163, 2002.
- [184] A. I. Rusanov i V. A. Prokhorov, *Interfacial tensiometry*, vol. 3. Elsevier, 1996.
- [185] L. Rayleigh, “On the theory of the capillary tube”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 92, nr 637, str. 184–195, 1916.
- [186] R. Miller, A. Hofmann, K. Schano, A. Halbig, i R. Hartmann, “Measurement of surface and interfacial tensions with an automatic drop-volume tensiometer”, *Parfuem. Kosmet*, vol. 73, str. 390–397, 1992.
- [187] J. Andreas, E. Hauser, i W. Tucker, “Boundary tension by pendant drops”, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 42, nr 8, str. 1001–1019, 2002.
- [188] C. E. Stauffer, “The measurement of surface tension by the pendant drop technique”, *The journal of physical chemistry*, vol. 69, nr 6, str. 1933–1938, 1965.
- [189] R. Kumar i D. Milanova, “Effect of surface tension on nanotube nanofluids”, *Applied Physics Letters*, vol. 94, nr 7, str. 073107, 2009.
- [190] S. Khaleduzzaman, I. Mahbubul, I. Shahrul, i R. Saidur, “Effect of particle concentration, temperature and surfactant on surface tension of nanofluids”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 49, str. 110–114, 2013.
- [191] J. N. Solanki i Z. Murthy, “Preparation of silver nanofluids with high electrical conductivity”, *Journal of dispersion science and technology*, vol. 32, nr 5, str. 724–730, 2011.
- [192] J. Viades-Trejo i J. Gracia-Fadrique, “Spinning drop method: from Young–Laplace to Vonnegut”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 302, nr 1–3, str. 549–552, 2007.
- [193] H. Princen, “Some aspects of spinning drop tensiometry”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 169, nr 1, str. 241–243, 1995.
- [194] P. L. Du Noüy, “A new apparatus for measuring surface tension”, *The Journal of general physiology*, vol. 1, nr 5, str. 521, 1919.

- [195] W. D. Harkins i H. F. Jordan, “A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 52, nr 5, str. 1751–1772, 1930.
- [196] C. Maze i G. Burnet, “A non-linear regression method for calculating surface tension and contact angle from the shape of a sessile drop”, *Surface Science*, vol. 13, nr 2, str. 451–470, 1969.
- [197] H. Ranjbar, M. R. Khosravi-Nikou, A. Safiri, S. Bovard, i A. Khazaei, “Experimental and theoretical investigation on Nano-fluid surface tension”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 27, str. 1806–1813, 2015.
- [198] O. Redlich i A. Kister, “Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions”, *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 40, nr 2, str. 345–348, 1948.
- [199] K. Marsh, “A general method for calculating the excess Gibbs free energy from isothermal vapour-liquid equilibria”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 9, nr 8, str. 719–724, 1977.
- [200] L. Chunxi, W. Wenchuan, i W. Zihao, “A surface tension model for liquid mixtures based on the Wilson equation”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 175, nr 1–2, str. 185–196, 2000.
- [201] P. D. Sonawane i A. Kumar, “A new equation for the correlation of surface tension — composition data of solvent-solvent and solvent-fused salt mixtures”, *Fluid phase equilibria*, vol. 157, nr 1, str. 17–28, 1999.
- [202] J. A. V. Butler, “The thermodynamics of the surfaces of solutions”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 135, nr 827, str. 348–375, 1932.
- [203] F. B. Sprow i J. Prausnitz, “Surface thermodynamics of liquid mixtures”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 45, nr 1, str. 25–28, 1967.
- [204] B. Santos, A. Ferreira, i I. Fonseca, “Surface and interfacial tensions of the systems water+n-butyl acetate+ methanol and water+ n-pentyl acetate+ methanol at 303.15 K”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 208, nr 1–2, str. 1–21, 2003.
- [205] N. Vargaftik, B. Volkov, i L. Voljak, “International tables of the surface tension of water”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 12, nr 3, str. 817–820, 1983.
- [206] D. S. Zhu, S. Y. Wu, i N. Wang, “Surface Tension and Viscosity of Aluminum Oxide Nanofluids”, *AIP Conference Proceedings*, vol. 1207, nr 1, str. 460–464, 2010.
- [207] S. S. Murshed, S.-H. Tan, i N.-T. Nguyen, “Temperature dependence of interfacial properties and viscosity of nanofluids for droplet-based microfluidics”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, nr 8, str. 085502, 2008.
- [208] L. Girifalco i R. J. Good, “A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension”, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, nr 7, str. 904–909, 1957.
- [209] N. Ahammed, L. G. Asirvatham, i S. Wongwises, “Effect of volume concentration and temperature on viscosity and surface tension of graphene–water nanofluid for heat transfer applications”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 123, nr 2, str. 1399–1409, 2016.
- [210] F. W. Mont, J. K. Kim, M. F. Schubert, E. F. Schubert, i R. W. Siegel, “High-refractive-index TiO<sub>2</sub>-nanoparticle-loaded encapsulants for light-emitting diodes”, *Journal of applied physics*, vol. 103, nr 8, str. 083120, 2008.

- [211] R. He, L. Zhao, Y. Liu, N. Zhang, B. Cheng, Z. He, B. Cai, S. Li, W. Liu, S. Guo, *i in.*, “Biocompatible TiO<sub>2</sub> nanoparticle-based cell immunoassay for circulating tumor cells capture and identification from cancer patients”, *Biomedical microdevices*, vol. 15, str. 617–626, 2013.
- [212] F. Grande i P. Tucci, “Titanium dioxide nanoparticles: a risk for human health?”, *Mini reviews in medicinal chemistry*, vol. 16, nr 9, str. 762–769, 2016.
- [213] L. Mardare i L. Benea, “Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the corrosion protection ability of polymeric primer coating system”, *Polymers*, vol. 13, nr 4, str. 614, 2021.
- [214] C. Gomez-Polo, S. Larumbe, i J. Pastor, “Room temperature ferromagnetism in non-magnetic doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Journal of Applied Physics*, vol. 113, nr 17, str. 17B511, 2013.
- [215] X. Wu, “Applications of Titanium Dioxide Materials”, *Titanium Dioxide—Advances and Applications*, 2022.
- [216] J. Fal, J. Sobczak, R. Stagraczyński, P. Estellé, i G. Żyła, “Electrical conductivity of titanium dioxide ethylene glycol-based nanofluids: Impact of nanoparticles phase and concentration”, *Powder Technology*, vol. 404, str. 117423, 2022.
- [217] T. I. Janjua, Y. Cao, C. Yu, i A. Papat, “Clinical translation of silica nanoparticles”, *Nature Reviews Materials*, vol. 6, nr 12, str. 1072–1074, 2021.
- [218] Ł. Laskowski, M. Laskowska, N. Vila, M. Schabikowski, i A. Walcarius, “Mesoporous silica-based materials for electronics-oriented applications”, *Molecules*, vol. 24, nr 13, str. 2395, 2019.
- [219] T. Hao, Y. Wang, Z. Liu, J. Li, L. Shan, W. Wang, J. Liu, i J. Tang, “Emerging Applications of Silica Nanoparticles as Multifunctional Modifiers for High Performance Polyester Composites”, *Nanomaterials*, vol. 11, nr 11, str. 2810, 2021.
- [220] G. Cattinari, K. Steenkeste, S. Lévêque-Fort, C. Cabriel, A. Deniset-Besseau, A. Canette, J. Oberdisse, M. Gallopin, M. Couty, i M.-P. Fontaine-Aupart, “Nanostructural Evolution of Natural Rubber/Silica Nanoparticle Coagulation from Binary Colloidal Suspensions to Composites: Implications for Tire Materials”, *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, nr 7, str. 6722–6733, 2021.
- [221] S. R. Karnati, P. Agbo, i L. Zhang, “Applications of silica nanoparticles in glass/carbon fiber-reinforced epoxy nanocomposite”, *Composites Communications*, vol. 17, str. 32–41, 2020.
- [222] T. D.-F. López, A. F. González, Á. Del Reguero, M. Matos, M. E. Díaz-García, i R. Badía-Laiño, “Engineered silica nanoparticles as additives in lubricant oils”, *Science and technology of advanced materials*, vol. 16, nr 5, str. 055005, 2015.
- [223] P. Abhilash, D. K. Nayak, B. Sangoju, R. Kumar, i V. Kumar, “Effect of nano-silica in concrete; a review”, *Construction and Building Materials*, vol. 278, str. 122347, 2021.
- [224] S. Talib, W. Azmi, I. Zakaria, W. Mohamed, A. Mamat, H. Ismail, i W. R. W. Daud, “Thermophysical properties of silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) in ethylene glycol/water mixture for proton exchange membrane fuel cell cooling application”, *Energy Procedia*, vol. 79, str. 366–371, 2015.
- [225] A. C. Yunus, *Fluid Mechanics: Fundamentals And Applications (Si Units)*. Tata McGraw Hill Education Private Limited, 2010.
- [226] K. Rambabu, G. Bharath, A. F. Arangadi, S. Velu, F. Banat, i P. L. Show, “ZrO<sub>2</sub> incorporated polysulfone anion exchange membranes for fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, nr 54, str. 29668–29680, 2020.

- [227] R. Sigwadi, T. Mokrani, i M. Dhlamini, “The synthesis, characterization and electrochemical study of zirconia oxide nanoparticles for fuel cell application”, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 581, str. 411842, 2020.
- [228] M. Behzadnasab, S. Mirabedini, K. Kabiri, i S. Jamali, “Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution”, *Corrosion Science*, vol. 53, nr 1, str. 89–98, 2011.
- [229] S. Priyadarsini, S. Mukherjee, i M. Mishra, “Nanoparticles used in dentistry: A review”, *Journal of oral biology and craniofacial research*, vol. 8, nr 1, str. 58–67, 2018.
- [230] A. Behbahani, S. Rowshanzamir, i A. Esmaeilifar, “Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia”, *Procedia Engineering*, vol. 42, str. 908–917, 2012.
- [231] T. Koida, Y. Ueno, i H. Shibata, “In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based transparent conducting oxide films with high electron mobility fabricated at low process temperatures”, *physica status solidi (a)*, vol. 215, nr 7, str. 1700506, 2018.
- [232] A. M. Al Shboul i R. Izquierdo, “Printed chemiresistive In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-based sensors with ppb detection of H<sub>2</sub>S gas for food packaging”, *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, nr 9, str. 9508–9517, 2021.
- [233] S. Shah, S. Han, S. Hussain, G. Liu, T. Shi, A. Shaheen, Z. Xu, M. Wang, i G. Qiao, “NO<sub>2</sub> gas sensing responses of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles decorated on GO nanosheets”, *Ceramics International*, vol. 48, nr 9, str. 12291–12298, 2022.
- [234] S. Bakardjieva, F. Opluštil, M. Olšanska, i in., “Magnesium oxide nanoparticles as destructive sorbent for toxic agents”, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 10, nr S02, str. 476–477, 2004.
- [235] M. Bindhu, M. Umadevi, M. K. Micheal, M. V. Arasu, i N. A. Al-Dhabi, “Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications”, *Materials Letters*, vol. 166, str. 19–22, 2016.
- [236] M. A. Zwijnenburg, “The effect of particle size on the optical and electronic properties of magnesium oxide nanoparticles”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, nr 38, str. 21579–21590, 2021.
- [237] A. L. Gajengi, T. Sasaki, i B. M. Bhanage, “Mechanistic aspects of formation of MgO nanoparticles under microwave irradiation and its catalytic application”, *Advanced Powder Technology*, vol. 28, nr 4, str. 1185–1192, 2017.
- [238] H. Dabhane, S. Ghotekar, P. Tambade, S. Pansambal, R. Oza, i V. Medhane, “MgO nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications as a catalyst for organic transformations”, *European Journal of Chemistry*, vol. 12, nr 1, str. 86–108, 2021.
- [239] N. Rejab, A. Ahmad Azhar, M. Ratnam, i Z. Ahmad, “Role of MgO nanoparticles on zirconia-toughened alumina-5 wt-% CeO<sub>2</sub> ceramics mechanical properties”, *Materials Science and Technology*, vol. 32, nr 13, str. 1316–1322, 2016.
- [240] S. Karthikeyan, P. Sasikumar, F. M. Anjalin, V. Srisuvetha, S. Saravanamoorthy, i K. Senthil-Kannan, “Synthesis and characterizations of MgO nano-structured materials for opto-electronic and nano-photonics utilities”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, nr 7, str. 613, 2023.

- [241] X. Li, K. Zhang, R. Shi, X. Ma, L. Tan, Q. Ji, i Y. Xia, “Enhanced flame-retardant properties of cellulose fibers by incorporation of acid-resistant magnesium-oxide microcapsules”, *Carbohydrate polymers*, vol. 176, str. 246–256, 2017.
- [242] P. Uikey i K. Vishwakarma, “Review of zinc oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties”, *International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics*, vol. 21, nr 2, str. 239–242, 2016.
- [243] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hassan, i D. Mohamad, “Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism”, *Nano-micro letters*, vol. 7, str. 219–242, 2015.
- [244] S. Sahoo, M. Maiti, A. Ganguly, J. Jacob George, i A. K. Bhowmick, “Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber”, *Journal of applied polymer science*, vol. 105, nr 4, str. 2407–2415, 2007.
- [245] M. Kumar, M. Bansal, i R. Garg, “An overview of beneficiary aspects of zinc oxide nanoparticles on performance of cement composites”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 43, str. 892–898, 2021.
- [246] H. Mirzaei i M. Darroudi, “Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications”, *Ceramics International*, vol. 43, nr 1, str. 907–914, 2017.
- [247] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, i K. Kaneto, “Physical properties of multiwalled carbon nanotubes”, *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 1, nr 1, str. 77–82, 1999.
- [248] S.-C. Han, M.-S. Song, H. Lee, H.-S. Kim, H.-J. Ahn, i J.-Y. Lee, “Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries”, *Journal of the electrochemical society*, vol. 150, nr 7, str. A889, 2003.
- [249] J. Wei, Y. Jia, Q. Shu, Z. Gu, K. Wang, D. Zhuang, G. Zhang, Z. Wang, J. Luo, A. Cao, i *in.*, “Double-walled carbon nanotube solar cells”, *Nano letters*, vol. 7, nr 8, str. 2317–2321, 2007.
- [250] R. Martel, T. Schmidt, H. Shea, T. Hertel, i P. Avouris, “Single-and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors”, *Applied physics letters*, vol. 73, nr 17, str. 2447–2449, 1998.
- [251] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, i C. N. Lau, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”, *Nano letters*, vol. 8, nr 3, str. 902–907, 2008.
- [252] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, i A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature*, vol. 438, nr 7065, str. 197–200, 2005.
- [253] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, i P. Kim, “Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene”, *nature*, vol. 438, nr 7065, str. 201–204, 2005.
- [254] Q. Cao, X. Geng, H. Wang, P. Wang, A. Liu, Y. Lan, i Q. Peng, “A review of current development of graphene mechanics”, *Crystals*, vol. 8, nr 9, str. 357, 2018.
- [255] Z. Zhen i H. Zhu, “Structure and properties of graphene”, in *Graphene*, str. 1–12, Elsevier, 2018.
- [256] A. W. Kuziel, K. Z. Milowska, P.-L. Chau, S. Boncel, K. K. Koziol, N. Yahya, i M. C. Payne, “The True Amphipathic Nature of Graphene Flakes: A versatile 2D Stabilizer”, *Advanced Materials*, vol. 32, nr 34, str. 2000608, 2020.
- [257] J. Traciak, K. Koziol, M. Małecka, A. Blacha, S. Boncel, i G. Żyła, “The First Step into Material Table Dataset for Surface Tension of Nanofluids: Insights from the Case Study of Ethylene Glycol-Based Graphene Nanofluids”, *International Journal of Thermophysics*, vol. 46, nr 7, str. 93, 2025.

- [258] K. Watanabe, T. Taniguchi, i H. Kanda, “Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions”, *Nature Communications*, vol. 9, str. 1815, 2018.
- [259] Precision Ceramics, “Boron Nitride: Properties, Applications & Grades”, 2023.
- [260] S. Ogawa, S. Fukushima, i M. Shimatani, “Hexagonal Boron Nitride for Photonic Device Applications: A Review”, *Materials*, vol. 16, nr 5, str. 2005, 2023.
- [261] G. Żyła, J. Fal, J. Traciak, M. Gizowska, i K. Perkowski, “Huge thermal conductivity enhancement in boron nitride-ethylene glycol nanofluids”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 180, str. 250–255, 2016.
- [262] G. Żyła, A. Witek, i M. Gizowska, “Rheological profile of boron nitride–ethylene glycol nanofluids”, *Journal of Applied Physics*, vol. 117, str. 014302, 01 2015.
- [263] M. Galván-Ruiz, J. Hernández, L. Baños, J. Noriega-Montes, i M. E. Rodríguez-García, “Characterization of calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 21, nr 11, str. 694–698, 2009.
- [264] F. Carella, L. Degli Esposti, A. Adamiano, i M. Iafisco, “The use of calcium phosphates in cosmetics, state of the art and future perspectives”, *Materials*, vol. 14, nr 21, str. 6398, 2021.
- [265] C. Patanè, A. Pellegrino, i I. Di Silvestro, “Effects of calcium carbonate application on physiology, yield and quality of field-grown tomatoes in a semi-arid Mediterranean climate”, *Crop and Pasture Science*, vol. 69, nr 4, str. 411–418, 2018.
- [266] R. Donate, R. Paz, Á. Quintana, P. Bordón, i M. Monzón, “Calcium Carbonate Coating of 3D-Printed PLA Scaffolds Intended for Biomedical Applications”, *Polymers*, vol. 15, nr 11, str. 2506, 2023.
- [267] Ú. Arinbjarnar, M. Moghadam, i C. V. Nielsen, “Application of Calcium Carbonate as Green Lubricant Additive in Sheet Metal Forming”, *Key Engineering Materials*, vol. 926, str. 1133–1142, 2022.
- [268] J. Traciak, D. Cabaleiro, J. P. Vallejo, i J. Fal, “Thermophysical and Electrical Properties of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing CaCO<sub>3</sub>”, *Processes*, vol. 12, nr 1, str. 172, 2024.
- [269] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, revise ed.* CRC Press, Boca Raton, Florida, 2016.
- [270] L. H. Ferguson i C. A. Janicak, *Fundamentals of fire protection for the safety professional.* Government Institutes, 2005.
- [271] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, i J. Gong, “Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications”, *Chemical Society Reviews*, vol. 41, nr 11, str. 4218–4244, 2012.
- [272] R. A. Lewis, *Hawley’s condensed chemical dictionary.* John Wiley & Sons, 2016.
- [273] F. Steckel i S. Szapiro, “Physical properties of heavy oxygen water. Part 1. — Density and thermal expansion”, *Transactions of the Faraday Society*, vol. 59, str. 331–343, 1963.
- [274] J. Traciak i G. Żyła, “Surface Tension of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Three Types of Oxides: Zinc Oxide (ZnO), Magnesium Oxide (MgO) and Indium Oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).”, *International Journal of Thermophysics*, vol. 44, 2023.
- [275] H. Zuidema i G. Waters, “Ring method for the determination of interfacial tension”, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 13, nr 5, str. 312–313, 1941.

- [276] C. Huh i S. G. Mason, “A rigorous theory of ring tensiometry”, *Colloid and Polymer Science*, vol. 253, str. 566–580, 1975.
- [277] S. Azizian i N. Bashavard, “Equilibrium surface tensions of benzyl alcohol+ ethylene glycol mixtures”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 50, nr 2, str. 709–712, 2005.
- [278] A. A. Rafati, E. Ghasemian, i M. Abdolmaleki, “Surface properties of binary mixtures of ethylene glycol with a series of aliphatic alcohols (1-pentanol, 1-hexanol, and 1-heptanol)”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, nr 8, str. 1944–1949, 2008.
- [279] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Nguyen, i D. Hui, “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges”, *Composites Part B: Engineering*, vol. 143, str. 172–196, 2018.
- [280] J. Traciak, J. Fal, i G. Żyła, “3D printed measuring device for the determination the surface tension of nanofluids”, *Applied Surface Science*, vol. 561, str. 149878, 2021.
- [281] J. Traciak, J. Sobczak, J. P. Vallejo, L. Lugo, J. Fal, i G. Żyła, “Experimental study on the density, surface tension and electrical properties of  $ZrO_2$ -EG nanofluids”, *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 61, nr 1, str. 14–24, 2023.
- [282] C.-W. Chang, T.-L. Hsiung, C.-P. Lui, i C.-H. Tu, “Densities, surface tensions, and isobaric vapor — liquid equilibria for the mixtures of 2-propanol, water, and 1, 2-propanediol”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 389, str. 28–40, 2015.
- [283] W. M. D. Wan Normazlan, N. A. Sairi, Y. Alias, A. F. Udaiyappan, A. Jouyban, i M. Khoubnasabjafari, “Composition and temperature dependence of density, surface tension, and viscosity of EMIM DEP/MMIM DMP+ water+ 1-propanol/2-propanol ternary mixtures and their mathematical representation using the jouyban–acree model”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 59, nr 8, str. 2337–2348, 2014.
- [284] H. Ghahremani, A. Moradi, J. Abedini-Torghabeh, i S. Hassani, “Measuring surface tension of binary mixtures of water+ alcohols from the diffraction pattern of surface ripples”, *Der Chemica Sinica*, vol. 2, nr 6, str. 212–221, 2011.
- [285] R. Vajjha, D. Das, i B. Mahagaonkar, “Density measurement of different nanofluids and their comparison with theory”, *Petroleum Science and Technology*, vol. 27, nr 6, str. 612–624, 2009.
- [286] J. Traciak, J. Sobczak, i G. Żyła, “The experimental study of the surface tension of titanium dioxide–ethylene glycol nanofluids”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 145, str. 115494, 2023.
- [287] J. Traciak, J. Sobczak, R. Kuzioła, J. Wasąg, i G. Żyła, “Surface and optical properties of ethylene glycol-based nanofluids containing silicon dioxide nanoparticles: An experimental study”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 147, nr 14, str. 7665–7673, 2022.
- [288] D. Cabaleiro, P. Estellé, H. Navas, A. Desforges, i B. Vigolo, “Dynamic viscosity and surface tension of stable graphene oxide and reduced graphene oxide aqueous nanofluids”, *Journal of Nanofluids*, vol. 7, nr 6, str. 1081–1088, 2018.
- [289] R. Kamatchi, S. Venkatachalapathy, i B. A. Srinivas, “Synthesis, stability, transport properties, and surface wettability of reduced graphene oxide/water nanofluids”, *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 97, str. 17–25, 2015.
- [290] J. Traciak i G. Żyła, “Effect of nanoparticles saturation on the surface tension of nanofluids”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 363, str. 119937, 2022.

- [291] S. A. Adio, M. Sharifpur, i J. P. Meyer, “Factors affecting the pH and electrical conductivity of MgO-ethylene glycol nanofluids”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 38, nr 5, str. 1345–1357, 2015.
- [292] A. K. Singh i V. S. Raykar, “Microwave synthesis of silver nanofluids with polyvinylpyrrolidone (PVP) and their transport properties”, *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, nr 14, str. 1667–1673, 2008.

(strona celowo pusta)



