

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І.МЕЧНИКОВА

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

ХЛІЄВ НІКІТА ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК: 536.2:532.5:535.3:544.77

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ УПРАВЛЯЮЧИХ ПАРАМЕТРІВ НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ
Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОФЛЮЇДІВ НА ОСНОВІ
ФУЛЕРЕНУ C₆₀ ТА ПРОЦЕСИ ПЕРЕНОСУ З НИМИ**

Спеціальність 104 – Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела.

_____ Н.О. Хлієв

Науковий керівник
Гоцунський Володимир Якович
доктор фізико-математичних наук,
професор

Примірник дисертації
ідентичний за змістом
з іншими примірниками

Одеса –2026

АНОТАЦІЯ

Хлісв Н. О. Вплив управляючих параметрів на теплофізичні й оптичні властивості нанofлюїдів на основі фулерену C_{60} та процеси переносу з ними.

– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». Одеський національний університет імені І.І.Мечнікова, Одеса, 2026.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей впливу управляючих параметрів на теплофізичні та оптичні властивості нанofлюїдів на основі фулерену C_{60} , а також процеси переносу імпульсу і теплоти в них. Актуальність роботи зумовлена перспективністю використання нанofлюїдів як теплоносіїв у сонячній енергетиці, а саме у комбінованих фотоелектричних/теплових колекторах, теплоенергетичних системах та системах відновлювальної енергетики, а також недостатньою вивченістю взаємозв'язку між управляючими параметрами нанofлюїдів на основі фулерену C_{60} та їх теплофізичними властивостями й процесами переносу з ними.

Об'єктом дослідження є нанofлюїди на основі фулерену C_{60} та процеси переносу в них.

Предметом дослідження є закономірності впливу управляючих параметрів (концентрації наночастинок, температури, структурного стану системи) на теплофізичні, оптичні властивості нанofлюїдів та характеристики процесів переносу в них.

Метою роботи є встановлення фізичних закономірностей впливу управляючих параметрів на теплофізичні та оптичні властивості нанofлюїдів на основі фулерену C_{60} і процеси переносу в них.

Для досягнення поставленої мети вирішено такі задачі:

- проаналізовано сучасний стан досліджень теплофізичних, оптичних властивостей нанofлюїдів та процесів переносу в них;
- розроблено технологію отримання нанofлюїдів на основі вуглеводнів та фулерену C_{60} , сформовано комплекс експериментальних методів дослідження

впливу управляючих параметрів на теплофізичні й оптичні властивості нанофлюїдів на основі C_{60} та процеси переносу з ними;

- досліджено вплив температури та концентрації фулерену C_{60} на оптичні та теплофізичні властивості нанофлюїдів на основі вуглеводнів;

- проаналізовано вплив температури та концентрації фулерену C_{60} на процеси переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїдів у різних режимах;

- виконано чисельне моделювання процесів переносу у плоскому PV/T-колекторі з нанофлюїдом на основі C_{60} з прямою абсорбцією сонячного випромінювання.

Методи дослідження. У роботі використано стандартні експериментальні методи визначення теплофізичних та оптичних властивостей нанофлюїдів, а також метод рентгеноструктурного аналізу. Використано оригінальні експериментальні методи дослідження калоричних властивостей нанофлюїдів та процесів переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїдів у каналі. Для обробки результатів застосовано методи статистичного аналізу та узагальнення. Для аналізу процесів переносу у нанофлюїдах застосовано теоретичні та чисельні методи, зокрема методи обчислювальної гідродинаміки. Для інтерпретації отриманих результатів та формулювання наукових висновків застосовано методи формалізації, порівняння та логічного аналізу, що дозволило встановити взаємозв'язки між управляючими параметрами та властивостями досліджуваних систем.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у встановленні взаємозв'язку між структурними, теплофізичними та оптичними характеристиками нанофлюїдів на основі фулерену C_{60} та визначенні їх впливу на процеси переносу.

У першому розділі проаналізовано сучасний стан досліджень теплофізичних та оптичних властивостей нанофлюїдів, а також процесів переносу в них. Розглянуто основні механізми впливу наночастинок на макроскопічні властивості рідин, зокрема роль міжфазної взаємодії, броунівського руху, агрегації та структурних ефектів. Проаналізовано вплив концентрації, температури, розміру та форми наночастинок на теплопровідність, в'язкість, теплоємність та оп-

тичні характеристики нанофлюїдів. Окрему увагу приділено нанофлюїдам на основі вуглецевих наноструктур, зокрема фулерену C_{60} , та перспективам їх використання у системах прямого поглинання сонячного випромінювання у комбінованих фотоелектричних/теплових колекторах.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, розроблено технологію приготування нанофлюїдів на основі тетраліну і технічного парафіну з фулереном C_{60} , а також сформовано комплекс експериментальних методів дослідження. Наведено методики визначення теплофізичних, оптичних та структурних властивостей нанофлюїдів, а також методи дослідження процесів переносу імпульсу та теплоти. Для аналізу процесів переносу та характеристик фотоелектричних/теплових колекторів розглянуто застосування методів чисельного моделювання та обчислювальної гідродинаміки (CFD).

У третьому розділі виконано комплексне експериментальне дослідження теплофізичних, оптичних і структурних властивостей нанофлюїдів на основі C_{60} . Досліджено вплив концентрації C_{60} на спектральні характеристики нанофлюїду та показано перспективність системи тетралін/ C_{60} для застосування у комбінованих фотоелектричних/теплових колекторах зі спектральним розділенням сонячного випромінювання. Встановлено, що введення фулерену C_{60} призводить до зростання динамічної в'язкості нанофлюїду на основі тетраліну, тоді як густина, теплопровідність і питома теплоємність у межах похибки вимірювання практично не змінюються. Методом динамічного розсіяння світла досліджено зміну гідродинамічного розміру наночастинок зі збільшенням концентрації C_{60} у тетраліні та показано зв'язок цього ефекту зі зростанням в'язкості нанофлюїду. Також у розділі досліджено вплив фулерену C_{60} на калоричні та структурні властивості технічного парафіну, зокрема на ентальпії плавлення і кристалізації, а методом рентгенівської дифрактометрії встановлено взаємозв'язок між зміною параметрів елементарної комірки кристалічної ґратки та гістерезисом фазових переходів.

У четвертому розділі досліджено процеси переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїдів тетралін/ C_{60} . Проаналізовано вплив концентрації C_{60} на гідродинамічні характеристики течії, втрати напору, інтенсивність теплообміну та пе-

рехід між ламінарним і турбулентним режимами. Показано можливість застосування рівнянь Блазіуса та Пуазейля для опису втрат напору при використанні в'язкості нанофлюїду. Встановлено, що додавання наночастинок C_{60} впливає на інтенсивність процесів теплопереносу та сприяє більш ранньому переходу до турбулентного режиму течії при розрахунку числа Рейнольдса з використанням в'язкості нанофлюїду.

У п'ятому розділі виконано чисельне моделювання процесів переносу у плоскому фотоелектричному/тепловому колекторі з нанофлюїдом тетралін/ C_{60} та прямим поглинанням сонячного випромінювання. Показано, що зміна концентрації C_{60} практично не впливає на загальний ККД колектора, однак дозволяє регулювати співвідношення між виробленням теплової та електричної енергії.

За результатами виконаного дослідження сформовано такі висновки.

1. Експериментально встановлено, що спектр поглинання нанофлюїду тетралін/ C_{60} є придатним як для прямого поглинання сонячного випромінювання, так і для комбінованих фотоелектричних/теплових колекторів зі спектральним розділенням енергії сонячного випромінювання, завдяки різкому зрізу спектра безпосередньо перед ідеальним оптичним вікном фотоелементів (близько 650 нм).

2. Показано, що масова частка 0,00655 фулерену C_{60} у нанофлюїді тетралін/ C_{60} призводить до зростання його коефіцієнта динамічної в'язкості, однак теплопровідність, густина та питома теплоємність залишаються незмінними у межах точності вимірювання.

3. Показано, що додавання фулерену C_{60} по-різному впливає на різницю ентальпій плавлення та кристалізації технічного парафіну. При кристалізації C_{60} призводить до збільшення різниці ентальпії фазового переходу, а при плавленні - до зменшення. При цьому зі збільшенням вмісту C_{60} різниця ентальпії плавлення та кристалізації зменшується. Методом рентгенівської дифрактометрії встановлено, що малі концентрації C_{60} (від 0,000124 масової частки) викликають зміну розміру елементарної комірки кристалічної ґратки технічного парафіну. Показано, що максимальний об'єм елементарної комірки спостерігається при масовій

частці 0,000524 C_{60} , а різниця ентальпій плавлення і кристалізації при цій концентрації майже зникає.

4. Комп'ютерним моделюванням показана можливість застосування рівнянь Блазіуса та Пуазейля для розрахунку коефіцієнту втрат напору на тертя при течії нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60} , при цьому для розрахунків використовується в'язкість нанофлюїду.

5. Методом динамічного розсіяння світла встановлено збільшення гідродинамічного радіуса фулерену C_{60} у нанофлюїді на основі тетраліну при збільшенні концентрації C_{60} . Моделювання показало, що саме цей ефект є причиною зміни в'язкості зі збільшенням масової частки C_{60} .

6. За результатами розрахункового моделювання показано, що зміна концентрації фулерену C_{60} у тетраліні практично не впливає на загальний ККД плоского комбінованого фотоелектричного/теплового колектора. Зміна концентрації C_{60} у нанофлюїді тетралін/ C_{60} дозволяє регулювати розподіл поглинутої сонячної енергії в колекторі між виробленою електричною та тепловою.

Ключові слова: наноструктура; наночастинка; фулерен C_{60} ; нанофлюїд; розчин; парафін; теплофізичні властивості; в'язкість; фазовий перехід; ступінь кристалічності; оптичне поглинання; лазерна кореляційна спектроскопія; теплообмін; ламінарний та турбулентний режим; комп'ютерне чисельне моделювання

ABSTRACT

Khliiev N. O. Influence of Controlling Parameters on the Thermophysical and Optical Properties of Fullerene C_{60} -Based Nanofluids and Associated Transport Phenomena. – Qualifying scientific work submitted as a manuscript.

PhD dissertation in specialty 104 “Physics and Astronomy”. Odesa I. I. Mechnikov National University, Odesa, 2026.

The dissertation is devoted to establishing the regularities of the influence of controlling parameters on the thermophysical and optical properties of fullerene C_{60} -based nanofluids, as well as on momentum and heat transfer processes in them. The relevance of the work is determined by the prospects of using nanofluids as heat-

transfer media in solar energy applications, namely in hybrid photovoltaic/thermal collectors, thermal power systems, and renewable energy systems, as well as by the insufficient investigation of the relationship between the controlling parameters of fullerene C_{60} -based nanofluids and their thermophysical properties and associated transport phenomena.

The object of the study is fullerene C_{60} -based nanofluids and transport processes occurring in them.

The subject of the study is the regularities of the influence of controlling parameters (nanoparticle concentration, temperature, and structural state of the system) on the thermophysical and optical properties of nanofluids and on the characteristics of transport processes in them.

The aim of the work is to establish the physical regularities governing the influence of controlling parameters on the thermophysical and optical properties of fullerene C_{60} -based nanofluids and associated transport phenomena.

To achieve this aim, the following tasks were solved:
– the current state of research on the thermophysical and optical properties of nanofluids and transport processes in them was analyzed;

– a technology for preparing hydrocarbon- and fullerene C_{60} -based nanofluids was developed, and a set of experimental methods for studying the influence of controlling parameters on the thermophysical and optical properties of C_{60} -based nanofluids and associated transport processes was established;

– the influence of temperature and fullerene C_{60} concentration on the optical and thermophysical properties of hydrocarbon-based nanofluids was investigated;

– the influence of temperature and fullerene C_{60} concentration on momentum and heat transfer processes during nanofluid flow under different flow regimes was analyzed;

– numerical simulation of transport processes in a flat PV/T collector with a C_{60} -based nanofluid and direct absorption of solar radiation was performed.

Research methods. Standard experimental methods for determining the thermophysical and optical properties of nanofluids, as well as X-ray structural

analysis, were used in the work. Original experimental methods for investigating the caloric properties of nanofluids and momentum and heat transfer processes during nanofluid flow in a channel were developed and applied. Statistical analysis and data generalization methods were used for processing the obtained results. Theoretical and numerical methods, including computational fluid dynamics methods, were applied to analyze transport processes in nanofluids. Methods of formalization, comparison, and logical analysis were employed for interpretation of the obtained results and formulation of scientific conclusions, which made it possible to establish relationships between the controlling parameters and the properties of the investigated systems.

The scientific novelty of the obtained results lies in establishing the relationship between the structural, thermophysical, and optical characteristics of fullerene C_{60} -based nanofluids and determining their influence on transport processes.

The first chapter analyzes the current state of research on the thermophysical and optical properties of nanofluids, as well as transport processes in them. The main mechanisms of nanoparticle influence on the macroscopic properties of liquids are considered, including the role of interfacial interaction, Brownian motion, agglomeration, and structural effects. The influence of nanoparticle concentration, temperature, size, and shape on the thermal conductivity, viscosity, heat capacity, and optical characteristics of nanofluids is analyzed. Particular attention is paid to nanofluids based on carbon nanostructures, especially fullerene C_{60} , and to the prospects of their application in direct solar absorption systems in hybrid photovoltaic/thermal collectors.

The second chapter substantiates the choice of the research objects, develops the preparation technology for tetralin- and technical paraffin-based nanofluids containing fullerene C_{60} , and establishes a set of experimental research methods. Methods for determining the thermophysical, optical, and structural properties of nanofluids, as well as methods for investigating momentum and heat transfer processes, are presented. The application of numerical simulation methods and computational fluid dynamics (CFD) for analyzing transport processes and the characteristics of photovoltaic/thermal collectors is considered.

The third chapter presents a comprehensive experimental investigation of the thermophysical, optical, and structural properties of C_{60} -based nanofluids. The influence of C_{60} concentration on the spectral characteristics of the nanofluid is investigated, and the prospects of the tetralin/ C_{60} system for application in hybrid photovoltaic/thermal collectors with spectral splitting of solar radiation are demonstrated. It is established that the addition of fullerene C_{60} leads to an increase in the dynamic viscosity of the tetralin-based nanofluid, whereas the density, thermal conductivity, and specific heat capacity remain practically unchanged within the limits of measurement uncertainty. Using dynamic light scattering, the variation of the hydrodynamic diameter of nanoparticles with increasing C_{60} concentration in tetralin was investigated, and the relationship of this effect with the increase in nanofluid viscosity was demonstrated. The chapter also investigates the influence of fullerene C_{60} on the caloric and structural properties of technical paraffin, in particular on the melting and crystallization enthalpies, while X-ray diffraction analysis established the relationship between changes in the unit cell parameters and the hysteresis of phase transitions.

The fourth chapter investigates momentum and heat transfer processes during the flow of tetralin/ C_{60} nanofluids. The influence of C_{60} concentration on hydrodynamic flow characteristics, pressure losses, heat transfer intensity, and the transition between laminar and turbulent flow regimes is analyzed. The applicability of the Blasius and Poiseuille equations for describing pressure losses using nanofluid viscosity is demonstrated. It is established that the addition of C_{60} nanoparticles affects the intensity of heat transfer processes and promotes an earlier transition to turbulent flow when the Reynolds number is calculated using nanofluid viscosity.

The fifth chapter presents numerical simulation of transport processes in a flat photovoltaic/thermal collector with tetralin/ C_{60} nanofluid and direct absorption of solar radiation. It is shown that variations in C_{60} concentration have practically no effect on the overall collector efficiency; however, they make it possible to regulate the ratio between thermal and electrical energy generation.

Based on the performed study, the following conclusions were formulated.

1. It was experimentally established that the absorption spectrum of the tetralin/ C_{60} nanofluid is suitable both for direct solar radiation absorption and for hybrid photovoltaic/thermal collectors with spectral splitting of solar radiation energy due to the sharp spectral cut-off immediately before the ideal optical window of photovoltaic cells (approximately 650 nm).

2. It was shown that a fullerene C_{60} mass fraction of 0.00655 in tetralin/ C_{60} nanofluid leads to an increase in the dynamic viscosity coefficient, whereas thermal conductivity, density, and specific heat capacity remain unchanged within the measurement accuracy.

3. It was shown that the addition of fullerene C_{60} affects the difference between the melting and crystallization enthalpies of technical paraffin in different ways. During crystallization, C_{60} causes an increase in the phase transition enthalpy difference, whereas during melting it causes a decrease. At the same time, with increasing C_{60} content, the difference between the melting and crystallization enthalpies decreases. X-ray diffraction analysis established that small concentrations of C_{60} (starting from a mass fraction of 0.000124) cause changes in the size of the unit cell of technical paraffin. It was shown that the maximum unit cell volume is observed at a C_{60} mass fraction of 0.000524, while the difference between melting and crystallization enthalpies at this concentration almost disappears.

4. Computer simulation demonstrated the applicability of the Blasius and Poiseuille equations for calculating the frictional pressure loss coefficient during the flow of tetralin/fullerene C_{60} nanofluid, with nanofluid viscosity used in the calculations.

5. Dynamic light scattering revealed an increase in the hydrodynamic radius of fullerene C_{60} in tetralin-based nanofluid with increasing C_{60} concentration. Modeling showed that this effect is the reason for the viscosity variation with increasing C_{60} mass fraction.

6. Numerical simulation results demonstrated that changes in fullerene C_{60} concentration in tetralin practically do not affect the overall efficiency of a flat hybrid photovoltaic/thermal collector. Variation of C_{60} concentration in tetralin/ C_{60} nanofluid

makes it possible to regulate the distribution of absorbed solar energy between generated electrical and thermal energy.

Keywords: nanostructure; nanoparticle; fullerene C₆₀; nanofluid; solution; paraffin; thermophysical properties; viscosity; phase transition; degree of crystallinity; optical absorption; laser correlation spectroscopy; heat transfer; laminar and turbulent flow regimes; computational numerical simulation.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях

1. Lamosa R. A., Motovoy I., **Khliiev N.**, Nikulin A., Khliyeva O., Moita A. S., Krupanek J., Grosu Ya., Zhelezny V., Moreira A. L., Palomo del Barrio E. Tetralin+C60 solutions for thermal management of flat-plate PV/T collector. *Energy Conversion and Management*. 2021, Vol. 248, 114799 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114799> (**Scopus, Q1**) *Особистий внесок: підготовка зразків та дослідження їх оптичних властивостей, CFD моделювання процесів переносу у PV/T колекторі, участь у обробці експериментальних даних по гідродинаміці та теплопереносу, візуалізація*
2. Zhelezny V., Ivchenko D., Hlek Ya., Khliyeva O., Zajdel P., Shestopalov K., **Khliiev N.**, Grosu Ya. Effect of fullerene C₆₀ on phase transition enthalpy of paraffin wax: calorimetry and structural analysis. *J Energy Storage*. 2023. Vol. 72, Part E. 108713 <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108713> (**Scopus, Q1**) *Особистий внесок: підготовка зразків та дослідження їх оптичних властивостей, участь у обробці експериментальних даних з теплофізичних властивостей, візуалізація*
3. Квасницький Б., Борісов В., **Хлієв Н.**, Желєзний В., Гоцульський В., Муратов Н. Експериментальне дослідження впливу технологічних аспектів двоступеневої технології приготування нанофлюїдів на їх стабільність. *Фізика аеродисперсних систем*. 2023. № 61. С.43-54 <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.290954> *Особистий внесок: участь у підготовки оглядового розділу та аналізу результатів*

4. Хлієва О.Я., Шестопапов К.О., **Хлієв Н.О.**, Корнієвич С.Г. Експериментальне дослідження розчинності фулерену C_{60} у холодильних мастилах та розчинах вуглеводневих холодоагентів з мастилом. *Фізика аеродисперсних систем*. 2025. № 63. С. 52-62 <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2025.63.347132> *Особистий внесок: аналіз експериментальних результатів та їх інтерпретація, текст окремих розділів*

Публікації апробаційного характеру

5. Khliyeva O., Zhelezny V., **Khliiev N.**, Hlek Y. The Semi-empirical Approach for Newtonian Nanofluids Viscosity Predicting. 2020 *IEEE 10th Int. Conf. "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP)*, Sumy, Ukraine, 2020. <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309562> **(Scopus)** *Особистий внесок: участь у підготовки оглядового розділу, візуалізація*

6. Borysov V., Kvasnytskyi B., **Khliiev N.**, Zhelezny V., Gotsulski V. Effect of the Adsorbed on the Nanoparticles Surface Air Components on the Nanofluid Colloidal Stability: An Experimental Study. 2023 *IEEE 13th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Bratislava, Slovakia. 2023. <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310705>. **(Scopus)** *Особистий внесок: участь у підготовки оглядового розділу та аналізу результатів, особисте представлення результатів на конференції*

7. **Khliiev N.**, Gotsulski V., Khliyeva O. Transport phenomena during nanofluids flow in channels in the laminar-turbulent transition region. *IEEE 14th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Riga, Latvia, Sep. 8-13, 2024. <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739719>. **(Scopus)** *Особистий внесок: розрахунок, аналіз та інтерпретація результатів, візуалізація, висновки, особисте представлення результатів на конференції*

8. Khliyeva O., Korniiievych S., Borysov V., Shestopalov K., **Khliiev N.**, Gotsulskyi V. Fullerene C_{60} as a Promising Additive to Refrigeration Compressor Oil: Apparent Solubility Limit Evaluation. *IEEE 15th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Bratislava, Slovakia, Sep. 7-12, 2025. **(Scopus)** *Особистий внесок: аналіз експериментальних результатів та їх інтерпретація,*

текст окремих розділів

9. **Khliiev N.** The thermal conductivity enhancement of nanofluids: possible hypotheses. *Ukrainian student conference "Significant Achievements in Science and Technology"*. Kyiv, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute. 2017, November 15. P. 50-53.

10. **Khliiev N., Nikulin A.** Feasibility estimation of new schematic solution of hybrid photovoltaic/thermal collector with direct solar energy absorption. *Int. conf. "Functional materials for innovative energy"*, Kyiv, May, 2021. pp. 57. *Особистий внесок: CFD моделювання процесів переносу у PV/T колекторі*

11. **Khliiev N., Khliyeva O., Nikulin A., Zhelezny V., Palomo del Barrio E.** Modeling of the total efficiency of hybrid photovoltaic/thermal collector working in the direct solar energy absorption mode 15th Int. *Conf. on Energy Storage ENRSTOCK 2021*. 9 – 11 June 2021, Ljubljana, Slovenia. P. 123-124. *Особистий внесок: CFD моделювання процесів переносу у PV/T колекторі*

12. Zhelezny V., Ivchenko D., Khanchych K., Hlek Ya., **Khliiev N.** Fluctuation model for predicting the heat capacity of nanofluids on the boiling line. *10th Rostocker Int. Conf. Technical Thermodynamics Thermophysical Properties and Energy Systems*. Rostock, Germany, 2021, 9-10 September. P. 65. *Особистий внесок: розрахунковий аналіз, особисте представлення результатів на конференції*

13. Константинов О.І., **Хлієв Н.О.** Матеріали з фазовим переходом на основі пропіленгліколю для низькотемпературного зберігання енергії. *IV міжн. конф. "Функціональні матеріали для інноваційної енергетики"*, Київ, Вересень 20-21, 2023. P. 92. *Особистий внесок: оглядовий аналіз, текст, особисте представлення результатів на конференції.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ, ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ В НАНОФЛЮЇДАХ.....	24
1.1 Нанофлюїди як клас дисперсних систем та області їх застосування	24
1.2 Основні механізми впливу наночастинок на макроскопічні властивості рідин.....	26
1.3 Основні управляючі параметри, що впливають на властивості нанофлюїдів	29
1.4 Вплив наночастинок на процеси переносу імпульсу та теплоти у нанофлюїдах	32
1.5 Фулерен C_{60} як наноструктурний компонент нанофлюїдів	38
1.6 Порівняння C_{60} з іншими вуглецевими наноструктурами	41
1.7 Висновок за розділом 1	42
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	44
2.1 Нанофлюїди на основі C_{60} як досліджувані середовища	44
2.1.1 Матеріали для створення нанофлюїдів.....	44
2.1.2 Технологія приготування нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60}	44
2.1.3 Технологія приготування нанофлюїду технічний парафін/фулерен C_{60}	47
2.2 Методи дослідження.....	50
2.2.1 Методи визначення оптичних властивостей нанофлюїдів	50
2.2.2 Визначення калоричних властивостей нанофлюїдів	51
2.2.3 Визначення теплопровідності нанофлюїдів.....	53
2.2.4 Метод рентгенівського дифракційного аналізу (XRD).....	54
2.2.5 Структурний аналіз твердих зразків нанофлюїдів фулерен C_{60} / технічний парафін	56

2.2.6 Дослідження параметрів процесів переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїду у каналі	57
2.3 Висновки за розділом 2	60
РОЗДІЛ 3 ОПТИЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
НАНОФЛЮЇДІВ НА ОСНОВІ ФЕЛЕРЕНУ C_{60}	61
3.1 Вплив концентрації C_{60} та температури на оптичні та теплофізичні властивості нанофлюїду тетралін/ C_{60}	61
3.1.1 Визначення спектрального показника поглинання нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60}	61
3.1.2 Визначення густини та в'язкості нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60}	63
3.1.3 Визначення питомої ізобарної теплоємності нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60}	65
3.1.4 Визначення теплопровідності нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60}	66
3.1.5 Аналіз впливу температури та концентрації C_{60} на оптичні та теплофізичні властивості нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60}	67
3.2 Вплив концентрації C_{60} та температури на оптичні та теплофізичні властивості нанофлюїду технічний парафін/ C_{60}	69
3.2.1 Оптичні властивості нанофлюїду технічний парафін/ C_{60}	69
3.2.2 Калоричні властивості нанофлюїду технічний парафін/ C_{60}	75
3.2.3 Рентгенівська дифрактометрія та структурний аналіз нанофлюїду технічний парафін/ C_{60} у твердому стані	82
3.3. Висновки за розділом 3	89
РОЗДІЛ 4 ПРОЦЕСИ ПЕРЕНОСУ ІМПУЛЬСУ ТА ТЕПЛОТИ ПРИ	
ТЕЧІЇ НАНОФЛЮЇДУ ТЕТРАЛІН/ФУЛЕРЕН C_{60}	92
4.1 Гідродинамічні параметри течії нанофлюїду тетралін/ фулерен C_{60} у каналі	92
4.2 Коефіцієнт тепловіддачі при течії нанофлюїду тетралін/ фулерен C_{60} у каналі	100

4.3. Висновки за розділом 4	103
РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОПЕРЕНОСУ В	
КОМБІНОВАНОМУ ТЕПЛОВОМУ/ФОТОЕЛЕКТРИЧНОМУ КОЛЕКТОРІ	
З ПРЯМИМ ПОГЛИНАННЯМ ТЕПЛОТИ.....	105
5.1. Математична модель процесів теплообміну у комбінованому	
сонячному колекторі	105
5.1.1. Аналіз основних математичних моделей для опису процесів	
теплообміну	105
5.1.2. Аналіз основних математичних моделей радіаційної передачі	
тепла.....	106
5.1.3. <i>k-epsilon</i> модель турбулентності.....	107
5.1.4. <i>k-omega</i> модель турбулентності.....	109
5.2 Схемне рішення комбінованого теплового/фотоелектричного	
колектору з прямим поглинанням теплоти	109
5.3 Тепловий баланс комбінованого теплового/фотоелектричного	
колектору з прямим поглинанням теплоти.....	111
5.4 Аналіз результатів моделювання ефективності комбінованого	
теплового/фотоелектричного колектору з прямим поглинанням теплоти	117
5.5 Аналіз результати численного моделювання процесів теплообміну в	
комбінованому тепловому/фотоелектричному колекторі з прямим	
поглинанням теплоти	120
5.6 Висновки за розділом 5	124
ВИСНОВКИ.....	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	127
ДОДАТКИ.....	144

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ρ – густина, кг/м^3 ;
 μ – динамічна в'язкість, $\text{Па}\cdot\text{с}$;
 ν – кінематична в'язкість, $\text{м}^2/\text{с}$;
 λ – коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$;
 c_p – питома теплоємність, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$;
 α – коефіцієнт температуропровідності, $\text{м}^2/\text{с}$;
 Re – число Рейнольдса;
 Nu – число Нуссельта;
 Pr – число Прандтля;
 Δp – перепад тиску, Па ;
 w – швидкість потоку, м/с ;
 T – температура, К ;
 ΔT – різниця температур, К ;
 d – характерний розмір (діаметр), м ;
 d_p – діаметр наночастинок, нм ;
 φ – об'ємна частка наночастинок
 I – інтенсивність випромінювання
 I_0 – початкова інтенсивність;
 $\alpha(\text{opt})$ – коефіцієнт поглинання, м^{-1} ;
 β – коефіцієнт розсіювання, м^{-1} ;
 κ – коефіцієнт екстинкції, м^{-1} ;
 τ – пропускання;
 A – оптична густина;
 $\lambda(\text{opt})$ – довжина хвилі, нм ;
 Re_{cr} – критичне число Рейнольдса;
 f – коефіцієнт тертя

Індекси

nf – нанофлюїд;

bf – базова рідина;

p – наночастинки

Абревіатура

PV/T — Photovoltaic/Thermal (фотоелектричний/тепловий)

CFD — Computational Fluid Dynamics (обчислювальна гідродинаміка)

XRD — X-ray Diffraction (рентгенівська дифракція / рентгенівський дифракційний аналіз)

DASC — Direct Absorption Solar Collector (сонячний колектор з прямим поглинанням)

IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry (Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії)

DSC — Differential Scanning Calorimetry (диференціальна сканувальна калориметрія)

ANSYS — Analysis Systems (назва програмного комплексу ANSYS; історично від “ANalysis SYStems”)

ВСТУП

Актуальність теми. Нанофлюїди як клас функціональних дисперсних систем привертають значну увагу дослідників у зв'язку з можливістю цілеспрямованого керування їх теплофізичними та оптичними властивостями шляхом введення нанорозмірної твердої фази. У порівнянні з традиційними теплоносіями, нанофлюїди дозволяють інтенсифікувати процеси теплопереносу, а також формувати керовані спектральні характеристики середовища, що відкриває перспективи їх застосування у системах сонячної енергетики та енергетичних установках різного призначення.

Разом з тим, наявні наукові дослідження демонструють суперечливість результатів щодо впливу наночастинок на макроскопічні властивості рідин. Зокрема, експериментальні дані щодо теплопровідності, в'язкості, а також характеристик конвективного теплообміну часто не узгоджуються з класичними моделями ефективного середовища. Додаткові складнощі пов'язані з впливом таких факторів, як агломерація частинок, міжфазна взаємодія, броунівський рух, а також нестабільність дисперсної структури в часі.

Особливе місце займають нанофлюїди на основі вуглецевих наноструктур, зокрема фулерену C_{60} , які характеризуються поєднанням виражених оптичних та теплофізичних властивостей. Їх використання забезпечує можливість цілеспрямованого керування як процесами теплопереносу, так і оптичними властивостями середовища. Проте закономірності впливу параметрів системи (концентрації, температури, структури середовища) на ці властивості залишаються недостатньо дослідженими.

Таким чином, актуальною є задача встановлення фізично обґрунтованих закономірностей впливу управляючих параметрів на теплофізичні та оптичні властивості нанофлюїдів на основі фулерену C_{60} , а також на процеси переносу імпульсу та теплоти в них.

Об'єктом дослідження є нанофлюїди на основі фулерену C_{60} та процеси переносу в них.

Предметом дослідження є закономірності впливу управляючих параметрів (концентрації наночастинок, температури, структурного стану системи) на теплофізичні, оптичні властивості нанофлюїдів та характеристики процесів переносу в них.

Метою роботи є встановлення фізичних закономірностей впливу управляючих параметрів на теплофізичні та оптичні властивості нанофлюїдів на основі фулерену C_{60} і процеси переносу в них.

Для досягнення поставленої мети вирішено **такі задачі**:

- проаналізовано сучасний стан досліджень теплофізичних, оптичних властивостей нанофлюїдів та процесів переносу в них;
- розроблено технологію отримання нанофлюїдів на основі вуглеводнів та фулерену C_{60} , сформовано комплекс експериментальних методів дослідження впливу управляючих параметрів на теплофізичні й оптичні властивості нанофлюїдів на основі C_{60} та процеси переносу з ними;
- досліджено вплив температури та концентрації фулерену C_{60} на оптичні та теплофізичні властивості нанофлюїдів на основі вуглеводнів;
- проаналізовано вплив температури та концентрації фулерену C_{60} на процеси переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїдів у різних режимах;
- виконано чисельному моделюванні процесів переносу у плоскому PV/T-колекторі з нанофлюїдом на основі C_{60} з прямою абсорбції сонячного випромінювання.

Методи дослідження. У роботі використано стандартні експериментальні методи визначення теплофізичних та оптичних властивостей нанофлюїдів, а також метод рентгеноструктурного аналізу. Використано оригінальні експериментальні методи дослідження калоричних властивостей нанофлюїдів та процесів переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїдів у каналі. Для обробки результатів застосовано методи статистичного аналізу та узагальнення. Для аналізу процесів переносу у нанофлюїдах застосовано теоретичні та чисельні методи, зокрема методи обчислювальної гідродинаміки. Для інтерпретації отриманих результатів та формулювання наукових висновків застосовано методи формаліза-

ції, порівняння та логічного аналізу, що дозволило встановити взаємозв'язки між управляючими параметрами та властивостями досліджуваних систем.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у встановленні взаємозв'язку між структурними, теплофізичними та оптичними характеристиками нанофлюїдів на основі фулерену C_{60} та визначенні їх впливу на процеси переносу.

У роботі отримано такі наукові результати:

- Вперше експериментально встановлено, що спектр поглинання нанофлюїду тетралін/ C_{60} є придатним для систем прямого поглинання сонячного випромінювання у комбінованих фотоелектричних/теплових колекторів зі спектральним розділенням сонячної енергії завдяки різкому зрізу спектра поблизу 650 нм.

- Вперше показано, що масова частка 0,00655 C_{60} у нанофлюїді тетралін/ C_{60} призводить до зростання динамічної в'язкості при практично незмінних теплопровідності, густині та питомій теплоємності. Встановлено можливість застосування рівнянь Блазіуса та Пуазейля для розрахунку втрат напору при течії нанофлюїду з використанням його в'язкості. Методом динамічного розсіяння світла встановлено збільшення гідродинамічного радіуса C_{60} зі зростанням концентрації, що розглядається як причина підвищення в'язкості нанофлюїду.

- Отримано для подальшого розвитку уявлення про вплив C_{60} на ентальпію фазового переходу технічного парафіну: введення C_{60} збільшує різницю ентальпій при кристалізації та зменшує її при плавленні, а зі зростанням концентрації C_{60} різниця ентальпій зменшується. Методом рентгенівської дифрактометрії показано, що малі концентрації C_{60} змінюють параметри елементарної комірки кристалічної ґратки парафіну, а при масовій частці 0,000524 C_{60} різниця ентальпій плавлення і кристалізації практично зникає.

- Вперше за результатами чисельного моделювання показано, що концентрація C_{60} у тетраліні практично не впливає на загальний ККД плоского комбінованого фотоелектричного/теплогового колектора, але дозволяє регулювати співвідношення між виробленням теплової та електричної енергії.

Практичне значення одержаних результатів полягає у можливості викори-

стання встановлених закономірностей для цілеспрямованого підбору складу нанофлюїдів на основі фулерену C_{60} залежно від умов їх застосування з метою інтенсифікації процесів теплопереносу в енергетичних системах. Практична цінність результатів також полягає у можливості їх використання в освітньому процесі при викладанні фахових дисциплін, а також при виконанні магістерських кваліфікаційних робіт.

Особистий внесок здобувача. Усі основні результати дисертаційної роботи, що виносяться на захист, отримані автором самостійно. Спільно з науковим керівником сформульовано мету та завдання дослідження. Автором особисто виконано аналіз сучасного стану досліджень теплофізичних, оптичних властивостей нанофлюїдів та процесів переносу в них, зокрема систем на основі вуглецевих наноструктур [16, 62, 65, 66, 142, 150]. Обґрунтовано вибір фулерену C_{60} як наноструктурного компонента для формування нанофлюїдів. Виконано підготовку зразків для дослідження [65, 76, 152]. Виконане вимірювання гідродинамічного розміру наночастинок та спектрального коефіцієнту поглинання [76, 149], сумісно з співавторами робіт [141] виконане вимірювання калоричних властивостей. Проведено обробку та узагальнення експериментальних даних з гідродинамічних характеристик та характеристик теплопереносу при течії нанофлюїдів (отриманих співавторами сумісної роботи [63, 76]). Сумісно з співавторами проведено обробку та узагальнення експериментальних даних з теплофізичних властивостей та структурного аналізу (отриманих співавторами сумісних робіт [16, 66, 141]). Самостійно створено модель та виконано чисельне моделювання з використанням методів обчислювальної гідродинаміки (CFD) процесів теплопереносу з урахуванням об'ємного поглинання сонячного випромінювання у нанофлюїдів при його використанні у сонячному колекторі [64, 68, 76]. Виконано аналіз отриманих результатів, їх інтерпретацію та узагальнення, сформульовано висновки і наукові результати дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на міжнародних наукових конференціях, зокрема: *2020 IEEE 10th Int. Conf. "Nanomaterials: Applications &*

Properties” (NAP), Sumy, Ukraine, 2020, (Scopus); 2023 *IEEE 13th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Bratislava, Slovakia. 2023. <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310705> (Scopus); *IEEE 14th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Riga, Latvia, Sep. 8-13, 2024, (Scopus); *IEEE 15th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Bratislava, Slovakia, Sep. 7-12, 2025. (Scopus); *Ukrainian student conf. "Significant Achievements in Science and Technology"*. Kyiv, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute. 2017, November 15; *Int. conf. "Functional materials for innovative energy"*, Kyiv, May, 2021; *15th Int. Conf. on Energy Storage ENRSTOCK 2021*. 9 – 11 June 2021, Ljubljana, Slovenia; *10th Rostocker Int. Conf. Technical Thermodynamics Thermophysical Properties and Energy Systems*. Rostock, Germany, 2021, 9-10 September; *IV міжн. конф. "Функціональні матеріали для інноваційної енергетики"*, Київ, Вересень 20-21, 2023.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 13 наукових працях, з них: 2 статті у наукових виданнях, що індексуються у системі Scopus (обидві квартиль Q1); 2 статті у наукових фахових виданнях України категорії Б; 9 публікацій у матеріалах наукових конференцій, 4 з яких опубліковані у збірниках праць, що індексуються у системі Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 151 сторінок, із них основного тексту 114 сторінок. Дисертація містить 40 рисунків, 7 таблиць, список використаних джерел із 152 найменувань на 17 сторінках, 2 додатка на 8 сторінках.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ, ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ В НАНОФЛЮЇДАХ

1.1 Нанofлюїди як клас дисперсних систем та області їх застосування

У загальній класифікації дисперсних систем нанofлюїди належать до дисперсій типу “тверда фаза у рідкій фазі”, тобто до суспензій. З позицій фізичної хімії - до колоїдних розчинів, тобто систем, де дисперсна тверда фаза розподілена в дисперсійному середовищі у вигляді частинок/агрегатів колоїдних (нано) розмірів. Для термінологічної узгодженості важливо спиратись на формальні визначення: колоїдна дисперсія в термінології IUPAC – це дисперсна система, в якій частинки/домени дисперсної фази мають колоїдний масштаб і перебувають у дисперсійному середовищі [55].

Поняття “nanofluid”, “нанofлюїд” або “нанорідина” було запроваджене у роботі 1995 року, де запропоновано підхід до інженерного підвищення теплопровідності теплоносіїв шляхом диспергування наночастинок у звичайних рідинах [22]. Надалі термін закріпився та став широко використовуватися у контексті керовано-синтезованих колоїдних суспензій з нанорозмірною твердою фазою, створених цілеспрямовано для модифікації транспортних властивостей (насамперед теплопровідності) та/або оптичних характеристик [27, 34, 59, 60].

Ключова відмінність нанofлюїдів від “звичайних” колоїдних розчинів у прикладному сенсі полягає в наступному:

>> цільовою функцією їх створення є керування макровластивостями рідини (теплопровідність, в’язкість, теплоємність, оптичні властивості, тощо) [27, 34, 59, 60].

>> стабільність і відтворюваність дисперсного стану розглядаються як рівнозначні параметри сумісно з теплофізичними/оптичними властивостями нанofлюїдів, оскільки агрегація або седиментація наночастинок у них змінюють ефективний розмір частинок, реологію нанofлюїду та оптичні характеристики [135].

Нанофлюїди зазвичай класифікують за матеріалом дисперсної фази (наночастинок), оскільки саме цей матеріал задає: (i) потенційний рівень збільшення теплопровідності відносно базової рідини, (ii) характер міжфазної взаємодії, (iii) оптичний відгук (поглинання/розсіювання), (iv) хімічну сумісність із базовою рідиною. Хоча тут слід відзначити, що окрім матеріалу велике значення має розмір наночастинок. За матеріалом наночастинок виділяють наступні групи [27, 34, 59, 60]:

>> Нанофлюїди з металевими наночастинками. Дисперсна фаза - метали (Cu, Ag, Au тощо). Історично інтерес був підсилений результатами, де для металевих наночастинок у етиленгліколі заявлялись значні прирости ефективної теплопровідності при малих об'ємних частках твердої фази [22, 33].

>> Нанофлюїди з оксидними наночастинками. Дисперсна фаза – оксиди металів (Al_2O_3 , CuO, TiO_2 , SiO_2 та ін.). Оксиди металів технологічно привабливі через відносну хімічну стабільність і доступність [27, 34, 60].

>> Нанофлюїди на основі вуглецевих наноструктур. Сюди відносять 1D- та 2D-вуглецеві форми (вуглецеві нанотрубки, графен та його похідні), а також 0D-структури (фулерени). Саме вуглецеві наноструктури як добавки до рідин при створенні нанофлюїдів цікаві одночасно високою внутрішньою теплопровідністю, можливістю формування перколяційних теплопровідних “мереж” і яскраво вираженими оптичними властивостями (поглинання/екстинкція у видимому та ближньому інфрачервоному спектрі) [2, 41, 107].

>> Окремо в сучасній літературі виділяють гібридні нанофлюїди (дві або більше дисперсні фази за типом матеріалу або композитні наночастинки) [135].

Нанофлюїди розглядаються як технологічні рідини для різноманітних систем, де потрібні: (i) компактність теплообмінних поверхонь, (ii) підвищена щільність теплового потоку, (iii) керований спектральний відгук середовища, (iv) спеціальні електроізоляційні або трибологічні властивості [2, 34, 56, 135].

Область потенційних застосувань нанофлюїдів досить широка. Наприклад, застосування НФ має переваги при охолодженні мікроелектроніки за рахунок підвищення коефіцієнта тепловіддачі [4] порівняно зі звичайними рідинами, що

призводить до зниження температури термічно навантажених компонентів електронних систем [106]. Для різних напрямків, пов'язаних з необхідністю відведення теплоти, використання НФ показало більшу ефективність, ніж використання базових рідин, наприклад, рідин на водній основі з наночастинками TiO_2 , CuO , Al_2O_3 та наночастинками графену [3, 69, 97].

У сонячній енергетиці сформувався окремий напрям - нанофлюїди для колекторів з прямими поглинанням (Direct Absorption Solar Collectors, DASC). У цьому випадку робоча рідина не просто переносить тепло від колектора споживачу, а об'ємно поглинає випромінювання, що потенційно зменшує тепловий опір між рідиною та абсорбером теплового сонячного колектора [58, 133]. Наявні роботи, де експериментально продемонстровано приростів ефективності теплових сонячних колекторів за рахунок використання нанофлюїдів як оптичного абсорбера [102]. У роботі [57] було продемонстровано зниження середньої температури фотоелектричних панелей з використанням нанофлюїду беміт(Boehmite)/вода та показано збільшення електричної ефективності фотоелектричних елементів на величину до 20-37 % залежно від конфігурації каналів охолодження. У роботі [35] виявили, що нанофлюїди вода-поліетиленгліколь/ TiO_2 та вода-цетилтриметиламоній бромід/ Al_2O_3 мають кращу охолоджуючу здатність фотоелектричних елементів у порівнянні з базовими рідинами, що сприяє збільшенню електричній ефективності цих елементів. У іншому всебічному дослідженні відзначено [41], що ключовою перевагою нанофлюїдів при їх використанні у теплових сонячних колекторах є можливість досягати значних змін оптичних властивостей при дуже малих концентраціях наночастинок. Але водночас “вузьким місцем” залишаються стабільність нанофлюїдів та, як наслідок, деградація оптичних параметрів у часі.

1.2 Основні механізми впливу наночастинок на макроскопічні властивості рідин

Базовою моделлю для оцінки теплопровідності суспензій є класичні підходи

для двофазних систем, які базуються на понятті «ефективне середовище». Це відповідає класичним моделям типу Максвелла (розріджені системи), Бруггемана, Гамільтона–Кроссера (Hamilton–Crosser) тощо. Одним із практично застосовних у прикладних розрахунках наближень є модель Hamilton–Crosser, яка враховує форму частинок [48]. Однак для нанофлюїдів з кінця 1990-х - початку 2000-х було зафіксовано низку ефектів, що або виходять за “класичні” оцінки величини теплопровідності суспензій, або демонструють сильну залежність від температури та ступеня дисперсності. Ці суперечності у теплофізичних властивостях, тобто відхилення від прогнозованих властивостей для суспензій, й стали основою для формування т.з. «фізики нанофлюїдів», як підкласу суспензій з дуже великою міжфазною площею [27, 34, 56, 60].

Тут важливим є поняття міжфазної взаємодії у системі. У нанофлюїдах критичною стає роль взаємодії “частинка–рідина”, а саме: величина термічного опору на межі фаз, наявність структурованих шарів рідини навколо поверхні наночастинок, а також мікродинамічні явища поблизу твердих наночастинок. Саме цим часто пояснюють відхилення експериментально визначених теплофізичних властивостей від властивостей, оцінених на основі поняття «ефективне середовище» [34, 56, 60].

Додаткові ефекти у величину теплофізичних властивостей вносять броунівський рух наночастинок та міграційні механізми. Для опису конвективного теплопереносу в нанофлюїдах важливі не лише “гомогенізовані” властивості нанофлюїду, а й можливість «відносного ковзання» наночастинок відносно базової рідини. У фундаментальній роботі [19] запропоновано модель, де як ключові компоненти ковзання виділяють броунівську дифузію і термофорез, що впливають на локальну концентрацію дисперсної фази та інтенсивність процесів переносу.

Додатково розглядаються агломерацію та кластеризацію наночастинок у рідині як двобічний фактор, який по різному може впливати на теплофізичні властивості та властивості переносу у нанофлюїдах. Агрегація наночастинок може одночасно [2, 56, 135]:

>> підсилювати теплоперенос через формування теплопровідних ланцюжків

(перколяційні ефекти),

>> погіршувати стабільність, збільшувати ефективний гідродинамічний розмір наночастинок і в'язкість, погіршувати керованість оптичними властивостями (через підсилення розсіювання великими агрегатами).

При розгляді нанофлюїдів у прикладному застосуванні потрібно враховувати наявність компромісу “інтенсифікація теплопередачі $\leftrightarrow$ збільшення гідравлічних втрат”. Додавання наночастинок з одного боку збільшує теплопровідність, з іншого - збільшує в'язкість, що може нівелювати вигоду у коефіцієнтах теплопереносу через збільшення витрат енергії на транспортування нанофлюїду. Тому в прикладних задачах вибору нанофлюїду завжди розглядаються три компромісні фактори [56, 135]:

- >> інтенсивність процесів теплопереносу за участі нанофлюїду;
- >> втрати тиску при течії нанофлюїду;
- >> стабільність (зміна дисперсності та властивостей з часом).

Нанофлюїди також володіють особливими оптичними властивостями, які можна розглядати як керований параметр. На відміну від традиційних теплоносіїв, нанофлюїди можуть бути спеціально “налаштовані” за спектром через власне поглинання частинок і/або їхній внесок у коефіцієнти розсіювання та екстинкції. В роботі [2], яка присвячена аналізу оптичних властивостей нанофлюїдів, відзначається, що на спектральне поглинання сонячного випромінювання нанофлюїдами істотно впливають розмір і форма частинок, їх об'ємна частка, а також ступінь агрегації, який збільшує розсіювання і тим самим змінює співвідношення “поглинання/розсіювання”.

У сфері перспективних оптичних середовищ нанофлюїди цікаві як середовища з керованими коефіцієнтами поглинання/екстинкції та як “рідкі” аналоги нанокомпозитів. Саме тому в сучасних роботах [2] оптичні параметри нанофлюїдів (поглинання, пропускання, розсіювання, екстинкція) розглядаються нарівні з теплопровідністю та в'язкістю.

1.3 Основні управляючі параметри, що впливають на властивості нанофлюїдів

Додавання наночастинок змінює теплофізичні властивості базової рідини, сприяючи штучному налаштуванню їх для конкретного застосування. Найбільш важливими параметри, які аналізуються при підборі типу та частки наночастинок є такі оптичні властивості, як коефіцієнти поглинання/екстинкції, та такі властивості переносу, як теплопровідність, в'язкість. При цьому суто термодинамічні властивості, такі як густина і питома теплоємність вже менш розглядаються для налаштування з застосуванням наночастинок.

Оскільки теплопровідність частинок вище, ніж у базової рідини, очікується збільшення теплопровідності нанофлюїду. Це збільшення залежить не тільки від вкладу теплопровідності наночастинок, а ще від деяких факторів, пов'язаних з броунівським рухом наночастинок. Цей рух прискорює обмін енергією і збільшується з підвищенням температури [40]. Іншими факторами, що впливають на теплофізичні властивості нанофлюїдів, переважно на теплопровідність та в'язкість, є об'ємна концентрація, форма наночастинок, розмір частинок, температура нанофлюїдів [9, 118].

Вплив концентрації на теплофізичні властивості

У більшості нанофлюїдів об'ємна частка наночастинок розміром 1–100 нм зазвичай не перевищує 10 % [115]. Це пов'язано з тим, що збільшення концентрації наночастинок одночасно призводить як до підвищення теплопровідності, так і до зростання в'язкості та погіршення колоїдної стабільності нанофлюїду. Тому при виборі концентрації необхідно забезпечити компроміс між інтенсифікацією теплопереносу, стабільністю системи та енерговитратами на її транспортування [118].

У роботі [89] показано, що для концентрацій менше 4 % за об'ємом збільшення в'язкості є відносно незначним. У багатьох дослідженнях відзначається переважно лінійне зростання теплопровідності зі збільшенням концентрації наночастинок, хоча у роботах [39, 95] повідомляється і про нелінійний характер

цієї залежності.

Щодо питомої теплоємності, відомо, що тверді частинки зазвичай мають меншу теплоємність, ніж базові рідини. Тому введення наночастинок часто супроводжується зменшенням питомої теплоємності нанофлюїду, що є небажаним для систем, у яких важливим є відведення максимальної кількості теплоти.

Вплив розміру та форми частинок на теплофізичні властивості

Зменшення розміру наночастинок зазвичай супроводжується зростанням теплопровідності та в'язкості нанофлюїдів, що пов'язано зі збільшенням співвідношення поверхні частинок до їх об'єму. Водночас у роботі [12] показано, що для дуже малих частинок приріст теплопровідності може уповільнюватися. Також встановлено, що відхилення форми наночастинок від сферичної сприяє підвищенню теплопровідності. Зокрема, нанотрубки та нановолокна завдяки великому співвідношенню сторін забезпечують інтенсифікацію теплопереносу, однак одночасно призводять до зростання в'язкості рідини.

Вплив температури на теплофізичні властивості

Більшість досліджень, в яких проводилася оцінка впливу температури, демонструють, що зі збільшенням температури збільшується і теплопровідність нанофлюїдів. Однак у кількох дослідженнях [32], результати показують зворотну залежність цих факторів. Для випадку в'язкості загальні результати показують зменшення із збільшенням температури.

Вплив концентрації наночастинок на оптичні властивості нанофлюїдів

Концентрація дисперсної фази є одним із основних факторів, що визначають оптичні властивості нанофлюїдів. Зі збільшенням вмісту наночастинок зазвичай зростають коефіцієнти поглинання та екстинкції, а спектральне пропускання зменшується. Для розбавлених систем така залежність часто описується законом Бугера–Ламберта–Бера [127].

У роботах, присвячених оксидним нанофлюїдам на основі Al_2O_3 , TiO_2 та CuO , показано, що збільшення концентрації призводить до посилення поглинання випромінювання та зменшення спектрального пропускання [Said 2014]. Аналогічні закономірності встановлено і для вуглецевих наноструктур, які характе-

ризуються високою поглинальною здатністю навіть при малих концентраціях [90, 116].

Разом з тим надмірне збільшення концентрації може спричиняти посилення розсіювання випромінювання, зменшення глибини його проникнення та погіршення колоїдної стабільності нанофлюїду. Тому практичне значення має вибір оптимальної концентрації наночастинок, а не її максимальне збільшення [44].

Вплив розміру та форми частинок на оптичні властивості нанофлюїдів

Розмір наночастинок суттєво впливає на співвідношення між поглинанням і розсіюванням випромінювання. Для дрібних частинок більш характерним є домінування поглинання, тоді як зі збільшенням їх розміру зростає внесок розсіювання, що змінює величину та спектральний розподіл екстинкції [44, 127].

Для металевих наночастинок важливу роль відіграє локалізований поверхневий плазмонний резонанс, параметри якого залежать від розміру частинок. Зміна діаметра золотих або срібних наночастинок може спричиняти зміщення максимумів поглинання та зміну фототермічної ефективності [5].

Форма наночастинок також істотно впливає на оптичні характеристики нанофлюїдів. Анізотропні структури, зокрема нанотрубки, пластинки та волокна, забезпечують ширше спектральне поглинання порівняно зі сферичними частинками. Вуглецеві наноструктури з великим співвідношенням сторін розглядаються як перспективні матеріали для систем прямого поглинання сонячного випромінювання [90, 116].

Вплив температури на оптичні властивості нанофлюїдів

Температура впливає на оптичні властивості нанофлюїдів через зміну показника заломлення базової рідини, інтенсивності броунівського руху, міжчастинкової взаємодії та стабільності дисперсної системи [44, 127]. Експериментальні дослідження показують, що характер температурної залежності визначається типом наночастинок і властивостями базової рідини. Для одних систем зміни спектрального поглинання при нагріванні є незначними, тоді як для інших спостерігаються помітні зміни пропускання або зсув спектральних максимумів [127].

Для практичного використання важливою є не лише миттєва зміна оптичних

характеристик, а й довготривала термічна стабільність нанофлюїду. У робочому температурному діапазоні система повинна зберігати дисперсність і стабільні оптичні властивості без інтенсивної агломерації чи осадження частинок [44].

Таким чином, концентрація, розмір і форма наночастинок, а також температура є основними параметрами, що визначають теплофізичні та оптичні властивості нанофлюїдів і дозволяють адаптувати їх до конкретних умов застосування.

1.4 Вплив наночастинок на процеси переносу імпульсу та теплоти у нанофлюїдах

Зміна теплофізичних властивостей нанофлюїдів безпосередньо впливає на гідродинаміку та характеристики теплообміну при їх течії. Основними критеріями аналізу є числа Рейнольдса, Нуссельта та Прандтля. Зміна теплопровідності нанофлюїду впливає на числа Нуссельта і Прандтля, тоді як зміна в'язкості — на числа Рейнольдса і Прандтля. Саме ці критерії визначають інтенсивність тепловіддачі та втрати тиску при течії нанофлюїду. Зростання в'язкості супроводжується збільшенням втрат напору та енерговитрат на перекачування рідини, а також може знижувати інтенсивність конвективного теплопереносу.

Оскільки теплопровідність вважається одним із ключових параметрів інтенсифікації тепловіддачі, цьому аспекту присвячено значну кількість досліджень [9, 118]. Найбільш поширеними є нанофлюїди з наночастинками оксидів металів, зокрема міді, алюмінію та титану. У більшості експериментальних робіт показано, що збільшення концентрації наночастинок призводить до зростання теплопровідності [32, 35, 39, 50, 95, 136]. У деяких роботах повідомляється про значно більший приріст теплопровідності, зокрема до 100 % для нанофлюїдів вода/MWCNT при концентрації багатопшарових вуглецевих нанотрубок 2,5 % за об'ємом. Ще більш виражене підвищення теплопровідності отримано для магнітних нанофлюїдів у зовнішньому магнітному полі, однак необхідність використання магнітного поля обмежує можливості їх практичного застосування [118].

Вплив наночастинок на втрати тиску та інтенсивність тепловіддачі

при течії нанофлюїдів у трубах та каналах

На сьогодні опубліковано значну кількість робіт, присвячених експериментальному дослідженню процесів теплообміну при течії різних нанофлюїдів. У роботі [103] досліджувалися гідродинамічні характеристики та інтенсивність теплообміну при турбулентній течії нанофлюїдів Al_2O_3 /вода та TiO_2 /вода в горизонтальних трубах за умови постійного теплового потоку. Було показано, що зі збільшенням концентрації наночастинок коефіцієнт тепловіддачі зростає. Для нанофлюїду Al_2O_3 /вода при концентраціях 1,34 % та 2,78 % за об'ємом збільшення коефіцієнта тепловіддачі становило 45 % та 75 % відповідно. Для нанофлюїду TiO_2 /вода приріст був меншим. Водночас при порівнянні за однакової середньої швидкості течії при концентрації 3 % коефіцієнт тепловіддачі виявився меншим, ніж у базової рідини, що пов'язано зі зростанням в'язкості нанофлюїду.

У роботах [78, 79] досліджувалися втрати напору та конвективний теплообмін при ламінарній і турбулентній течії нанофлюїду Cu /вода. Показано, що при концентрації 2 % за об'ємом введення наночастинок забезпечує збільшення коефіцієнта тепловіддачі приблизно на 60 %.

У роботі [88] вивчалася ламінарна вимушена конвекція нанофлюїдів Al_2O_3 /вода та Al_2O_3 /етиленгліколь. Було встановлено, що збільшення концентрації наночастинок та числа Рейнольдса призводить до зростання коефіцієнта тепловіддачі. При цьому нанофлюїди на основі етиленгліколю демонстрували більш виражене покращення теплообміну порівняно з водними нанофлюїдами. У роботі [87] для турбулентної течії Al_2O_3 /вода також показано збільшення коефіцієнта тепловіддачі, особливо при великих числах Рейнольдса.

У роботі [7] досліджувався вплив розміру наночастинок Al_2O_3 у воді на інтенсивність конвективного теплообміну в ламінарній області течії. Встановлено, що зі збільшенням концентрації частинок і швидкості потоку коефіцієнт тепловіддачі зростає. Для частинок середнім розміром 45 нм інтенсифікація тепловіддачі становила близько 25 %, тоді як для частинок 150 нм — близько 11 %.

У роботі [132] досліджувався теплообмін при повністю розвиненій турбулентній течії нанофлюїдів Al_2O_3 , Cu та SiO_4 у водно-етиленгліколевій суміші. По-

казано, що коефіцієнт тепловіддачі, густина, в'язкість та перепад тиску зростають зі збільшенням концентрації частинок. Найбільші значення коефіцієнта тепловіддачі та втрат тиску були характерні для нанофлюїду з Al_2O_3 .

У роботі [124] досліджувався гібридний нанофлюїд Al_2O_3 -Cu/вода при ламінарній течії в трубі з рівномірним нагрівом. Для концентрації 0,1 % за об'ємом середнє збільшення числа Нуссельта становило 10,94 %, а максимальне — 13,56 % при числі Рейнольдса 1730. Водночас використання гібридного нанофлюїду супроводжувалося збільшенням втрат напору та енерговитрат на перекачування. У чисельному дослідженні [101] також показано, що додавання невеликої кількості частинок Cu до нанофлюїду Al_2O_3 /вода дозволяє додатково збільшити коефіцієнт тепловіддачі приблизно на 5 %.

У роботі [91] досліджувався конвективний теплообмін водних нанофлюїдів на основі багат шарових вуглецевих нанотрубок у ламінарному, перехідному та нерозвиненому турбулентному режимах течії. При аналізі залежності числа Нуссельта від числа Рейнольдса було зафіксовано покращення тепловіддачі. Однак при порівнянні за однакової швидкості течії коефіцієнт тепловіддачі виявився нижчим, ніж для води, що пояснюється суттєвим збільшенням в'язкості нанофлюїду.

Вплив наночастинок на критичне число Рейнольдса при течії нанофлюїдів у трубах та каналах

Перехід нанофлюїдів від ламінарного до турбулентного режиму під час течії в трубах або каналах є важливим питанням через відмінності у втраті тиску та теплообміні між ламінарним і турбулентним режимами. Добре відомо, що критичне число Рейнольдса для течії рідини в трубах і каналах становить $Re_{кр} = 2300$ та відповідає припиненню ламінарного режиму течії. Логічно припустити, що значення $Re_{кр}$ має бути таким самим і для течії нанофлюїдів. Однак низка наявних на сьогодні експериментальних досліджень свідчить про відхилення $Re_{кр}$ для нанофлюїдів від його значення для чистих рідин [18, 29, 76, 61, 80, 91, 99, 100, 112, 120, 123, 140].

Кількість досліджень, присвячених перехідному ламінарно-турбулентному

режиму течії, зокрема вивченню коефіцієнта тертя f та коефіцієнта конвективної тепловіддачі, є обмеженою. Зазвичай на парктиці намагаються уникати роботи теплотехнічного обладнання в такому режимі. Тому важливо визначити область ламінарно-турбулентного переходу під час течії нанофлюїдів, якщо їх планується використовувати як теплоносії. Отже, необхідно оцінити, чи впливають наночастинки на ламінарно-турбулентний перехід, чи він відбувається в тому самому діапазоні, що й для чистих рідин.

Для оцінювання впливу наночастинок на $Re_{кр}$ доцільно аналізувати залежність $f=f(Re)$, оскільки на ній чітко розрізняються три області течії: ламінарна, перехідна та турбулентна. Додатково може бути проаналізована залежність $Nu=f(Re)$, на якій добре простежується завершення ламінарного режиму течії. Число Нуссельта Nu характеризує відношення сумарної тепловіддачі до перенесу теплоти теплопровідності через приграничний шар. Однак у цьому випадку виникає додаткова невизначеність, пов'язана зі змінною температурою в приграничному шарі і, як наслідок, змінною в'язкістю. Нижче розглянуто роботи, присвячені дослідженню залежностей f , а також Nu (або коефіцієнта тепловіддачі) під час течії нанофлюїдів у трубах і каналах, у яких було досліджено область ламінарно-турбулентного переходу.

Існують дослідження, які підтверджують відсутність відмінностей у значенні $Re_{кр}$ для нанофлюїдів і чистих рідин [18, 61, 120]. Однак таких робіт небагато. У роботі [18] коефіцієнт конвективної тепловіддачі вимірювали в трубі з внутрішнім діаметром 4,4 мм. Використовували нанофлюїд на основі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ із середнім діаметром частинок 10 нм, диспергованих у деіонізованій воді без додавання поверхнево-активних речовин (ПАР). Аналіз залежностей $Nu=f(Re)$ показав, що наявність наночастинок за всіх досліджених концентрацій (0,75...5 % мас.) не впливає на величину критичного числа Рейнольдса, яка характеризує ламінарно-турбулентний перехід, та складає $Re=2300\pm 50$.

У роботі [61] аналізували залежності $f=f(Re)$ під час течії нанофлюїдів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{вода}$ та $\text{CuO}/\text{вода}$. Нанофлюїди готували з використанням аніонної ПАР SDBS за масової частки наночастинок обох типів від 0,20 до 0,50 %. Автори

встановили, що в перехідній області більша масова частка наночастинок відповідала дещо ранішому переходу порівняно з меншими концентраціями. Проте розмір наночастинок не був наведений у роботі, а аналіз графіків $f=f(Re)$ дає підстави вважати, що відхилення $Re_{кр}$ перебували в межах експериментальної похибки, тобто вплив наночастинок був незначним.

У роботі [120] вуглецеві нанотрубки різних співвідношень сторін, зокрема розмірів $8 \text{ нм} \times 20 \text{ мкм}$, $8 \text{ нм} \times 3 \text{ мкм}$ та $100 \text{ нм} \times 1 \text{ мкм}$, диспергували в базовій рідині (55 % мас. водного розчину гліцерину) із застосуванням PEG-диметакрилату. Для нанофлюїду, що містив 100 ppm нанотрубок, істотного відхилення $Re_{кр}$ порівняно з базовою рідиною не виявлено.

Існує також низка досліджень, у яких повідомляється про зростання $Re_{кр}$ під час течії нанофлюїдів порівняно з чистими рідинами [80, 120]. У роботі [120] додавання 330 ppm поліетиленоксиду (PEO) призводило до затримки ламінарно-турбулентного переходу (приблизно до 2500). Поєднання 100 ppm вуглецевих нанотрубок із 330 ppm PEO дало ще більш виражений ефект: $Re_{кр}$ зростав приблизно до 2900. При цьому додавання лише нанотрубок не впливало на $Re_{кр}$.

Li та Yu [80] повідомили, що для всіх досліджених нанофлюїдів (1–5 % об. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ діаметром 40 нм у воді з додаванням азотної кислоти для стабілізації) початок ламінарно-турбулентного переходу дещо зміщувався у бік більших чисел Рейнольдса ($Re_{кр} \approx 2500$) порівняно з базовою рідиною. Ефективний розмір частинок у нанофлюїді, визначений методом динамічного розсіювання світла (DLS), становив 135 нм.

Однак більшість опублікованих на сьогодні досліджень свідчить про зменшення $Re_{кр}$ для нанофлюїдів порівняно з базовими рідинами [29, 76, 91, 99, 100, 112, 140].

У роботі [29] експериментально досліджено теплообмін і гідродинаміку нанофлюїдів на основі води та наночастинок графену із використанням PVP як поверхнево-активної речовини. Графенові нанопластинки товщиною 5–10 нм і латеральний розмір 5–10 мкм. Показано, що зі збільшенням концентрації наночастинок від 0,025 до 0,2 % мас. перехід від ламінарного до турбулентного режиму

зміщується в область менших чисел Рейнольдса: для води $Re_{кр}=2475$, а для нанofлюїду з 0,2 % мас. частинок $Re_{кр}=2315$.

У дослідженні [112] вивчали течію нанofлюїдів на основі води з наночастинками діоксиду кремнію середнього розміру 25 нм (1 % і 2 % мас.) та 100 нм (1 % мас.). Експериментальні результати показали, що ламінарно-турбулентний перехід у нанofлюїдах починається раніше, ніж у базовій рідині: для води $Re_{кр}\approx 2300$, для 1 % нанofлюїду (25 нм) $Re_{кр}\approx 2100$, для 2 % нанofлюїду (25 нм) $Re_{кр}\approx 2000$. Також встановлено, що зі зменшенням діаметра наночастинок перехід настає раніше: для 1 % нанofлюїду з частинками 25 нм $Re_{кр}\approx 21000$, а для 1 % нанofлюїду з частинками 100 нм $Re_{кр}\approx 2200$.

Meуer та співавторами досліджували теплообмін і втрати тиску для нанofлюїдів MWCNT/вода за концентрацій частинок 0,33 та 0,75 % об., зосереджуючи увагу на перехідному режимі течії [91]. Експериментальні дані щодо коефіцієнта тертя показали зміщення перехідної області в бік менших чисел Рейнольдса. Подібні результати одержано також для нанofлюїдів Al_2O_3 –water з об'ємними концентраціями 0,3; 0,5 та 1 % у роботі [100].

У роботі [140] нанofлюїди готували двостадійним методом на основі води та наночастинок TiO_2 номінального діаметра 10, 30 і 50 нм за концентрацій від 0,005 до 1,0 % об. Результати DLS показали, що ефективний розмір частинок у нанofлюїді становив відповідно 45, 80 і 130 нм. Для нанofлюїду з частинками 10 нм спостерігався дещо раніший ламінарно-турбулентний перехід ($Re_{кр}\approx 1800$) порівняно з водою ($Re_{кр}\approx 2000$). Водночас із роботи не цілком зрозуміло, як додавання частинок розміром 30 і 50 нм впливало на $Re_{кр}$.

Подібні результати зі зміщенням $Re_{кр}$ у бік менших значень отримано також в експериментальних дослідженнях [99] за участю співавторів подальшої сумісної з дисертантом роботи [76]. В [99] показано, що для нанofлюїдів ізопропанол/ Al_2O_3 з концентрацією до 4,71 % мас. критичне число Рейнольдса зменшується зі збільшенням концентрації наночастиц.

Очевидно, що на величину $Re_{кр}$ впливають розмір наночастинок і їх агломератів у рідині (наприклад, визначений методом кореляційної спектроскопії, який

не завжди застосовується дослідниками), а також форма частинок. На розвиток турбулентності під час течії нанофлюїду також впливають в'язкість рідини, співвідношення густин рідини та наночастинок, а також реологічні властивості нанофлюїду. Механізми впливу наночастинок на в'язкість і гідродинаміку нанофлюїдів активно обговорюються в науковій літературі. Проте наведений огляд свідчить, що на сьогодні не досягнуто єдиного висновку щодо якісного та кількісного впливу частинок на інтенсифікацію або пригнічення турбулентності. Тому дослідження цього ефекту є актуальним.

1.5 Фулерен C_{60} як наноструктурний компонент нанофлюїдів

Фулерен C_{60} – одна з найбільш досліджених 0D-вуглецевих наноструктур (алотропна форма вуглецю) із замкненою сферичною π -кон'югованою оболонкою. У класичній статті 1985 року [72] запропоновано модель “футбольного м'яча” (усічений ікосаедр) як структуру для C_{60} та обґрунтовано її хімічну/симетричну узгодженість. Можливість отримання макроскопічних кількостей C_{60} у твердому стані стала поворотною точкою для прикладних досліджень, оскільки забезпечила доступ до вимірювань властивостей кристалічних і розчинних форм [51].

З точки зору структурної фізики, газофазна електроннографія підтвердила узгодженість даних розсіяння з ікосаедричною симетрією вільної молекули C_{60} та дала кількісну основу для оцінок геометрії й довжин зв'язків [113]. Сукупно ці джерела закладають фундаментальне трактування C_{60} як майже сферичної молекулярної наночастинки, що важливо для [51, 72, 85, 89, 113]:

- >> моделювання міжмолекулярних сил у рідинах (наближення “сферичних” потенціалів),
- >> інтерпретації агрегації (кластеризації) та гідродинамічних ефектів,
- >> прогнозування оптичного відгуку (характерні смуги поглинання та нелінійні ефекти).

Міжмолекулярна взаємодія C_{60} з органічними та неорганічними рідинами є

доволі цікавою темою дослідження [144, 146, 147, 151]. Фулерен C_{60} розглядається одночасно як наночастинки та як великі молекули [89] – рис. 1.1.

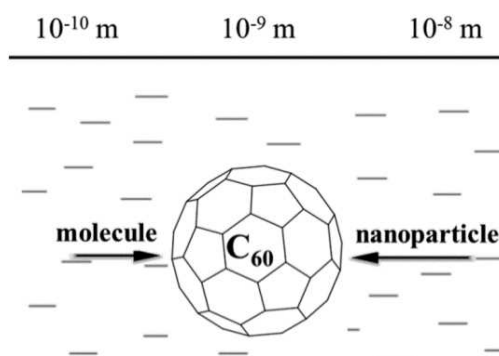


Рисунок 1.1 - Масштаб молекули фулерену C_{60} [89]

Для C_{60} характерна розчинність у низці органічних розчинників, але вона дуже селективна, суттєво залежить від поляризації, когезійної енергії та структури розчинника. Класичним довідковим джерелом інформації з розчинності C_{60} у десятках розчинників при кімнатній температурі є робота [89], де показано, що значення змінюються на порядки й суттєво відрізняються між, наприклад, спиртами та ароматичними/галогенованими вуглеводнями.

Молекули фулерену C_{60} погано розчиняються в полярних розчинниках та вуглеводнях з неполярними молекулами та малою молекулярною масою та добре в неполярних вуглеводнях з достатньо великою молекулярною масою та у ароматичних вуглеводнях [89, 113]. При близьких значеннях молекулярної маси, розчинність вище в ароматичних вуглеводнях, ніж у алканах.

Подальші результати термодинамічних досліджень показали [134], що “неідеальна” частина вільної енергії розчинення пов’язана з характером взаємодій “ C_{60} –розчинник” і може бути використана для кореляцій при прогнозуванні розчинності C_{60} у певному розчиннику. У іншій роботі [28] на рівні молекулярної динаміки показано роль сольватаційної оболонки та динамічних характеристик розчинника у визначенні розчинності C_{60} і його похідних у органічних середовищах. Розширений погляд на поведінку фулеренів у молекулярних рідинах (розчини, сольватні утворення, агрегація в “добрих/поганих” розчинниках) систематизовано в огляді [85].

Неорганічні рідини (передусім вода) не є розчинником для C_{60} як таким. Принципово важливим фактом для C_{60} є та, що у воді він практично не поводить себе як “істинно розчинна” речовина, натомість може утворювати колоїдні форми (агрегати, нанокристалічні кластери, які часто в джерелах позначаються як nC_{60}). Першою відомою демонстрацією отримання стабільних водних дисперсій C_{60} з формуванням приблизно монодисперсних кластерів колоїдного масштабу ($d = 25\text{--}500\text{ нм}$) шляхом інжекції насиченого розчину у тетрагідрофурані з наступним видаленням розчинника показано у роботі [38]. Колоїдний розчин був стабільним як мінімум місяць.

Для водних систем з C_{60} показано, що спосіб підготовки (ультразвукова обробка, використання проміжних розчинників, тривала механічна обробка тощо) змінює структуру кластерів і поверхневий стан, тобто безпосередньо впливає на дзета-потенціал, агрегаційну кінетику та час стабільного існування нанофлюїду [17, 20, 21, 82, 83].

Навіть у відносно “добрих” розчинниках для C_{60} можливі сольватаційні та агрегаційні явища, що впливають на оптичні параметри, в’язкість та інші теплофізичні властивості. Саме тому для задач нанофлюїдів на основі C_{60} принципово важливо мати узгоджений набір теплофізичних, оптичних і транспортних властивостей цих нанофлюїдів. Такий комплексний підхід реалізовано, наприклад, у роботі [110] для систем C_{60} у толуолі та тетраліні, де експериментально параметризовано набір властивостей, необхідних для аналізу ізотермічних і неізотермічних транспортних процесів.

Для nC_{60} у воді стабільність визначається сумарною дією (i) ван-дер-ваальсового притягіння, (ii) електростатичного відштовхування, (iii) специфічних хімічних змін на поверхні (окиснення/гідроксилування), (iv) pH. Встановлено, що поверхнева енергія та міжфазні взаємодії C_{60} у воді є ключовими характеристиками для прогнозування агрегатної поведінки та стійкості розчинів [104].

Окрему увагу звертає на себе гіпотеза, що “неочікувана” стабільність частини систем вода/ C_{60} пояснюється поверхневим гідроксилуванням (тобто появою полярних груп на поверхні C_{60} та агрегатах), яке збільшує гідрофільність і зменшує

тенденцію до коагуляції [36].

1.6 Порівняння C_{60} з іншими вуглецевими наноструктурами

Порівняння C_{60} із графеном та вуглецевими нанотрубками доцільно проводити з позицій розмірності наноструктури, анізотропії властивостей, схильності до формування мереж та відгуку на стабілізаційні параметри.

Графен (2D структура) демонструє виключно високі значення теплопровідності в експериментах для одношарових зразків і розглядається як матеріал для керування такими властивостями як теплопровідність рідин та композитних матеріалів [96]. У контексті оптики принципово, що навіть одноатомний шар має універсальну видиму непрозорість, пов'язану з фундаментальною сталою тонкої структури (приблизно 2,3% поглинання білого світла) [54]. Для нанофлюїдів графен і його похідні (наприклад, графен-оксид) цікаві тим, що можуть забезпечувати сильну екстринкцію при малих концентраціях, але водночас вимагають складного керування агрегативною стабільністю нанофлюїдів та їх в'язкістю (реологічними характеристиками). Практичні аспекти застосування похідних графену в нанофлюїдах систематизовано в огляді [107].

Для вуглецевих нанотрубок (1D структура) характерна дуже висока (переважно фононна) теплопровідність [13]. Теоретичні оцінки для ізольованих нанотрубок також вказують на надвисокі значення та та суттєву роль великої довжини вільного пробігу фононів [108]. У нанофлюїдах 1D-геометрія нанодобавок підвищує шанси перколяційного переносу, але одночасно може різко підвищувати в'язкість і схильність до агрегації. Це часто робить критичними такі управляючі параметри при приготуванні НФ на основі вуглецевих нанотрубок, як інтенсивність та тривалість ультразвукової диспергації, функціоналізація поверхні нанотрубок та раціональний вибір дисперсійного середовища [2, 135].

У порівнянні з 1D/2D формами, *фулерен C_{60} (0D структура)* є майже сферичною наноструктурою із “молекулярною” природою. Це означає наступне:

- > меншу геометричну схильність до формування жорстких перколяційних

мереж порівняно з вуглецевими нанотрубками /графеном (але можливість кластеризації з утворенням нанокристалічних агрегатів) [17, 20, 85];

> потенційно “м’якший” реологічний вплив (збільшення в’язкості) у розбавлених рідинних системах (за умови відсутності великих агрегатів) [109, 135, 138];

> виразну оптичну специфіку (характерні смуги поглинання фулеренів), що можна використати для налаштування спектральних властивостей нанофлюїда [11, 85, 110].

1.7 Висновок за розділом 1

На основі виконаного огляду можна зробити висновок, що “управляючі параметри” для нанофлюїдів на основі C_{60} це не лише концентрація наноконденсату, а багатовимірний набір факторів, які одночасно визначають дисперсний стан, теплофізичні характеристики, оптичні властивості та характеристики процеси переносу (імпульсу та теплоти). Нижче наводяться параметри, на зміну яких спрямований вплив від додавання наночастинок C_{60} з метою їх «налаштування»:

- *Параметри складу та дисперсної фази:* масова/об’ємна концентрація C_{60} ; частка агрегованої форми C_{60} ; ефективний гідродинамічний розмір і фрактальна структура кластерів C_{60} [36, 83, 104, 110];

- *Параметри дисперсійного середовища:* полярність/поляризованість органічного розчинника (для розчинів C_{60}), в’язкість і теплоємність базової рідини, а також її хімічна активність щодо поверхні C_{60} (окиснення/гідроксилювання, що важливо для води) [28, 36, 85, 89, 134];

- *Параметри стабілізації і підготовки:* метод приготування (метод на основі заміни розчинника, ультразвукова обробка, механічне перемішування), використання ПАР/дисперсантів, контроль рН (для водних систем); ці фактори визначають дзета-потенціал, кінетику коагуляції і стабільність нанофлюїду у часі [17, 20, 21, 38, 82, 135];

- *Параметри режиму процесу переносу:* температура і температурний градієнт (впливає на розчинність/в’язкість/теплопровідність), швидкість потоку і ре-

жим течії (ламінальний/перехідний/турбулентний режими течії), а також можливі дифузійні процеси частинок (термофорез, броунівська дифузія) в конвективних процесах [19, 135, 11];

- *Оптичні управляючі параметри*: спектральний склад випромінювання, довжина оптичного шляху системи, в якій знаходиться нанофлюїд, коефіцієнти поглинання/екстинкції та частка розсіювання, що критично залежать від агрегації; для прикладних систем типу сонячних колекторів з прямим поглинанням променевого потоку саме ці параметри визначають ефективність об'ємного нагріву та розподіл температур [2, 41, 102].

Слід додати, що для C_{60} уже існують прикладні нанофлюїди на основі C_{60} , які пройшли шлях від лабораторних систем до технічних рідин. Наприклад, трансформаторні оливи з додаванням C_{60} показали одночасно добрі діелектричні і теплові характеристики [109]. В роботі [138] показані перспективи застосування C_{60} як нанодобавки до мастильних олів холодильних компресорів. Ці приклади підтверджують доцільність дисертаційного дослідження у такий постановці задачі як багатокритеріальне дослідження стабільності у часі, теплофізичних й оптичних властивостей, та характеристик процесів переносу (гідравлічні втрати та інтенсивність тепловіддачі) як прикладний аспект перспектив подальшого застосування у реальному обладнанні.

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Нанofлюїди на основі C_{60} як досліджувані середовища

2.1.1 Матеріали для створення нанofлюїдів

При проведенні експериментальних досліджень були використані такі матеріали:

>> фулерен C_{60} було придбано у Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co., Ltd., Китай, CAS# 99685-96-8, вміст основного компонента не менше 0,995 м.ч.

>> фулерен C_{60} від SigmaAldrich, CAS# 99685-96-8, вміст основного компонента не менше 0,980 м.ч.

>> тетралін(1,2,3,4-тетрагідронафталін, $C_{10}H_{12}$) від SigmaAldrich, CAS № 119-64-2, чистота 0,99 м.ч.;

>> технічний парафін (ТП) було придбано у Українського постачальника, вироблено в Німеччині, клас Т-3, температура плавлення 53,5 °С згідно з даними постачальника.

На рисунку 2.1 наведено зображення порошку фулерену C_{60} від SigmaAldrich отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопу, на базі IN+Center for Innovation, Technology and Policy Research, Instituto Superior Tecnico, Universidade de Lisboa, Portugal у рамках сумісної роботи автора дисертації над статтею [76]. Зображення добре демонструє, кристалічну структуру фулерена C_{60} у твердому стані.

2.1.2 Технологія приготування нанofлюїду тетралін/фулерен C_{60}

Як було показане у розділі 1.2, молекули фулерену C_{60} добре розчиняються у ароматичних вуглеводнях [89, 113], тому тетралін є підходящою рідиною для створення робочої рідини з відносно великим вмістом фулерену C_{60} . Розчинність фулерену C_{60} у тетраліні добре досліджена та складає від 0.017 до 0.022 моль·дм⁻³

(від 0.0126 до 0.0163 м.ч.) при 298 К молекули [89].

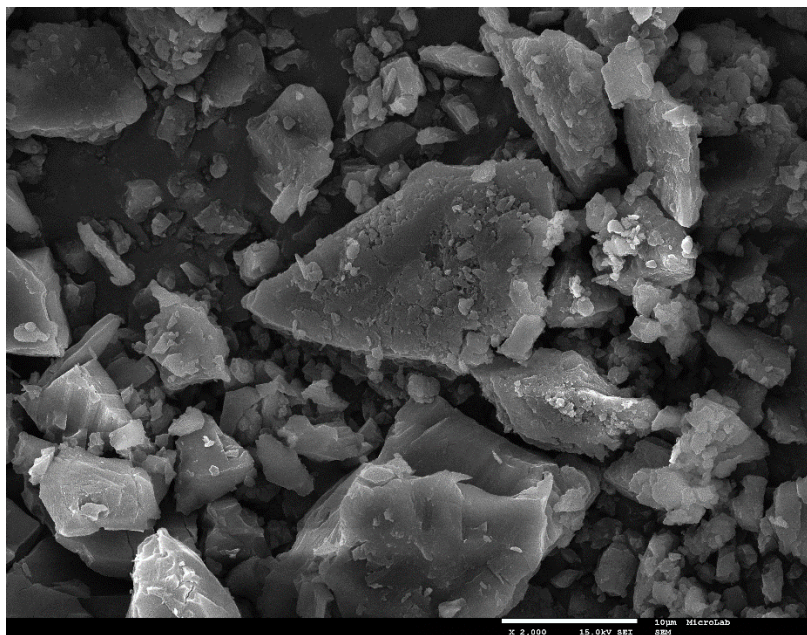


Рисунок 2.1. Зображення порошку фулерену C_{60} від SigmaAldrich отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопу на базі IN+Center for Innovation, Technology and Policy Research, Instituto Superior Tecnico, Universidade de Lisboa, Portugal

Масова частка фулерену C_{60} у тетраліні при його розчиненні (тобто наявність надлишку відносно досягнення стану насичення) є важливим параметром та можливі наступні випадки:

- >> ненасичений молекулярний розчин фулерена C_{60} у тетраліні [89];
- >> насичений (рівноважний) молекулярний розчин C_{60} в тетраліні, в якому спостерігаються не тільки молекули розчиненої речовини, але можуть з'являтися кластери при незначному пересиченні розчину (при збільшенні концентрації C_{60} під час приготування нанофлюїду, при зменшенні температури) [8];
- >> пересичений розчин, в якому формуються кластери з розчиненого C_{60} , які можуть випадати в осад. Однак, ці кластери не є стабільними та можуть руйнуватися при механічному впливі [139].

На сьогодні немає однозначно прийнятого погляду, яка з трьох гіпотез має місце на практиці.

Всі зразки нанофлюїду тетралін/ C_{60} були створені з використанням послі-

довних етапів: зважуванні тетраліні та фулерену C_{60} за допомогою аналітичних ваг з невизначеністю приладу 0.5 мг, перемішуванні компонентів та подальшою ультразвуковою обробка суміші протягом 3 годин з застосуванням ультразвукового генератору занурювального типу UZG 13–0.1/22 (частота 22 кГц, потужність 0,1 кВт). Ультразвукова обробка сприяла швидкому розчиненню C_{60} у тетраліні. Однак, відомо [89], що ультразвукова обробка може призводити до пересичення розчинів C_{60} . Тому після обробки отриманий нанофлюїд витримувався декілька днів з метою досягнення рівноваги, формування кластерів C_{60} та їх випадіння у осад. Утворений осад у подальшому відфільтровувався, промивався та зважувався з метою перерахунку концентрації C_{60} у тетраліні, яка відповідає стану насичення при кімнатній температурі. Таким чином концентрація C_{60} , яка відповідала стану насичення, склала 0,00713 м.ч. Для подальших досліджень цей насичений розчин/нанофлюїд був розбавлений чистим тетраліном. Зображення зразків чистого тетраліну та нанофлюїдів на основі тетраліну з вмістом фулерену C_{60} у кількості 0,00050, 0,00100, 0,00299 та 0,00713 м.ч., наведено на рис. 2.2.



Рисунок 2.2. Фото зразків чистого тетраліну та тетраліну з вмістом фулерену C_{60} : 0,00050, 0,00100, 0,00299 та 0,00713 м.ч. (зліва направо, відповідно)

З причини того, що дослідження проводилися на обладнанні, розташованому у різних закладах, нанофлюїди готовилися за описаною технологією три рази окремо. Масова частка фулерену C_{60} в нанофлюїді на основі тетраліну при проведенні експериментів наводилися у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Масова частка фулерену C_{60} в нанофлюїді на основі тетраліну при проведенні експериментальних досліджень

Масова частка	Вимірювання
до 0.001	Гідродинамічний радіус
0.00501 та 0.01043	Питома ізобарна теплоємність
0.00050, 0.00100, 0.00299 та 0.00713	Спектральна залежність (UV–vis) показника поглинання, теплопровідність
0.00104, 0.00300 та 0.00655	Густина, в'язкість, гідродинамічні параметри та параметри конвективної теплопередачі

2.1.3 Технологія приготування нанофлюїду технічний парафін/фулерен C_{60}

Метою цього етапу дослідження було приготування нанофлюїду на осові C_{60} та технічного парафіну (ТП) різної концентрації з метою подальшого дослідження впливу концентрації C_{60} на теплофізичні властивості.

Перший етап приготування нанофлюїду ТП/ фулерен C_{60} полягав у отриманні насиченого розчину при температурі близькій к температурі плавлення парафіну. Концентрація C_{60} , яка відповідає насиченню ТП, точно невідома, та залежить від багатьох факторів, у т.ч. від компонентного складу технічного парафіну (який є сумішшю різних вуглеводнів). Тому орієнтуючись на попередній досвід експериментальних досліджень у цьому напрямку [67], було прийнято рішення приготувати розчин з надлишком C_{60} . У роботі [67] було показане, що концентрація, яка відповідає стану насичення, складає 0.000936 м.ч., тобто менше 0,1 мас. %.

З цією метою на початку точно зважену кількість C_{60} перемішували з розплавленим технічним парафіном при температурі 55 ± 5 °C протягом 10 хв. Далі отриманий нанофлюїд ТП/ C_{60} витримували протягом 15 діб при температурі близько 60 °C у повітряному термостаті з регулярним механічним перемішуванням. Тривалість цього етапу пояснюється тим, що розчини C_{60} у вуглеводнях досягають рівноваги насичення протягом значного часу – від кількох годин до кількох діб [89]. Через зазначений проміжок часу вважалося, що отриманий розчин C_{60} у ТП є насиченим. На дні склянки був наявний осад нерозчинених кристалів

C_{60} - рис. 2.3.а. Сам нанофлюїд був прозорим, без візуальних признаков опалесценції. Осад з надлишком C_{60} після кристалізації нанофлюїду ТП/ C_{60} обережно вилучали та зважували - рис. 2.3.б.



а



б

Рисунок 2.3. Зображення осаду кристалів C_{60} у нанофлюїді технічний парафін/фулерен C_{60}

Для визначення маси нерозчиненого фулерену C_{60} осад остатки ТП розчиняли в н-пентані з подальшою фільтрацією через паперовий фільтр (розчинність C_{60} у н-пентані є дуже низькою – $0,005 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ при 20°C [113]). На рис. 2.4 наведено зображення процесу розчинення ТП у пентані та фільтрації кристалів C_{60} через паперовий фільтрі.



Рисунок 2.4. Зображення процесу відмивання осаду кристалів C_{60} від залишків парафіну н-пентаном

Після перерахунку кількості видаленого у вигляді кристалів C_{60} та розчиненого у н-пентані ТП, була визначена кінцева концентрація C_{60} в насиченому розчині, яка склала 0,000746 м.ч. при температурі 60-65 °С.

Загальна методика отримання нанофлюїду ТП / C_{60} з максимальним вмістом C_{60} наведена на рис. 2.5.

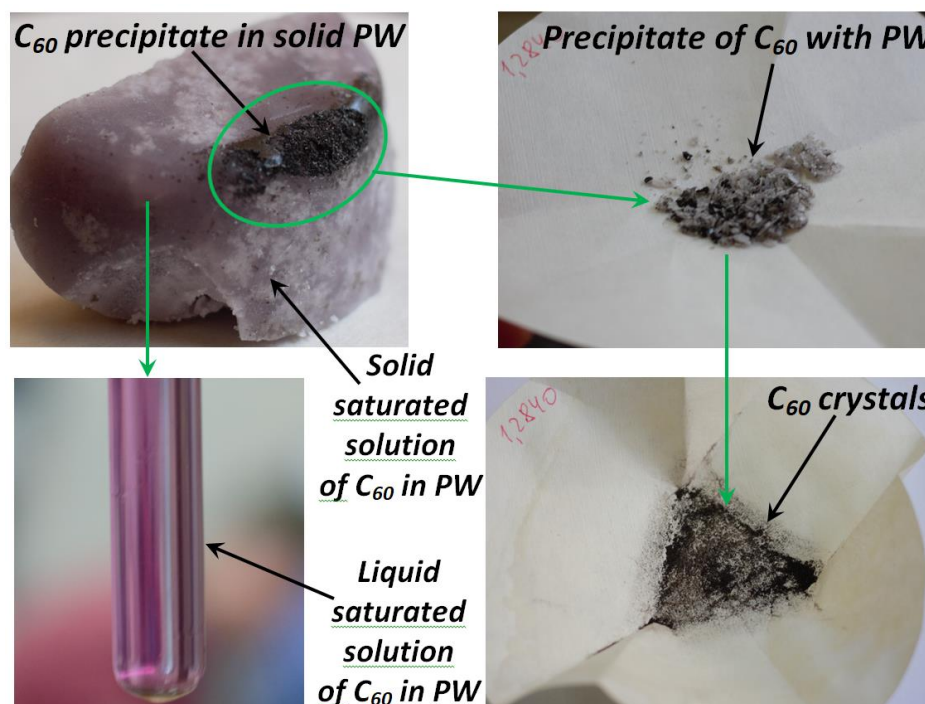


Рисунок 2.5. Загальна методика отримання насиченого розчин C_{60} у ТП [141]

Зразки нанофлюїду ТП/ C_{60} з різним вмістом C_{60} були отримані шляхом розбавлення нанофлюїду ТП / C_{60} з максимальним вмістом C_{60} чистим ТП. На рис. 2.6 представлено зображення зразків ТП/ C_{60} з різним вмістом C_{60} .



Рисунок 2.6. Зображення зразка чистого технічного парафіну (перший зразок зліва) та ТП/ C_{60} з різним вмістом C_{60} (зліва направо 0,00006, 0,00012, 0,00020, 0,00024 та 0,00052 м.ч.)

Перелік підготовлених для подальшого дослідження нанофлюїдів технічний парафін/фулерен C_{60} наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 Масова частка фулерену C_{60} в нанофлюїді на основі технічного парафіну при проведенні експериментальних досліджень

Масова частка	Вимірювання
0,00060, 0,000124, 0,000200, 0,000247 та 0,000524	Показник заломлення світла, температури фазового переходу
0,00060, 0,000124, 0,000200, 0,000247, 0,000524 та 0,000746	Дослідження калориметричних властивостей, температури фазового переходу
0,000124, 0,000150, 0,000200, 0,000320, 0,000400, 0,000460 та 0,000524	Рентгенівська дифрактометрія та структурний аналіз

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Методи визначення оптичних властивостей нанофлюїдів

Фотонна кореляційна спектроскопія. Фотонна кореляційна спектроскопія (динамічне розсіювання світла) базується на аналізі флуктуацій інтенсивності розсіяного лазерного світла, спричинених броунівським рухом частинок. За автокореляційною функцією визначається коефіцієнт дифузії та обчислюють гідродинамічний діаметр (за рівнянням Стокса–Ейнштейна) наночастинок у сильно розбавленому розчині. Метод використовувався для оцінки розміру наночастинок C_{60} у тетраліні. Установка для дослідження встановлена у лабораторії ОНУ ім. І.І. Мечнікова. Джерелом монохроматичного світла був напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 532 нм.

Дослідження проводилися при кімнатній температурі, яка контролювалася та за її значенням визначалася вязкість рідини (тетраліну), яка використовувалася для визначення гідродинамічного розміру наночастинок.

Спектрофотометрія

Для зразків чистого тетраліну та нанофлюїду тетралін/ C_{60} було виміряно

спектри поглинання в ультрафіолетовій та видимій областях (UV–Vis) для у діапазоні довжин хвиль 200–1200 нм. Для цього використовувався UV–Vis спектрофотометр Cary 5000 (Agilent Technologies), та стандартна оптична кювета з довжиною оптичного шляху 1 см. Вимірювання проводили при температурі 20 °C. Спектрофотометр розташований у Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Португалія.

З метою оцінки стабільності зразків спектри поглинання реєстрували кожні 2–7 днів протягом шести місяців. Для цього використовувався спектрофотометр Ulab 102 та скляна оптична кювета з довжиною оптичного шляху 1,1 мм. Спектрофотометр розташований у лабораторії Одеського національного технологічного університету. Для аналізу стабільності зразків визначали значення оптичної густини при довжині хвилі 630 нм.

Рефрактометрія

Для визначення показника заломлення використовувався рефрактометр Аббе марки ИРФ-454Б. Вимірювання проводили відносно повітря при довжині хвилі 589 нм (D-лінія натрію). Показано [146], що нанофлюїди на основі фулерену C_{60} та вуглеводнів не поглинають випромінювання на довжині хвилі 589 нм, що забезпечує коректність проведення вимірювань. Відтворюваність результатів вимірювання показника заломлення становила не менше $\pm 5 \cdot 10^{-4}$. Для підтримання сталої температури під час вимірювань у рідкій та твердій фазах використовувався циркуляційний термостат з автоматичним регулюванням температури. Відхилення температури від заданого значення не перевищувало $\pm 0,02$ °C, а невідношеність її вимірювання в термостатованому блоці рефрактометра становила не більше $\pm 0,05$ °C.

2.2.2 Визначення калоричних властивостей нанофлюїдів

Вимірювання різниці ентальпії фазового переходу та питомої ізобарної теплоємності зразків технічного парафіну з вмістом C_{60} проводили методом монотонного нагрівання в калориметрі змінної температури з ізотермічною оболон-

кою, який розташований у лабораторії Одеського національного технологічного університету у рамках проведення сумісного дослідження з співавторами статті [141]. Схематичну діаграму експериментальної установки наведено на рис. 2.7.

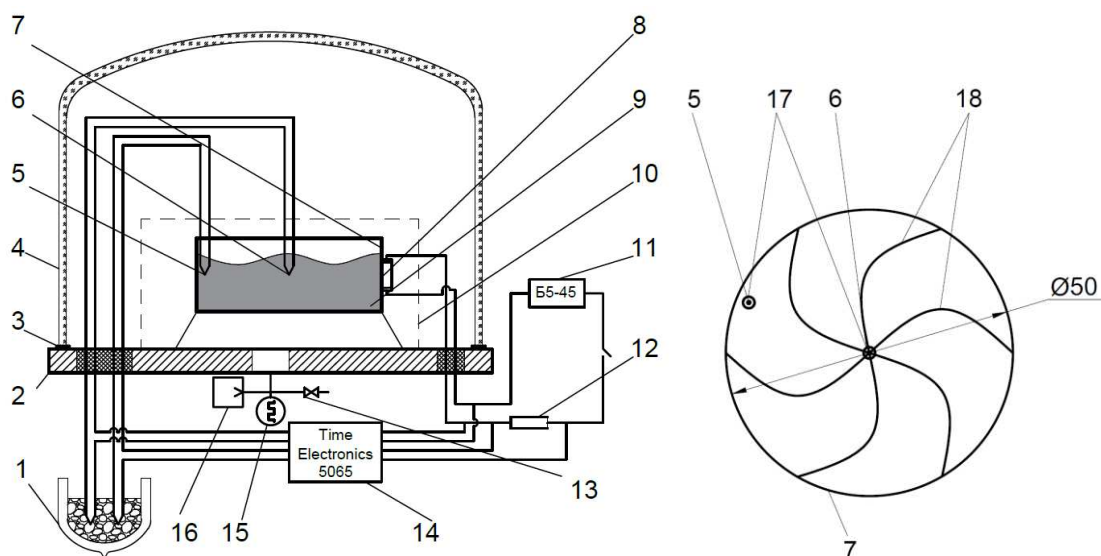


Рисунок 2.7. Схематична діаграма експериментальної установки та вигляд вимірювальної комірки зверху: 1 - посудина Дьюара з $t = 0^{\circ}\text{C}$; 2 - металева пластина; 3 - вакуумне гумове ущільнення; 4 - вакуумна скляна кришка; 5, 6 - термопари; 7 - вимірювальна комірка (калориметрична комірка); 8 - електричний нагрівач; 9 - досліджуваний зразок; 10 - алюмінієвий екран; 11 - регульоване джерело живлення Б5-45; 12 - еталонний опір; 13 - клапан подачі повітря; 14 - мультиметр Time Electronics 5065; 15 - вакуумний перетворювач термопарного типу; 16 - вакуумний насос; 17 - мідний капіляр; 18 - мідні ребра

Зразок заправлявся у калориметричну комірку 7 у рідкому стані. Для мінімізації тепловтрат із вимірювальної комірки було застосовано кілька конструктивних рішень. Під скляною кришкою 4 підтримувався вакуум до 0,05 мм рт. ст. Для зменшення променевої складової тепловтрат алюмінієвий екран 10 було встановлено між калориметричною коміркою 7 і кришкою 4, а додатковий екран - на внутрішній поверхні кришки 4. Калориметрична комірка 7 була встановлена на металевій пластині 2 з використанням тефлонової опори з низькою теплопровідністю.

У вимірювальній комірці було встановлено шість мідних ребер, для забез-

печення близького до рівномірного розподілу температури в об'ємі зразка під час його нагрівання (охолодження). Проведені дослідження показали, що температурний градієнт в об'ємі зразка під час нагрівання та охолодження не перевищував 2,5 К.

Калориметричний нагрівач 7, змонтований на зовнішній поверхні вимірювальної комірки, забезпечував підведення енергії до зразка. Нагрівач був виготовлений із константанового дроту (діаметром 0,1 мм і довжиною 14 м). Електричний опір нагрівача становив 130 Ом. Джерело живлення 11 використовувалося для регулювання потужності калориметричного нагрівача 8. Параметри електричного струму нагрівача вимірювалися мультиметром 14 компенсаційним методом із використанням еталонного опору 12.

Охолодження зразків здійснювалося шляхом променевого теплообміну між калориметричною посудиною 7 та ізотермічною оболонкою (вакуумною склянкою кришкою) 4.

У вимірювальній комірці було встановлено дві мідь–константанові термопари. Термопара 6 вимірювала температуру в центрі зразка. Термопара 5 була встановлена поблизу стінки вимірювальної комірки для контролю та запобігання перегріванню зразка, а також для визначення тепловтрат із комірки в навколишнє середовище. Під час вимірювання калоричних властивостей швидкість нагрівання не перевищувала $0,012 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, а швидкість охолодження — $0,015 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2.3 Визначення теплопровідності нанофлюїдів

Для вимірювання теплопровідності тетраліну та нанофлюїдів тетралін/ C_{60} було створено спеціалізовану експериментальну установку, що реалізує метод нагрівального дроту в нестационарному режимі (Transient Hot Wire, THW). Установка створена на базі Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Португалія та детально описана у роботі [76].

Вимірювальним елементом слугував тонкий танталовий дріт діаметром 25 мкм, занурений у досліджувану рідину. Дріт складався з двох секцій різної дов-

жини, що дозволяло усунути систематичну похибку, пов'язану з крайовими тепловими втратами. Для електричної ізоляції від рідини дріт був покритий шаром пентаоксиду танталу. Принцип методу полягає у нагріванні дроту електричним струмом і реєстрації зміни його температури (за зміною електричного опору) у часі. Теплопровідність рідини визначається за швидкістю зростання температури дроту як функції логарифма часу, відповідно до аналітичного розв'язку рівняння теплопровідності для лінійного джерела теплоти. Перед проведенням експериментів установка була валідована за еталонними рідинами (вода, тетралін). Відхилення результатів не перевищували похибку вимірювання ($\sim 3\%$), а відтворюваність становила близько $\pm 1\%$.

2.2.4 Метод рентгенівського дифракційного аналізу (XRD)

Рентгенівський дифракційний аналіз або рентгенівська дифрактометрія (XRD) є одним із базових методів дослідження кристалічної структури речовин [26, 56, 70]. Метод ґрунтується на дифракції рентгенівського випромінювання на періодично впорядкованих атомних площинах кристалу, що описується законом Брегга. Положення дифракційних максимумів визначається міжплощинними відстанями, а їх інтенсивність – особливостями атомної структури та ступенем впорядкованості матеріалу.

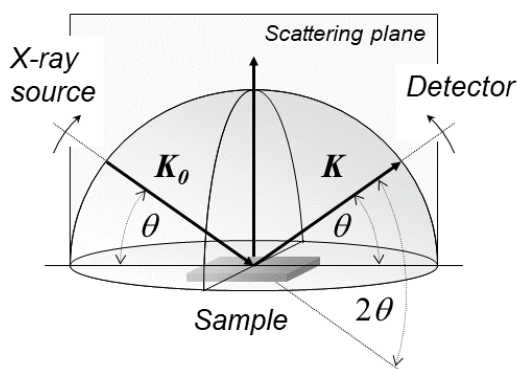


Рисунок 2.1. Схематичне зображення процесу, на якому базується метод рентгенівської дифрактометрії; схема показує вхідний та дифрагований промені K_0 та K , нахилені під кутом θ відносно поверхні зразка [14]

Досліджувані зразки попередньо готують у твердому стані (після контрольованого охолодження), забезпечуючи їх однорідність і відсутність макроскопічних дефектів. Зразок розміщують у тримачі дифрактометра так, щоб його поверхня була рівною та репрезентативною для об'єму матеріалу.

Дослідження проводять на рентгенівському дифрактометрі в геометрії θ – 2θ із використанням монохроматичного випромінювання (як правило, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda \approx 1,5406 \text{ \AA}$). У геометрії θ – 2θ зразок обертається на кут θ , тоді як детектор переміщується на кут 2θ . Сканування виконують у заданому діапазоні кутів 2θ (типово 5 – 60° або ширше), з фіксованим кроком та часом накопичення сигналу в кожній точці. Під час вимірювання реєструється інтенсивність дифрагованого випромінювання як функція кута дифракції.

Отримані дифрактограми піддають обробці: виконують корекцію фону, згладжування сигналу (за необхідності) та виділення дифракційних максимумів. За положенням піків визначають міжплощинні відстані відповідно до закону Брегга, а їх інтенсивність і ширину використовують для оцінки ступеня кристалічності, розміру кристалітів і наявності структурних дефектів.

Порівняння дифрактограм зразків із різною концентрацією C_{60} дозволяє встановити зміни кристалічної структури парафіну, зокрема можливі зсуви піків, зміну їх інтенсивності та ширини, що свідчить про вплив наночастинок на процеси кристалізації та структурне впорядкування матеріалу.

Для отримання дифрактограм досліджуваних зразків був використаний рентгенівський дифрактометр Bruker D8 Discover із детектором LYNXEYE-XE detector з використанням випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) та геометрії Брегга–Брентано θ – 2θ . Експеримент проводився співавторами сумісної публікації [141] для зразків, приготованих автором цієї дисертації. Подальший аналіз отриманих результатів виконувався при безпосередній участі автора дисертації. Експериментальне обладнання розташоване у Centre for Cooperative Research on Alternative Energies (CIC energiGUNE), Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Vitoria-Gasteiz, Spain.

Збір даних проводили при кімнатній температурі в діапазоні кутів 2θ від 10°

до 80° з кроком $0,02^\circ$ та часом накопичення 1,03 с на крок. Програмне забезпечення EVA software використовували для визначення фазового складу матеріалу.

2.2.5 Структурний аналіз твердих зразків нанофлюїдів фулерен C_{60} / технічний парафін

Параметри кристалічної ґратки добре закристалізованих парафінів та восків досліджуються з початку 1930-х років [94]. У першому наближенні симетрію елементарної комірки (мінімального структурного елемента кристалічної решітки, що періодично повторюється у просторі) було прийнято орторомбічною, однак згодом стало зрозуміло наступне:

- n-непарні та n-парні алкани C_nH_{2n+2} мають різні властивості [24, 25, 31, 126, 129];
- для визначення реальної симетрії необхідні дослідження високої роздільної здатності із застосуванням синхротронного випромінювання на зразках високої чистоти [25, 126], згідно з якими для $n < 37$ структура є орторомбічною для n-непарних алканів та моно- або триклінною для n-парних.

Порошкові дифрактограми, отримані в даному дослідженні, показали, що матеріали є слабкокристалічними, що проявляється у широких та сильно асиметричних дифракційних піках. У зв'язку з цим розрізнення між раніше запропонованими структурними моделями є неможливим через недостатню кількість брегівських відбиттів.

З метою подолання цього обмеження було проведено окремі процедури індексації для наборів даних із найбільшою кількістю ненульових інтенсивностей. Такий випадок відповідав зразку з концентрацією фулерену C_{60} 0,0004 м.ч.

За використання 7 ненульових піків було отримано два розв'язання для орторомбічної комірки (у Å):

- Розв'язання 1: $a = 14,956$; $b = 12,981$; $c = 3,482$;
- Розв'язання 2: $a = 15,026$; $b = 12,964$; $c = 2,499$.

Порівняння цих двох розв'язань показує наявність двох спільних параметрів

($a \approx 15 \text{ \AA}$ та $b \approx 13 \text{ \AA}$), тоді як третій параметр не є однозначним. Водночас комірки можуть бути пов'язані наступним простим перетворенням $3,48 \approx 2,5\sqrt{2}$.

Додаткові спроби подальшого аналізу виконувалися шляхом виключення або додавання окремих піків до початкового набору даних.

При виключенні піка при $2\theta = 9^\circ$ отримано:

- Розв'язання 3: $a = 12,976$; $b = 5,4196$; $c = 3,753$, однак воно не описує пік при $d = 2,36 \text{ \AA}$ ($2\theta = 38^\circ$).

При включенні піка при $2\theta = 38^\circ$ отримано три розв'язання:

- Розв'язання 4: $a = 13,0649$; $b = 7,5032$; $c = 5,000$ - пов'язане із розв'язанням 2 ($b, 2a, 0,5c$);

- Розв'язання 5: $a = 13,0586$; $b = 8,6618$; $c = 4,157$ – ймовірно незалежний;

- Розв'язання 6: $a = 15,0105$; $b = 12,940$; $c = 2,544$ – відповідає Розв'язанню 2 (a, b, c).

Для фінального уточнення методом Ле Бейла (Le Bail refinement) було використано Розв'язання 2 як достатнє наближення параметрів комірки.

Варто зазначити, що при порівнянні Розв'язання 2 з орторомбічними структурами, наведеними, зокрема, у роботі [25] для $n = 25$ ($a_{25} = 4,961 \text{ \AA}$; $b_{25} = 7,445 \text{ \AA}$; $c_{25} = 67,243 \text{ \AA}$), можна приблизно представити розв'язання 2 у вигляді ($2b_{25}, c_{25}/5, a_{25}/2$). Крім того, параметр $c = 2,499 \text{ \AA}$ є близьким до значення $b/2 = 2,49 \text{ \AA}$, наведеного Müller для $n = 24$ при кімнатній температурі [94], тоді як $a = 15,026 \text{ \AA}$ приблизно відповідає $4a/2$ ($3,73 \text{ \AA}$).

2.2.6 Дослідження параметрів процесів переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїду у каналі

Експериментальна установка створена на базі інституту Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Португалія [99]. Первинні данні на цій установці були отримані Lamosa R. A. [75]. Автор даної дисертації виконував обробку цих даних, їх аналіз, що відображене у сумісній роботі [76].

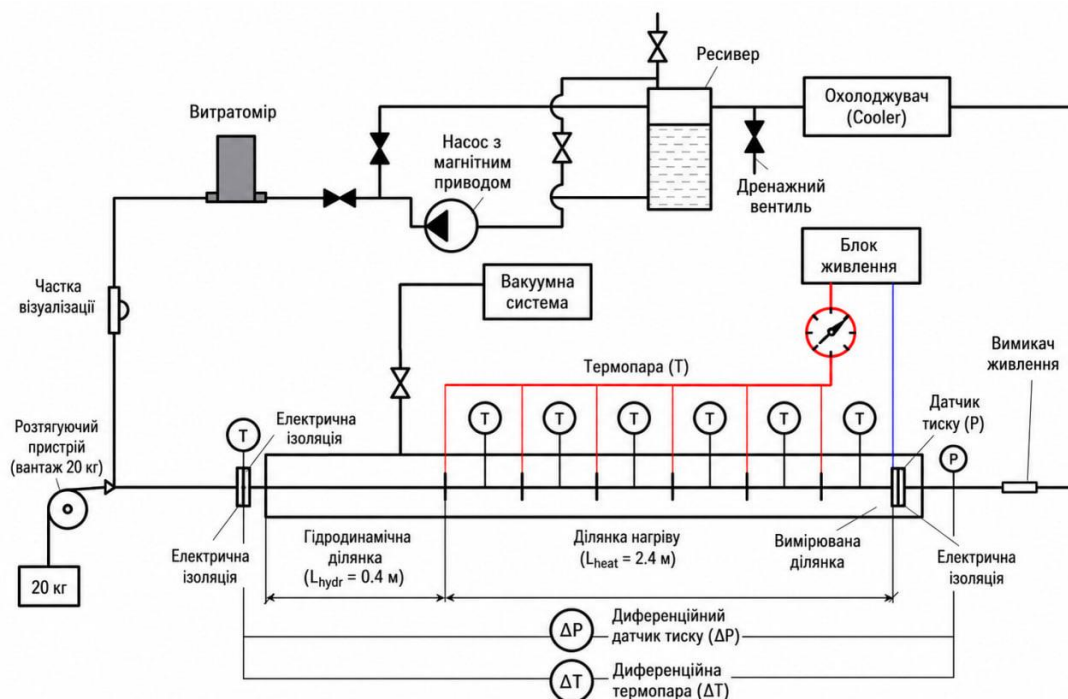


Рисунок 2.1 - Експериментальна установка для дослідження параметрів процесів переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїду у каналі

Нанофлюїд циркулював у замкненому контурі. Витрата регулювалася зміною частоти обертання насоса (через частотний перетворювач) та байпасною лінією. Масова витрата вимірювалася каріолісовим витратоміром mini CORI-FLOW M15 ($0,2\text{--}300,0 \text{ кг}\cdot\text{год}^{-1}$, невизначеність $0,2 \%$), який також дозволив визначити густину нанофлюїду з точністю $\pm 5 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

Випробувальна секція являла собою трубку з нержавкої сталі (зовнішній діаметр 4 мм, товщина стінки 0,25 мм, довжина 2,4 м). Перед нагрівальною ділянкою передбачена вхідна секція довжиною 0,4 м для гідродинамічної стабілізації потоку. Для забезпечення прямолінійності та горизонтального положення трубку натягнуто за допомогою вантажу 20 кг. Постійний тепловий потік задавався джерелом живлення зі стабільністю $0,3 \%$, підключеним до стінки трубки через припаяні мідні провідники. Нагрівальна частина була поділена на шість рівних сегментів із можливістю окремого вмикання. Секція розміщена у вакуумній камері (динамічний вакуум $<100 \text{ Па}$) для мінімізації тепловтрат.

Температура стінки вимірювалася шістьма мідь-константовими термопа-

рами, розташованими вздовж трубки. Температура на вході контролювалася платиновим термометром опору, інтегрованим у витратомір, із підтриманням у межах ± 1 К за допомогою охолоджувача. Для визначення перепадів температури та тиску використовують диференційну термопару та перетворювач тиску PX2300. Точні вимірювання температури потоку на вході та виході забезпечуються змішувальними камерами. Усі термопари калібровано *in situ* в умовах турбулентної течії, а дані реєструвалися мультиметром RIGOL M300 у стаціонарному режимі.

Заповнення установки ($\sim 1,5$ дм³ нанофлюїду) здійснюють через ресивер після попереднього вакуумування системи.

Локальні коефіцієнти тепловіддачі (за рівнянням Ньютона-Ріхмана)

$$\alpha(x) = \frac{G \cdot C_p \cdot \Delta t / F}{(T_w(x) - \Delta T_w - t_b(x))}, \quad (2.1)$$

де G – масова витрата рідини, кг·с⁻¹; C_p – питома ізобарна теплоємність, Дж кг⁻¹·К⁻¹; F – площа поверхні теплопередачі, м²; Δt – різниця температур нанофлюїду між входом та виходом з робочої ділянки, К; $t_w(x)$ – виміряна температура стінки, °С; ΔT_w – перепад температур по товщині стінки труби, К.

$$t_w(x) = \frac{q(\ln d_{out}/d_{in})}{2\pi\lambda_w L}, \quad (2.2)$$

де d_{out} та d_{in} – зовнішній та внутрішній діаметр труби, відповідно, м; L – довжина робочої ділянки, м; λ_w – теплопровідність матеріалу труби (AISI 321), Вт·м⁻¹·К⁻¹.

Середня по перерізу труби локальна температура нанофлюїду $t_b(x)$

$$t_b(x) = t_{in} + \frac{q\pi D_{in} x}{GC_p}, \quad (2.3)$$

де t_{in} – температура нанофлюїду на вході в робочу ділянку, °С; x – відстань від входу до перерізу, м.

Середній коефіцієнт тепловіддачі визначався як середнеінтегральний по довжині на основі отриманих локальних.

2.3 Висновки за розділом 2

1. Нанофліди на основі C_{60} як нанодобавки та тетраліну й технічного парафіну як базової речовини характеризуються високою довготривалою стабільністю та простотою отримання, що вигідно відрізняє їх від переважної більшості нанофлюїдів та робить перспективними для практичного застосування.

2. Розроблено технологію отримання нанофлюїдів технічний парафін/ C_{60} із досягненням рівноважного насичення при температурі 60-65 °С. Визначено концентрацію насичення 0,000746 м.ч.

3. Сформовано комплекс експериментальних методів дослідження впливу управляючих параметрів на теплофізичні й оптичні властивості нанофлюїдів на основі фулерену C_{60} та процеси переносу з ними, що охоплює:

- фотонну кореляційну спектроскопію для визначення розмірів наночастинок;
- UV–Vis спектрофотометрію (200–1200 нм) для аналізу оптичних властивостей і стабільності;
- рефрактометрію для визначення температури плавлення/кристалізації;
- калориметрію для визначення ентальпії фазових переходів і теплоємності;
- нестаціонарний метод гарячої нитки для вимірювання теплопровідності;
- рентгенівську дифрактометрію для встановлення особливостей кристалічної структури парафіну з вмістом C_{60} ;
- експериментальну установку для дослідження процесів переносу імпульсу та теплоти при течії нанофлюїду в каналі.

РОЗДІЛ 3 ОПТИЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОФЛЮЇДІВ НА ОСНОВІ ФЕЛЕРЕНУ C_{60}

3.1 Вплив концентрації C_{60} та температури на оптичні та теплофізичні властивості нанofлюїду тетралін/ C_{60}

3.1.1 Визначення спектрального показника поглинання нанofлюїду тетралін/фулерен C_{60}

Через тиждень після підготовки зразків було виміряне спектральну залежність показника поглинання чистого тетраліну та нанofлюїдів тетралін/ C_{60} . Було використано UV-vis спектрофотометри Ulab 102 (діапазоні довжин хвиль від 400 до 1000 нм) та Cary 5000 фірми Agilent Technologies (діапазоні довжин хвиль від 200 до 1200 нм) та стандартна оптична комірка з оптичним шляхом 1 см з кварцу. Вимірювання проводили при $20 \pm 2,5$ °C.

На рис. 3.1 показані спектри поглинання в діапазоні довжин хвиль від 200 до 1200 нм чистого тетраліну та нанofлюїду тетралін/ C_{60} при різних масових частках C_{60} (при побудові залежностей була віднята спектральна залежність показника поглинання комірки з чистим тетраліном). Видно, що поглинання чистого тетраліну майже у всьому діапазоні довжин хвиль близьке до нуля. У той же час нанofлюїд тетралін/ C_{60} демонструють високі значення поглинання в діапазоні довжин хвиль приблизно до 650 нм. Ця властивість є дуже привабливою для PV/T систем зі спектральним розділенням потоку сонячної енергії, що надходить до колектору: одна частина спектру поглинається фотоелектричними елементами для перетворення в електроенергію, друга – теплоносієм для переносу теплоти споживачу. При цьому нанofлюїдом на основі C_{60} може поглинатися «ліва» частина сонячного спектру (відповідно до рис. 3.1), яка не використовується або використовується неефективно фотоелементами [50].

Тривалі вимірювання показника поглинання, проведені одночасно у двох лабораторіях, підтвердили відмінну стабільність до агломерації та осадження C_{60}

у тетраліні.

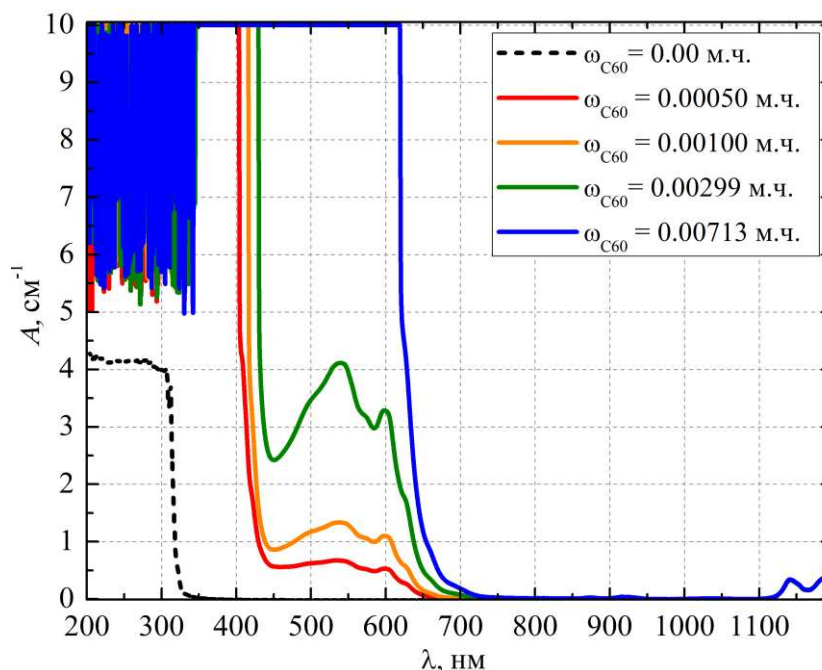


Рисунок 3.1. Спектральна залежність показника поглинання світла A фулереном C_{60} в тетраліні при різних його масових частках

Додатково було проведено визначення гідродинамічного розміру наночастинок C_{60} у тетраліні методом фотонної кореляційної спектроскопії. У сильно розбавлених нанофлюїдах тетралін/ C_{60} визначено характерний розмір наночастинок порядку 1 нм, що відповідає розміру окремих молекул C_{60} . Для розбавлених нанофлюїдів тетралін/ C_{60} з масовою часткою до 0,001 встановлено тенденцію до збільшення гідродинамічного розміру наночастинок зі зростанням концентрації. Це може свідчити про збільшення приєднаного об'єму рідини навколо наночастинок, які беруть участь у броунівському русі, зі зростанням масової частки C_{60} . При збільшенні масової частки C_{60} у нанофлюїді понад 0,001 гідродинамічний розмір не визначався через сильне поглинання випромінювання на використаній довжині хвилі 532 нм, супутнє ослаблення та перекриття сигналу розсіювання, а також множинне розсіювання, що робить автокореляційну функцію некоректною для обробки.

3.1.2 Визначення густини та в'язкості нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60}

Експериментальна установка для дослідження процесу переносу теплоти при вимушеній течії рідини всередині труби, описана у розділі 2, дозволила одночасно здійснити вимірювання густини та в'язкості нанофлюїдів тетралін/ C_{60} , який використовувався як робоча рідина. Густина була виміряна за допомогою витратоміра Коріоліса з невизначеністю вимірюваної густини $\pm 5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. В'язкість було визначено застосуванням підходу капілярної віскозиметрії. При застосуванні цього підходу, для капілярів та трубок круглого поперечного перетину для визначення в'язкості застосовується рівняння Гагена-Пуазейля при ламінарній течії рідини [117].

$$\mu = C \frac{\Delta P}{Q}, \quad (3.1)$$

де $C = \frac{\pi D^2}{128L}$ - стала величина, яка визначається геометричними параметрами капіляру (трубки), Q – об'ємна витрата робочої рідини, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; D та L – внутрішній діаметр труби та її довжина, м.

Дотичне напруження (напруження зрушення) та швидкість зрушення визначаються за наступними рівняннями [117]:

$$\tau_R = \frac{D}{4R} \Delta P, \quad (3.2)$$

$$\gamma_R = \frac{32}{\pi D^3} Q. \quad (3.3)$$

Зазвичай в капілярній віскозиметрії об'ємна витрата Q або втрати тиску на певній довжині капіляра ΔP підтримуються постійними. У наведеному дослідженні обидва параметри були змінними та вимірювалися. Вищезгадані рівняння (3.1)–(3.3) використовували лише тоді, коли режим течії був ламінарним та не відбувалося підведення теплоти.

Вплив концентрації C_{60} на густину тетраліну в діапазоні температур від 23 до 47 °C представлено на рис. 3.2. Результати, отримані для чистого тетраліну,

чітко збігаються з результатами, опублікованими у роботі [42]. Залежність густини від температури є лінійною для нанофлюїдів і чистого тетраліну. Відповідні кореляції наведені на рис. 3.2. Значення густини зростають з масовою часткою C_{60} , але істотно не змінюється. Максимальний вплив C_{60} на густину не перевищує 0,7%.

Динамічна в'язкість нанофлюїдів тетралін/ C_{60} вимірювалася в інтервалі температур від 24 до 45 °С. Отримані результати наведені на рис. 3.3. Дані з в'язкості для чистого тетраліну задовільно відповідають літературним даним, наданим у [42]. В'язкість зростає із збільшенням масової частки C_{60} на величину до 0,25 мПа·с (15%) і до 0,4 мПа·с (35%) при 25 і 45 °С, відповідно. Для можливості розрахунку динамічної в'язкості як функції температури та масової частки C_{60} експериментальні данні було апроксимовані рівняннями, наведеними на рис. 3.3.

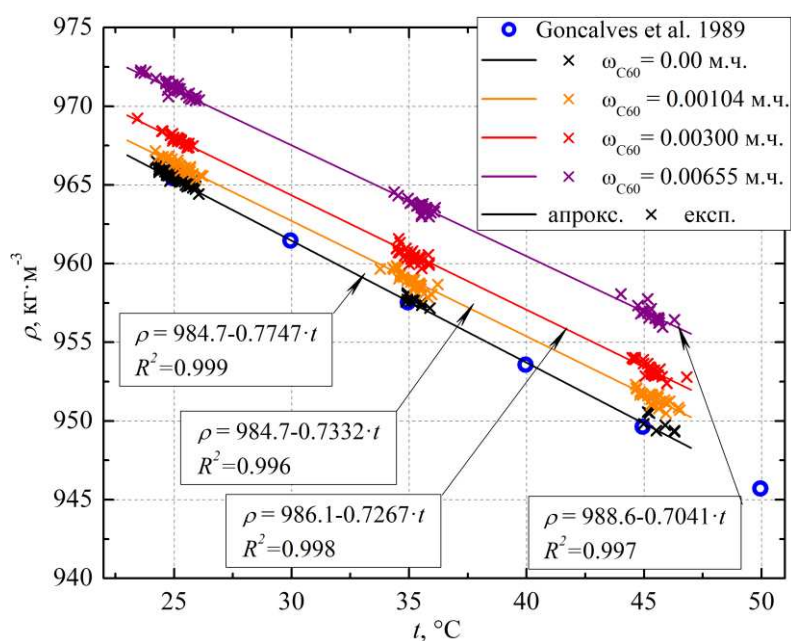


Рисунок 3.2. Температурна залежність густини нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60} та чистого тетраліну (експериментальні та апроксимовані данні) та довідникові данні для чистого тетраліну [42]

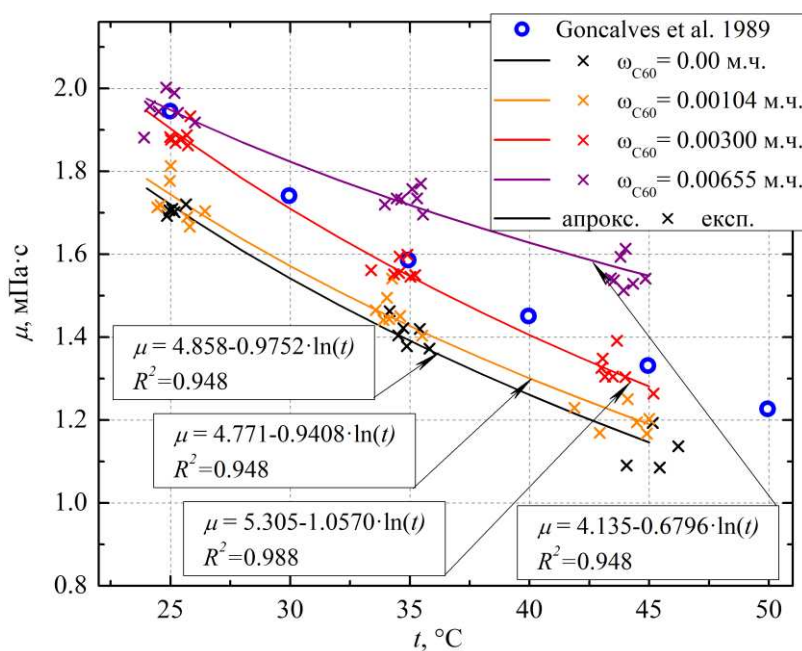


Рисунок 3.3. Температурна залежність динамічної в'язкості нанофлюїдів тетралін / фулерен C_{60} та чистого тетраліну (експериментальні та апроксимовані данні) та довідникові данні для чистого тетраліну [42]

3.1.3 Визначення питомої ізобарної теплоємності нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60}

Вимірювання питомої теплоємності тетраліна і нанофлюїду тетралін/ C_{60} проводили методом монотонного нагрівання з використанням адіабатного калориметра, розташованого в лабораторії технічної теплофізики Одеського національного технологічного університету [76]. Основними частинами експериментальної установки є контейнер (об'єм 72 см³), мідні адіабатичні екрани та вакуумна камера, що підтримується при абсолютному тиску $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па.

Експериментальні дані щодо питомої теплоємності тетраліну і нанофлюїдів тетралін/ C_{60} були отримані в інтервалі температур від 36 до 57 °C та були апроксимовані рівняннями:

$$c_p = A + B \cdot T^3, \quad (3.4)$$

$$A = 1284.496 + 1,3033410^{-5} \cdot w$$

$$B = -4702,04 + 1,0519810^{-4} \cdot w,$$

де c_p – питома теплоємність нанофлюїду тетралін/ C_{60} , Дж кг⁻¹ К⁻¹; T - температура, К; w - масова частка фулерену C_{60} у тетраліні.

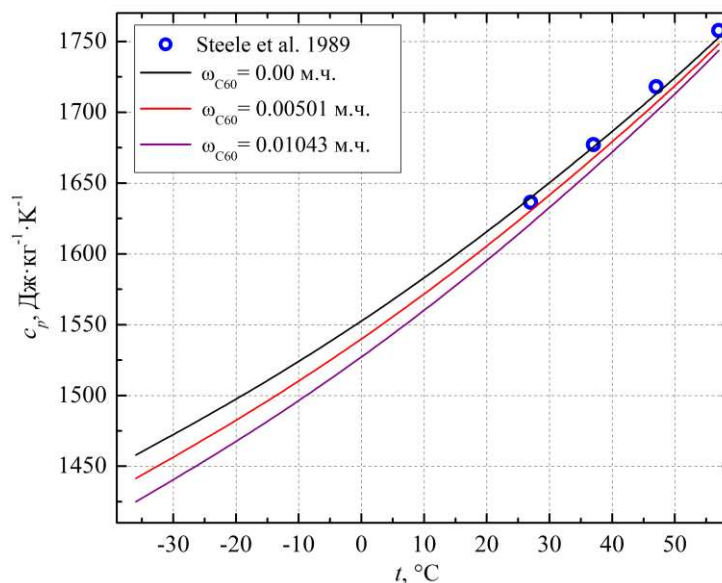


Рисунок 3.4. Температурна залежність питомої ізобарної теплоємності нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60} довідникові данні для чистого тетраліну [121]

Отримані результати для чистого тетраліну добре узгоджуються з довідковими даними [121]. Добавки C_{60} до тетраліну знижують питому теплоємність. Тим не менш, максимальне зниження c_p можна оцінити в 2,1% при найнижчій температурі, тоді як при найвищій температурі вплив C_{60} на теплоємність менше 0,5%. Зниження теплоємності нанофлюїду при додаванні наночастинок є очікуваним ефектом, однак вплив на теплоємність не пропорційний концентрації (вважається, що для теплоємності нанофлюїдів правило адитивності добре працює). Отриманий ефект можна пояснити тим, що наночастинок C_{60} впливають на теплоємність не тільки своєю наявністю у рідині, а й зміною внутрішньої структури рідини.

3.1.4 Визначення теплопровідності нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60}

Вимірювання теплопровідності було виконане для зразків чистого тетраліну та нанофлюїдів тетралін / фулерен C_{60} з масовими частками 0,0050; 0,0010; 0,00299 та 0,00713 в інтервалі температур 22-57 °C. Вимірювання проводилося у

рамках міжнародної співпраці на базі лабораторії Centre for Cooperative Research on Alternative Energies - CIC energiGUNE (Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Alava Technology Park, Vitoria-Gasteiz, Spain) методом нагрітої ниті. Детальний опис експериментальної установки та методики експерименту наведено в [76], де виконавець цієї дисертаційної роботи є співавтором. Результати вимірювання наведено на рисунку 3.5.

Як видно з рисунку 3.5, всі експериментальні точки розташовані в межах 1% від абсолютного значення теплопровідності. Залежності теплопровідності від концентрації фулерену в тетраліні не виявлено. Експеримент показав низький (у межах невизначеності експерименту) вплив добавок C_{60} на теплопровідність тетраліну.

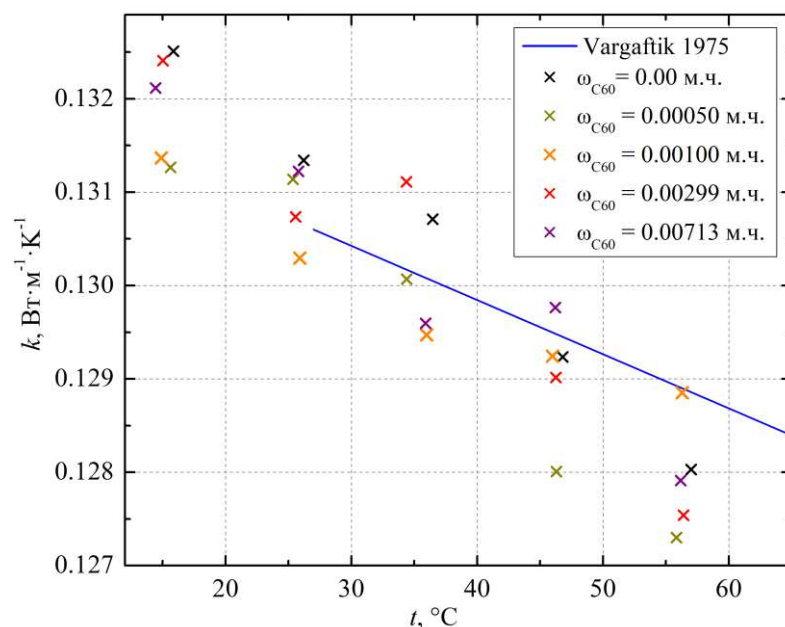


Рисунок 3.5. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності λ чистого тетраліну, нанофлюїдів тетралін / фулерен C_{60} та довідникові данні для чистого тетраліну

3.1.5 Аналіз впливу температури та концентрації C_{60} на оптичні та теплофізичні властивості нанофлюїду тетралін / фулерен C_{60}

На основі результатів підрозділів 3.1.1–3.1.4 встановлено, що у системі тетралін / фулерен C_{60} концентрація наночастинок є визначальним фактором зміни

оптичних властивостей, тоді як вплив на теплофізичні параметри в дослідженому інтервалі концентрацій (до 0,01043 м.ч.) є несуттєвим.

Збільшення концентрації C_{60} до 0,00713 м.ч. супроводжується систематичним зростанням спектрального поглинання нанофлюїдом. Це означає, що навіть невеликий вмісту фулерену C_{60} забезпечує суттєве посилення оптичної густини середовища без необхідності введення великої кількості наночастинок. Практично це підтверджує високу ефективність C_{60} як молекулярного абсорбера сонячного світла певного інтервалу довжини хвиль у органічних теплоносіях. Уже при масовій частці C_{60} порядку 0,001 нанофлюїд набуває помітно вищої здатності до поглинання випромінювання порівняно з чистим тетраліном.

Температура в дослідженому діапазоні не викликає різкої деградації оптичних характеристик, що свідчить про достатню термічну стабільність системи. Отже, основне керування оптичним відгуком досягається саме зміною концентрації C_{60} , а не температури. Це важливо для практичних установок, де температура робочої рідини змінюється в процесі експлуатації.

Результати вимірювання теплопровідності в інтервалі 22–57 °C показали відсутність вираженої залежності від концентрації C_{60} . Усі експериментальні точки для чистого тетраліну та нанофлюїдів з масовою часткою до 0,00713 розташовані в межах 1,0 % від абсолютного значення коефіцієнта теплопровідності. Таким чином, навіть максимальна досліджена концентрація C_{60} не забезпечила статистично значущого зростання λ . Це означає, що механізм теплопровідного переносу в системі визначається переважно властивостями базової рідини.

Дослідження питомої ізобарної теплоємності також показало слабкий вплив фулерену C_{60} . Для масовій частці 0,00501 та 0,01043 істотного зниження теплоємності не зафіксовано, що є важливим результатом, оскільки збереження високої теплоємності базової рідини є критичним для теплоакumuляційних і теплообмінних процесів.

Узагальнення результатів показує, що система тетралін/ C_{60} характеризується наступним поєднанням властивостей:

- суттєве зростання оптичного поглинання вже при масових частках 0,001;

- незначне збільшення в'язкості тетраліну при додаванні 0,00655 м.ч. C_{60} - до 0,25 мПа·с (15%) при 25 °С й до 0,4 мПа·с (35%) при 45 °С при дуже незначному збільшенні густини (до 1,0 %);

- відсутність помітного впливу на теплопровідність у межах похибки експерименту;

- збереження теплоємності при масових частках до 0,01043;

- стабільність властивостей у температурному діапазоні 22–57 °С.

Таким чином, фулерен C_{60} у тетраліні доцільно розглядати не як добавку для інтенсифікації теплопровідності, а як високоефективний засіб керування оптичними властивостями рідини при практично незмінних теплофізичних параметрах. Це робить систему перспективною для колекторів прямого поглинання сонячної енергії, фототермічних перетворювачів та інших енергетичних застосувань, де потрібне об'ємне поглинання випромінювання без погіршення гідро- та теплофізичних характеристик теплоносія.

3.2 Вплив концентрації C_{60} та температури на оптичні та теплофізичні властивості нанофлюїду технічний парафін/ C_{60}

3.2.1 Оптичні властивості нанофлюїду технічний парафін/ C_{60}

Температурна залежність показника заломлення для нанофлюїду ТП/ C_{60} , отримана під час охолодження зразка, наведена на рис. 3.6.

Рисунок 3.6 ілюструє динаміку фазового переходу ТП та нанофлюїдів ТП/ C_{60} , яка була проаналізована за виміряним показником заломлення під час цього фазового переходу. Рисунок доцільно аналізувати з права наліво (відповідно знижень температури під час проведення експерименту). Рисунок 5 показує, що фазовий перехід у ТП відбувається не як «різкий стрибок» (ідеальний перехід першого роду), а як розмитий (diffuse) процес, який включає кілька стадій:

- рідка фаза (високі температури),
- проміжна (склоподібна / метастабільна) фаза,

– тверда кристалічна фаза (низькі температури).

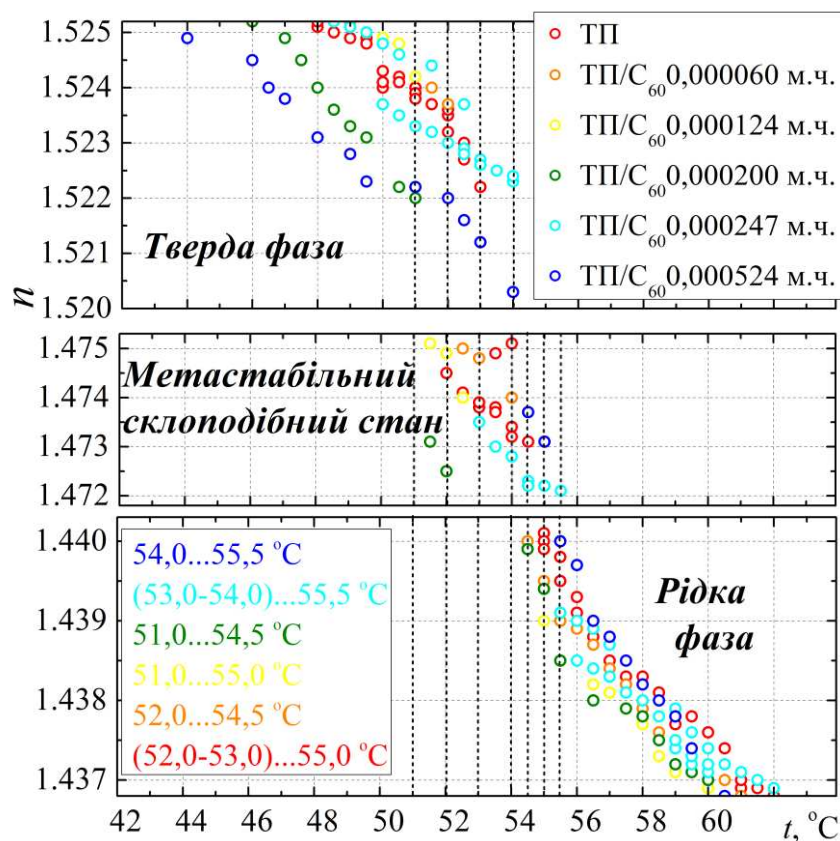


Рисунок 3.6. Температурна залежність показника заломлення нанوافлюїду технічний парафін/ C_{60} , отримана під час охолодження зразка [53, 141]

Формування склоподібного стану за умов низької швидкості утворення центрів кристалізації та значного зростання в'язкості добре відомий ефект [49].

Вплив C_{60} на показник заломлення рідкої фази можна пояснити, базуючись на класичному співвідношенні Лоренса-Лоренса, яке встановлює зв'язок між макроскопічною оптичною характеристикою середовища та його мікроскопічними параметрами:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha,$$

де n – показник заломлення, N – концентрація структурних одиниць в одиниці об'єму, α – середня поляризованість однієї структурної одиниці.

Показник заломлення конденсованого середовища визначається не лише хімічною природою окремих молекул, а й їх концентрацією, електронною поляризованістю, щільністю пакування та характером міжмолекулярної взаємодії.

Згідно з співвідношенням Лоренса-Лоренса, величина показника заломлення визначається не лише електронною поляризовністю молекул, але й числом поляризовних центрів в одиниці об'єму. Тому при введенні домішок фулерену C_{60} у рідкий парафін можливі два конкуруючі ефекти: з одного боку, зростання середньої поляризованості системи внаслідок високої поляризованості молекул C_{60} , а з іншого – зменшення ефективної концентрації центрів поляризації через порушення щільного пакування молекул парафіну, збільшення вільного об'єму та структурну перебудову рідкої фази. Експериментально встановлене зменшення показника заломлення з концентрацією C_{60} свідчить про те, що в дослідженій системі домінує саме другий механізм. Отже, фулерен C_{60} у парафіні виступає як структурний модифікатор, який знижує оптичну щільність рідкої фази, незважаючи на власну високу поляризованість.

Молекули фулерену C_{60} характеризуються значною електронною поляризованістю, що зумовлено наявністю делокалізованої π -електронної системи та відносно великими розмірами молекули. Водночас у нанофлюїдах з малою концентрацією C_{60} їх внесок у макроскопічні оптичні властивості може поступатися впливу структурних змін середовища.

При зниженні температури починається кристалізація нанофлюїду, але через високу в'язкість і повільну нуклеацію частина речовини переходить у метастабільний склоподібний стан, а не одразу кристалізується. Ця фаза має інші властивості, що відображає величина показника заломлення – рисунок 3.6.

Склоподібний стан характеризується відсутністю далекого порядку, властивого кристалам, але при цьому молекулярна рухливість різко обмежена. З фізичної точки зору, формування склоподібної фази в парафіні пов'язане з двома основними факторами:

- недостатньою швидкістю зародження центрів кристалізації;
- різким зростанням в'язкості при охолодженні.

Показник заломлення є чутливим індикатором такого стану, оскільки він визначається як електронною поляризовністю, так і щільністю та характером локального пакування молекул.

Склоподібна фаза парафіну має показник заломлення, відмінний як від рідкої, так і від кристалічної фаз з наступних причин:

- густина та ступінь пакування в ній нижчі, ніж у кристалі;
- відсутній регулярний просторовий порядок;
- зберігається структура, характерна для рідини.

Введення малих домішок фулерену C_{60} суттєво впливає на формування та стабільність цієї фази. Молекули C_{60} можуть виступати як структурні модифікатори, що змінюють кінетику фазового переходу та локальну організацію середовища. Це проявляється в декількох ефектах.

По-перше, C_{60} може знижувати швидкість кристалізації, порушуючи процес формування впорядкованої кристалічної решітки. Сферична форма молекул фулерену та їх розмір призводять до того, що вони діють як перешкоди для регулярного пакування вуглеводневих ланцюгів.

По-друге, присутність C_{60} може змінювати локальну щільність і створювати області з підвищеним вільним об'ємом. Такі області характеризуються зниженою ефективною концентрацією поляризованих центрів, що, згідно з рівнянням Лоренца–Лоренца, призводить до зменшення показника заломлення.

По-третє, C_{60} може стабілізувати неоднорідну структуру склоподібної фази, в якій співіснують ділянки з різним ступенем впорядкування. У цьому випадку вимірюваний показник заломлення є ефективною величиною, що відображає середні властивості системи.

При подальшому охолодженні зразків вони переходять у кристалічну фазу. Аналіз впливу C_{60} на показник заломлення кристалічної фази ускладнений тим, що в області завершення кристалізації (рис. 3.6) спостерігається різка зміна нахилу температурної залежності $n=f(t)$, а також вплив на величину показника заломлення внесків різних фаз. Зокрема, у вузькому температурному інтервалі співіснують залишкова склоподібна та зароджувана кристалічна фази, що призводить до формування ефективного показника заломлення.

На рисунку 3.6 можна виділити температура початку кристалізації та температуру завершення кристалізації. Різниця між ними (до 2 °C) – це є ширина фазо-

вого переходу.

Таким чином, на основі аналізу отриманої залежності показника заломлення для ТП та нанofлюїдів ТП/ C_{60} від температури (в області фазового переходу рідина-тверда фаза) та від концентрації C_{60} можна зробити загальний висновок, що додавання фулерену C_{60} змінює внутрішню структуру парафіну, впливає на утворення центрів кристалізації та змінює ширину температурного гістерезису фазового переходу.

Отримані дані щодо концентраційної залежності температур початку та завершення фазового переходу наведені на рис. 3.7. Статична невизначеність (невизначеність типу А, стандартне відхилення середнього), отримана на основі багатократного повторення вимірювань (від 4 до 7 разів) та також наведена на рисунку.

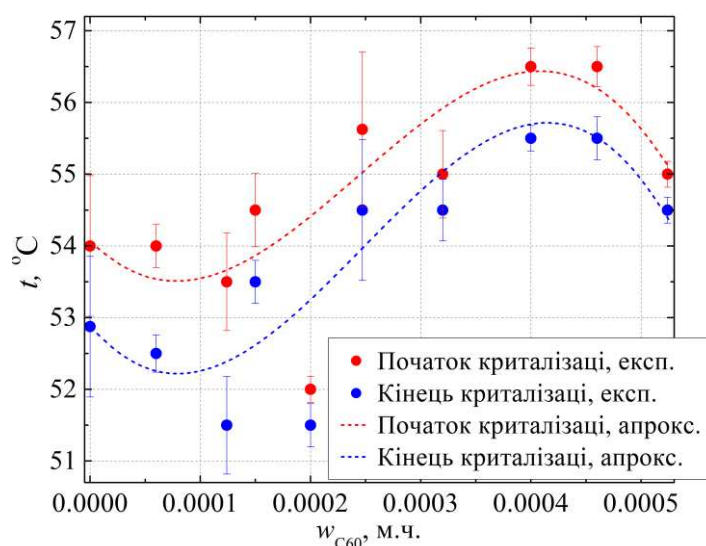


Рисунок 3.7. Концентраційні залежності температур початку та завершення фазового переходу у нанofлюїдах ТП/ C_{60} під час охолодження, отримана на основі вимірюного показника заломлення [53, 141]

Аналіз даних, наведених на рис. 3.7, показує, що присутність C_{60} у технічному парафіні впливає на величину температури початку та закінчення фазового. Багаторазове повторення експериментів свідчить, що температура початку та кінця кристалізації за однакових концентрацій фулерену C_{60} у ТП може відрізнятися на 1 °C й інколи більше (статистична невизначеність наведена на рис. 3.7).

Цей ефект є випадковим і характерним для систем, у яких спостерігається метастабільний стан (наявність переохолодженої рідкої фази перед початком кристалізації у процесі охолодження).

Аналіз характеру залежностей, наведених на рис. 6, показує, що вплив наночастинок C_{60} на температури початку та завершення кристалізації є немонотонним. У низькому концентраційному діапазоні (приблизно до 10^{-4} г·г $^{-1}$ C_{60}) спостерігається зниження температур фазового переходу порівняно з чистим парафіном, що може бути пов'язано з порушенням локального впорядкування молекул та зниженням ефективності утворення стабільних центрів кристалізації.

За подальшого зростання концентрації C_{60} (приблизно з 10^{-4} г·г $^{-1}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ г·г $^{-1}$) температури як початку, так і завершення кристалізації зростають і досягають максимуму. Це свідчить про зміну ролі присутності C_{60} у ТП. Ймовірно, молекули C_{60} починають виступати як гетерогенні центри зародження твердої фази, зменшуючи ступінь переохолодження, необхідний для ініціації кристалізації. У цьому випадку енергетичний бар'єр утворення критичного зародка зменшується, що зумовлює зсув температур кристалізації у бік вищих значень.

Подальше збільшення концентрації C_{60} супроводжується зниженням температур фазового переходу, що може бути пов'язано з агрегацією C_{60} , утворенням кристалів C_{60} і погіршенням їх дисперсності. Утворення агрегатів зменшує ефективну поверхню гетерогенного зародження та одночасно посилює структурні неоднорідності в рідкій фазі, що ускладнює впорядковане формування кристалічної структури.

Важливо відзначити, що різниця між температурами початку та завершення кристалізації (ширина інтервалу фазового переходу) також змінюється з концентрацією C_{60} , що вказує на зміну кінетики росту кристалів. Це може бути пов'язано як із інтенсифікацією теплопереносу в об'ємі зразка, так і з впливом C_{60} на рухливість молекул парафіну в приповерхневих шарах біля наночастинок C_{60} . Однак, це питання потребує додаткового вивчення, в силу відносно великої невизначеності отриманих експериментальних даних відносно отриманого ефекту.

3.2.2 Калоричні властивості нанofлюїду технічний парафін/ C_{60}

На основі отриманих під час проведення калориметричного експерименту залежностей зміни температури з часом при підведенні та відведенні теплоти від зразків нанofлюїду ТП/ C_{60} різної концентрації за методикою, описаною у розділі 2, були отримані температурні залежності ефективної теплоємності – рис. 3.8.

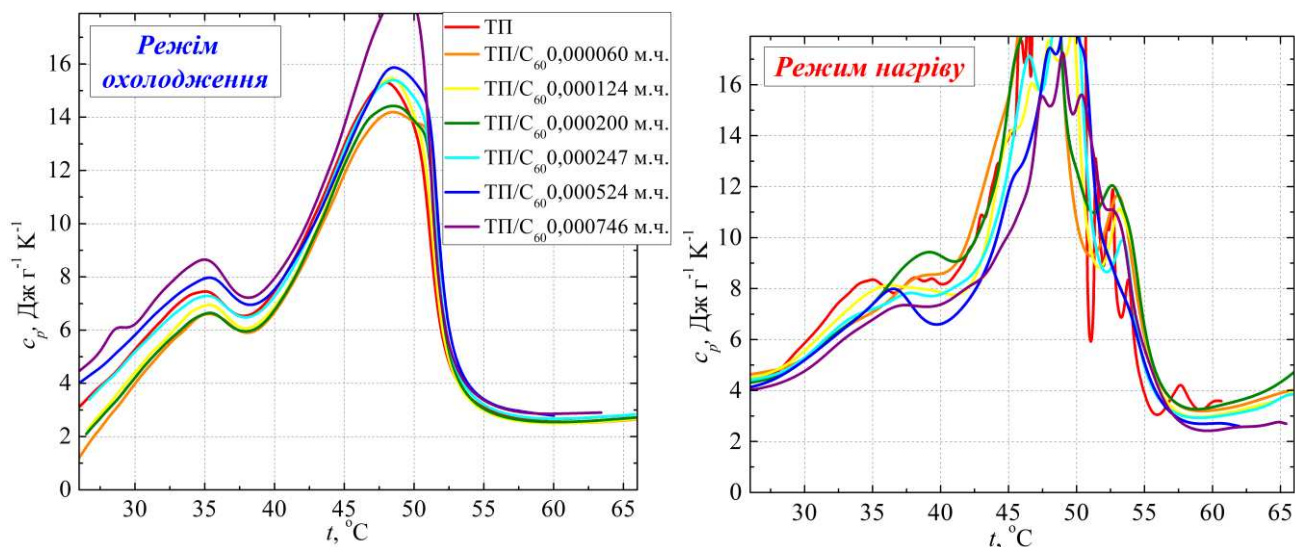


Рисунок 3.8. Температурні залежності ефективної теплоємності нанofлюїду технічний парафін/ C_{60} під час охолодження та нагрівання

Температурні залежності ефективної теплоємності нанofлюїдів ТП/ C_{60} характеризуються складним немонотонним багатопіковим профілем у широкому температурному інтервалі приблизно від 30 до 52 °C - рис. 3.8. Подібний характер залежностей є типовим для багатокомпонентних парафінових систем і принципово відрізняється від поведінки індивідуальних n-алканів, для яких фазовий перехід реалізується у вузькому температурному інтервалі та супроводжується одним вираженим максимумом теплоємності [128]. У випадку технічних парафінів така залежність є результатом суперпозиції внесків від окремих компонентів суміші, що мають різні температури фазових переходів.

Спостережувана форма кривих $c_p=f(T)$ свідчить про реалізацію дифузного фазового переходу першого роду, який відбувається в широкому температурно-

му інтервалі [46, 74]. Це обумовлено багатокomпонентною природою парафіну, що є сумішшю n-алканів із різною довжиною вуглеводневого ланцюга.

У нижній частині досліджуваного температурного діапазону (приблизно 30–40 °C) спостерігаються локальні максимуми теплоємності, які не пов'язані безпосередньо з плавленням. Ці невеликі піки ($\sim 5\text{--}8 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) відповідають фазовому переходу другого роду (solid–solid переход), який характеризується зміною у внутрішній структурі технічного парафіну. Це перехід між різними кристалічними модифікаціями (для парафінів це може бути перехід з орторомбічної у гексагональну структуру) або утворенню так званих ротаторних фаз (rotator phases). Відомо, що при нагріванні або охолодженні n-алкани проходять через низку проміжних структур між повністю впорядкованою кристалічною та ізотропною рідкою фазами [119]. У розглянутому температурному інтервалі спостерігаються solid–solid перехід, пов'язаний з утворенням так званої пластичної (ротаторної) кристалічної фази, у якій зберігається позиційний порядок молекул, але виникає їх орієнтаційна рухливість (обертання навколо довгої осі). Це супроводжується додатковими тепловими ефектами, що проявляються у вигляді локальних максимумів на залежності теплоємності [23, 119].

Основний максимум теплоємності у діапазоні приблизно 40–52 °C відповідає процесу плавлення технічного парафіну. Його значна ширина та асиметричність свідчать про накладання процесів плавлення різних компонентів суміші. У цій області відбувається основна зміна ентальпії системи. Як показано у роботі, присвяченій моделюванню теплоємності технічних парафіну [00], експериментально виміряна залежність $c_p=f(T)$ у таких матеріалах може бути інтерпретована як сума внесків від великої кількості мікродоменів або кристалічних областей, кожна з яких характеризується власною температурою фазового переходу.

При температурах вище приблизно 52–55 °C спостерігається різке зниження теплоємності до значень, характерних для рідкої фази (порядку $2\text{--}3 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), що узгоджується з відомими даними для рідких алканів [131]. Згідно з [131], для ТП з інтервалом температур плавлення 48–68 °C значення теплоємності становить $2,604 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ у температурному діапазоні 35–40 °C. Для ТП з температу-

рою плавлення 53 °C теплоємність дорівнює 2,384 Дж·г⁻¹·К⁻¹ [131]. Це відповідає завершенню процесу плавлення та переходу системи у однорідний рідкий стан.

Введення домішок фулерену C₆₀ призводить до суттєвих змін форми температурних залежностей ефективної теплоємності. Зі збільшенням концентрації C₆₀ спостерігається зменшення амплітуди максимумів та їх розширення. Така поведінка може свідчити про зниження ступеня кристалічної впорядкованості та зміну механізму фазових перетворень. Подібні ефекти характерні для систем, у яких сторонні наночастинки впливають на процеси зародження та росту кристалічної фази, а також на структуру міжмолекулярних взаємодій.

Фізично це означає, що присутність C₆₀ у технічному парафіні порушують регулярне пакування молекул алканів і сприяють формуванню більш широкого спектра метастабільних станів. Відомо, що навіть у чистих алканах фазові переходи можуть включати утворення проміжних ротаторних фаз і супроводжуються складною кінетикою [119]. У багатокомпонентних системах і за наявності наночастини ці ефекти посилюються, що проявляється у “розмитті” температурних залежностей теплоємності та розширенні області фазового переходу.

Таблиця 3.1 Залежність температури фазового переходу для нанофлюїдів технічний парафін/ C₆₀ від концентрації наночастинок C₆₀

Концентрація C ₆₀ , % мас.	$t_{ф.н.}$, °C (охолодження)	$t_{ф.н.}$, °C (нагрів)
0,0	51.49	48.16
0,0060	50.59	49.01
0,0124	50.80	49.41
0,0200	50.00	49.19
0,0247	50.48	49.19
0,0524	50.74	48.60
0,0746	50.00	48.97

Таким чином, отримані залежності $c_p=f(T)$ підтверджують, що фазові переходи у нанофлюїда на основі технічного парафіну та наночастинок C₆₀ мають дифузний характер і визначаються поєднанням двох факторів: багатокомпонентного складу парафіну та структурних ефектів, індукованих присутністю фулере-

ну C_{60} . Вплив C_{60} проявляється у зміні форми температурних залежностей теплоємності, що свідчить про модифікацію мікроструктури як твердої, так і рідкої фаз та зміну механізмів фазових перетворень.

Попередні дослідження впливу наночастинок на теплоємність чистих речовин [143, 145] показують, що їх присутність переважно призводить до зменшення ізобарної теплоємності базових рідин. Така тенденція очкувалась й для нанофлюїдів ТП/ C_{60} . Теплоємність фулерену C_{60} у кристалічному стані змінюється в межах $0,6599\text{--}0,8578 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ у температурному діапазоні $17\text{--}77 \text{ }^\circ\text{C}$ [30, 86]. Це значення у 3–4 рази менше за теплоємність ТП у рідкій фазі, яка для парафінів з температурою плавлення в інтервалі $48\text{--}68 \text{ }^\circ\text{C}$ становить $2,981 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при температурах $60\text{--}63 \text{ }^\circ\text{C}$ [131]. Отримані в проведеному дослідженні значення теплоємності рідкої фази ТП лежать у межах $2,44\text{--}2,54 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при температурах $58\text{--}62 \text{ }^\circ\text{C}$.

Однак, за результатами проведеного експерименту отримане певне збільшення теплоємності рідкої фази нанофлюїду ТП/ C_{60} . Цей ефект може бути пов'язане з руйнуванням кластерів рідкої фази ТП у присутності C_{60} , однак він потребує додаткового вивчення.

Експериментальні дані щодо ефективної теплоємності (рис. 3.8) було використано для розрахунку значень ентальпії ТП та нанофлюїдів ТП/ C_{60} . За опорний стан прийнято значення $h=350 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ та температура точки екстремуму на залежності $c_p=f(T)$. Температурні залежності ентальпії для технічного парафіну та нанофлюїду ТП/ C_{60} наведено на рис. 3.9.

Як випливає з даних, наведених на рис. 3.9, значення ентальпії досліджуваних зразків, які були отримані в режимах нагрівання та охолодження, суттєво відрізняються. Для твердої фази зразків ТП/ C_{60} збільшення концентрації фулерену C_{60} сприяє зниженню ентальпії, яка була отримана в режимі охолодження зразків, та навпаки сприяють підвищенню ентальпії, яка була отримана в режимі нагріву зразків. Зафіксовані ефекти впливу C_{60} на ентальпію нанофлюїду у твердій фазі, можна пояснити впливом C_{60} на структурні перетворення в ТП під час переходу кристалічної структури в аморфну при нагріві та навпаки при охоло-

дженні. Вплив домішок C_{60} на ентальпію рідкої фази ТП є незначним.

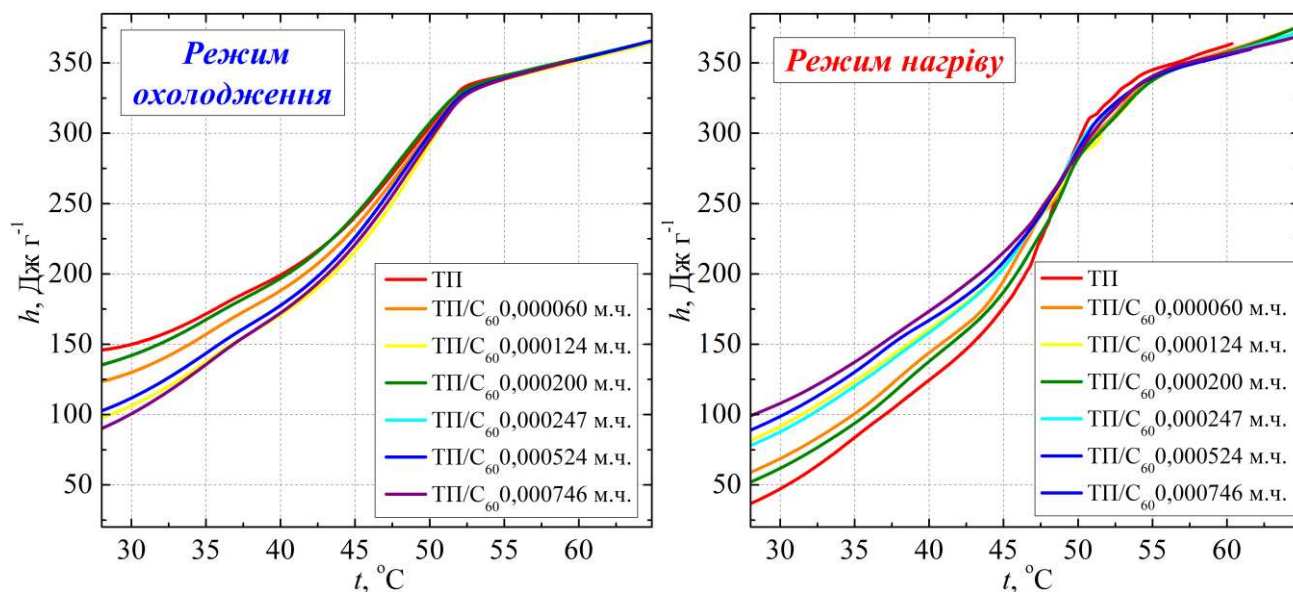


Рисунок 3.9. Температурні залежності питомої ентальпії нанофлюїду технічний парафін/ C_{60} під час охолодження та нагрівання

На основі отриманої залежності $h=f(t)$ були оцінені значення різниці ентальпій фазового переходу досліджуваних нанофлюїдів у двох температурних інтервалах - рис. 3.10. Отримане значення різниці ентальпії плавлення в інтервалі температур 45-55 °C для чистого ТП $\Delta h = 161,1 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 3.10), добре узгоджується зі значенням різниці ентальпій $\Delta h = 176 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ для технічного парафіну з температурою плавлення $t_{\text{ф.п}} = 55 \text{ °C}$ у інтервалі температур 41-55 °C, наведеними у роботі [1].

Отримані результати (рис. 3.10) відображають сумарну питому кількість теплоти, яку матеріал акумулює або віддає в межах зазначених діапазонів температур, тобто включають як складову, що йде на збільшення температури зразка, так і приховану теплоту плавлення/кристалізації.

Збільшення температурного інтервалу від 45-55 °C до 40-60 °C закономірно приводить до зростання Δh для всіх зразків, оскільки ширший діапазон температур охоплює більшу частину процесів, що відбуваються перед та після плавлення/кристалізації зразків, що проявляється як більш повна реалізація фазового переходу.

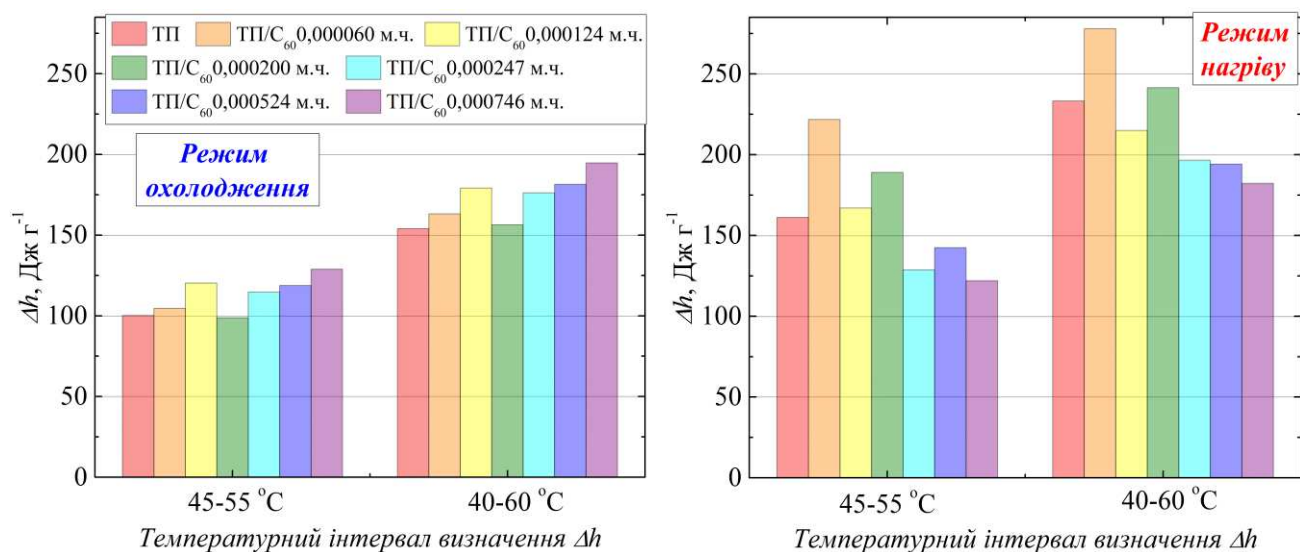


Рисунок 3.10. Різниця питомої ентальпії технічного парафіну з різним вмістом С₆₀, отримана у режимі нагріву та охолодження для двох інтервалів температур в околиці температури фазового переходу рідина-тверде тіло

У режимі нагрівання значення Δh загалом вищі, ніж у режимі охолодження. Така асиметрія пояснюється гістерезисом фазового переходу «тверде тіло – рідина», внаслідок чого ентальпійні характеристики при нагріванні та охолодженні не збігаються. Цей гістерезис є характерним для парафінів: плавлення відбувається поступово в ширшому температурному інтервалі, тоді як кристалізація часто зміщується до нижчих температур і супроводжується переохолодженням. Унаслідок цього під час охолодження частина прихованої теплоти в межах вибраного інтервалу може реалізовуватись не повністю. Різниця між теплотою плавлення та кристалізації для парафінів або чистих алканів зафіксована багатьма авторами [77, 111, 148].

Цей ефект пояснюється тим, що у циклі нагрівання/охолодження зразки ТП/С₆₀ не досягають однакового початкового стану. Різна швидкість внутрішніх процесів під час нагрівання та охолодження зумовлює відмінність між теплотою плавлення та кристалізації як чистого технічного парафіну, так й парафіну з додаванням С₆₀.

Концентрація С₆₀ впливає на величину гістерезису процесу плавлення та

кристалізації, тобто на різницю між ентальпіями фазового переходу під час нагрівання та охолодження. Для певних концентрацій C_{60} спостерігається зменшення розбіжності між значеннями питомих ентальпій при нагріванні та охолодженні, що може свідчити про сприяння початку процесу утворення твердої фази при охолодженні (творення зародків кристалів). Частинки C_{60} у цьому випадку можуть виконувати роль гетерогенних центрів кристалізації, знижуючи ступінь переохолодження та наближаючи температуру кристалізації до температури плавлення. У результаті гістерезис процесу плавлення/кристалізація звужується, а теплота фазового переходу у більш повній мірі виділяється під час охолодження у розглянутому інтервалі температур.

Водночас за інших концентрацій можливе збільшення гістерезису. Це може бути пов'язано з агрегацією частинок C_{60} , неоднорідним їх розподілом у парафіновій матриці або обмеженням рухливості молекулярних ланцюгів парафіну поблизу поверхні наночастинок. Такі фактори ускладнюють упорядкування структури при кристалізації, зміщують початок кристалізації до нижчих температур і розширюють гістерезис процесу плавлення/кристалізація.

Введення добавки C_{60} помітно впливає на Δh , однак залежність має немонотонний характер. За малих концентрацій можливе зростання ентальпійного ефекту, що може бути пов'язано з модифікацією структури кристалічної фази, покращенням теплопереносу всередині матеріалу та більш повним протіканням фазового переходу. Водночас за підвищених концентрацій спостерігається зниження Δh для окремих зразків, що можна пояснити порушенням його кристалічної структури.

Присутність фулерену C_{60} у ТП сприяє зменшенню ентальпії фазових переходів під час нагрівання зразка в температурному діапазоні 40-60 °C на 7,8 % при масовій частці C_{60} 0,000124 та на 21,8 % при масовій частці 0,000746 порівняно з різницею ентальпій фазових переходів чистого ТП.

Натомість під час охолодження зразків ТП/ C_{60} присутність фулерену C_{60} сприяє швидшому формуванню кристалічної структури, що призводить до збільшення різниці ентальпій фазових переходів порівняно з чистим ТП. Зростання

цієї різниці становить 16,3 % та 26,4 % при вмісті C_{60} у ТП відповідно 0,000124 м.ч. та 0,000746 м.ч.

3.2.3 Рентгенівська дифрактометрія та структурний аналіз нанofлюїду технічний парафін/ C_{60} у твердому стані

Рентгенівські дифрактограми досліджуваних зразків чистого ТП та ТП з різним вмістом C_{60} наведено на рис. 3.11.

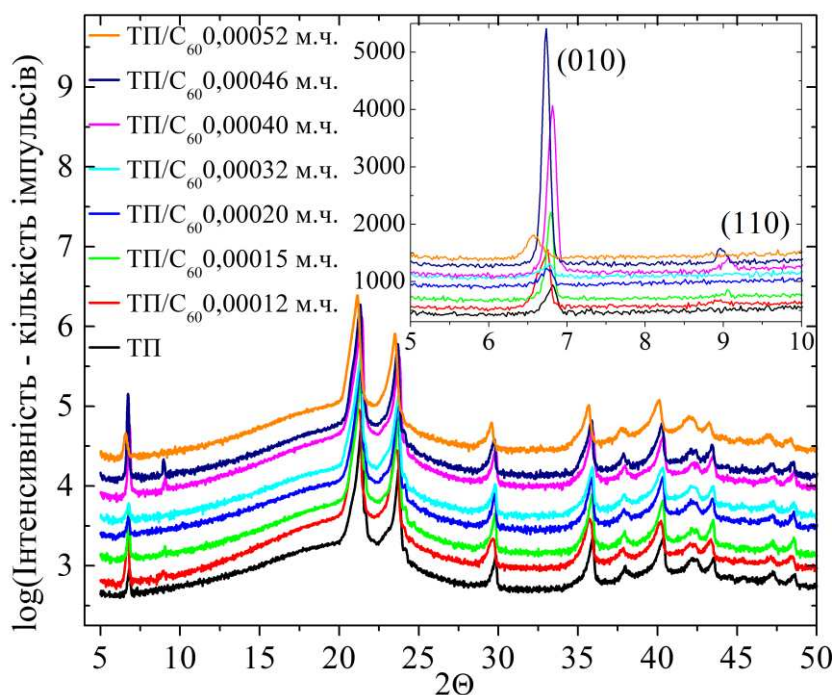


Рисунок. 3.11. Дифрактограма зразків технічного парафіну з різним вмістом фулерену C_{60} у логарифмічному масштабі; на вставці — два низькокутові піки (010) та (110), наведені в лінійному масштабі

Результати узагальнення структурних параметрів для досліджуваних зразків нанofлюїду технічний парафін/фулерен C_{60} у твердому стані наведені в табл. 3.2. Вони базуються на Розв'язку 2 (який описаний у розділі 2) в рамках якого безпосередньо співставленні зі структурами, описаними у роботах [94] або [25].

Таблиця 3.2. Результати узагальнення структурних параметрів для досліджуваних зразків нанофлюїду технічний парафін/фулерен C₆₀ у твердому стані

w_{C60} , м.ч.	Параметри ґратки, Å			I 010	I 110	I 130
	a	b	c			
0,0000	14,974 ± 0,003	12,9447 ± 0,0004	2,4972 ± 0,0003	92 ± 21	17 ± 19	18271 ± 144
0,000124	15,016 ± 0,002	13,0061 ± 0,0005	2,5030 ± 0,0005	197 ± 20	30 ± 16	23484 ± 194
0,000150	14,984 ± 0,001	12,9709 ± 0,0005	2,4996 ± 0,0004	194 ± 21	22 ± 18	21176 ± 154
0,000200	14,983 ± 0,001	12,9789 ± 0,0005	2,5013 ± 0,0004	60 ± 21	9 ± 19	18946 ± 150
0,000320	14,976 ± 0,001	12,9624 ± 0,0004	2,4998 ± 0,0005	51 ± 19	5 ± 18	15849 ± 139
0,000400	14,952 ± 0,002	12,9335 ± 0,0005	2,4959 ± 0,0005	459 ± 24	43 ± 19	26284 ± 173
0,000460	15,004 ± 0,002	12,9948 ± 0,0007	2,5004 ± 0,0006	525 ± 23	40 ± 18	17931 ± 144
0,000524	15,121 ± 0,002	13,1203 ± 0,0007	2,5150 ± 0,0006	103 ± 20	14 ± 17	16240 ± 143

Було встановлено (вставка на рис. 3.11.), що два низькокутові піки (010) (6,8°) та (110) (9,0°) змінювали свою інтенсивність при переході між зразками з масовою часткою від 0,000320 до 0,000524. Тому їх інтенсивності було проінтегровано з дифрактограм у кутових інтервалах 2Θ (6,4°–7,3°) та (8,6°–9,4°) відповідно. Відсутність абсолютної шкали вимірювання було компенсовано нормуванням на інтегральну інтенсивність найінтенсивнішого піка (130) у кутовому інтервалі (20,0°–22,0°). Для зразка з масовою часткою 0,000524, який характеризувався найбільшими параметрами ґратки, інтегрування виконували в інтервалах, зміщених на $-0,2^\circ$. У всіх випадках перед інтегруванням віднімався лінійний фон. Значення необроблених інтенсивностей наведено в табл. 3.2, тоді як нормовані значення подано на рис. 3.11.

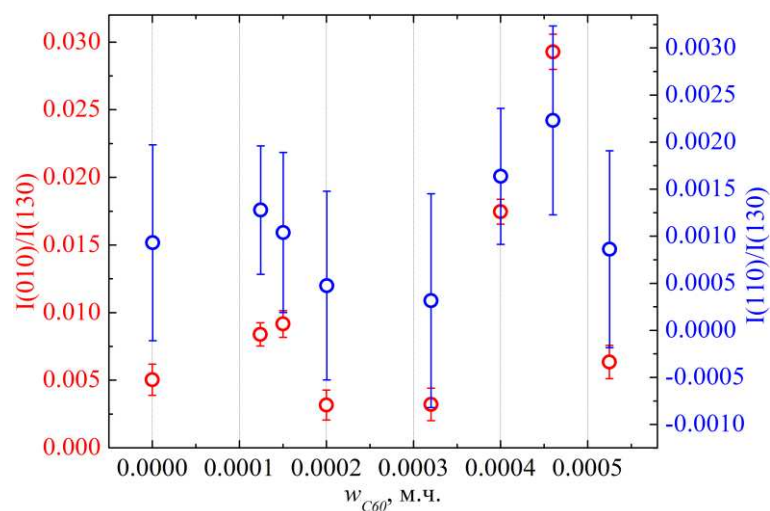


Рисунок 3.12. Інтенсивності дифракційних піків (010) та (110), нормовані на інтенсивність дифракційного піка (130), отримані при дослідженні зразків технічного парафіну з різним вмістом фулерену C_{60}

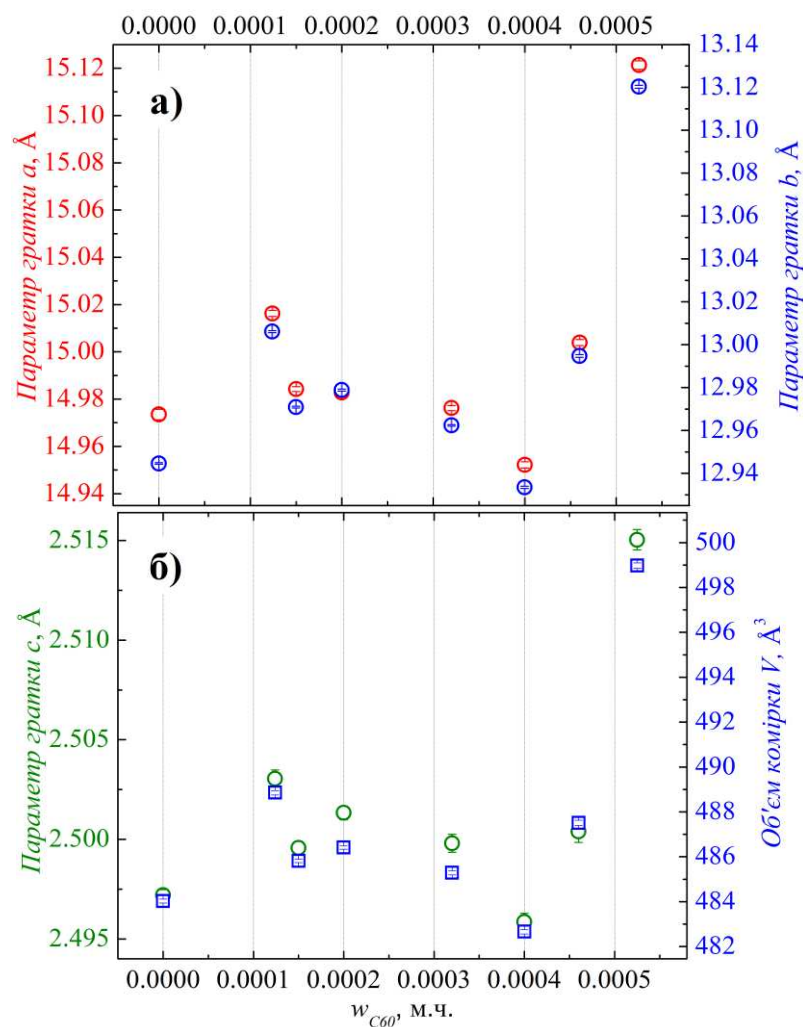


Рисунок 3.13. Параметри елементарної комірки зразків технічного парафіну з різним вмістом фулерену C_{60} (орторомбічне наближення): параметри ґратки a та b (а), параметр ґратки c і об'єм комірки V

Із результатів, наведених у табл. 3.2 та на рис. 3.11 - 3.13, очевидно, що технічний парафін без присутності у ньому C_{60} істотно відрізняється від інших зразків, маючи мінімальний об'єм елементарної комірки. Це свідчить про те, що навіть малі концентрації фулерену C_{60} , які містять досліджувані зразки ТП/ C_{60} , помітно впливають на структуру технічного парафіну. Після введення фулерену C_{60} до ТП спостерігається різке розширення елементарної комірки, що вказує на послаблення щільного пакування молекул парафіну. Це також супроводжується незначним зростанням інтенсивності двох слабких дифракційних піків (010) та (110).

Так, при масовій частці C_{60} від 0,000320 до 0,000524 відбувається перебудова молекулярного пакування, а слабкі дифракційні піки пригнічуються до нульового рівня. При масовій частці 0,000400–0,000460, найімовірніше, відбувається зміна характеру локального впорядкування алканових ланцюгів, оскільки об'єм елементарної комірки збільшується, водночас спостерігається різкий сплеск і подальше зниження інтенсивності слабких піків. Нарешті, при масовій частці C_{60} 0,000524 елементарна комірка має найбільший об'єм, і спостерігається різке зменшення інтенсивності дифракційного піку (010) та повне пригнічення дифракційного піку (110).

Побудувавши залежність різниці ентальпій плавлення та кристалізації від об'єму елементарної комірки для зразків ТП/ C_{60} (рис. 3.14), можна чітко побачити наявність вираженої кореляції між цими параметрами. Це свідчить про те, що зі збільшенням об'єму елементарної комірки ТП внаслідок додавання C_{60} для плавлення потрібно менше теплової енергії, тоді як для кристалізації - більше. Найважливіше, що при певному значенні об'єму елементарної комірки гістерезис у циклі плавлення–тверднення зникає (рис. 3.14).

Слід зазначити, що така тенденція не визначається простою додатною залежністю різниці ентальпій від концентрації та додатною залежністю об'єму комірки від концентрації. Зокрема, масова частка C_{60} 0,000200 є такою, що «випадає» з загальних залежностей зміни різниці ентальпій (рис. 3.10) та об'єму комірки

(рис. 3.13.б) від концентрації C_{60} , однак добре узгоджується із залежністю різниці ентальпій від об'єму комірки (рис. 3.14). Такий взаємозв'язок пояснює спостережувані зміни ентальпій, зумовлені введенням фулерену C_{60} , на структурному рівні та надає важливе підґрунтя для подальшої оптимізації таких систем для застосувань у практиці.

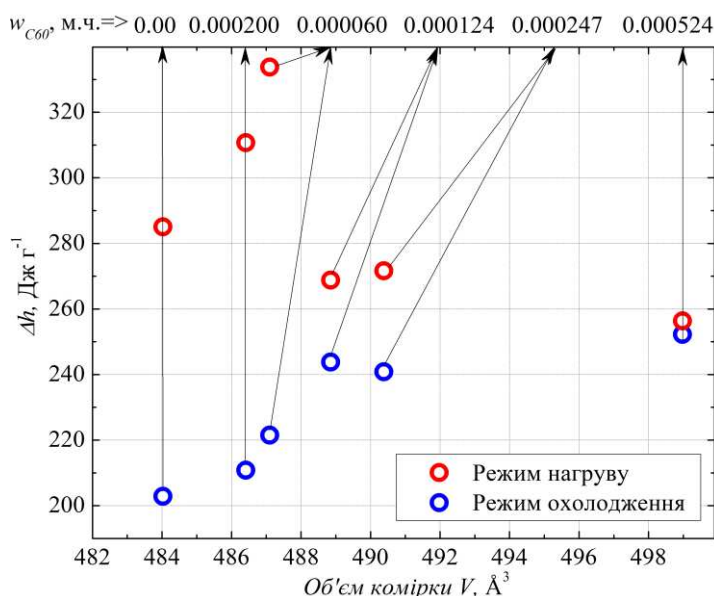


Рисунок 3.13. Залежність різниці ентальпій плавлення та кристалізації, визначених у температурному діапазоні 30-60 °С, від об'єму елементарної комірки для зразків ТП із різною концентрацією C_{60}

На основі результатів, наведених у підрозділах 3.2.1–3.2.3, встановлено, що температура та концентрація фулерену C_{60} є визначальними параметрами керування властивостями системи технічний парафін/ C_{60} . Їх вплив проявляється як на макроскопічному рівні (оптичний відгук, ентальпія фазового переходу, температурний інтервал кристалізації та плавлення), так і на мікроструктурному рівні (зміна параметрів елементарної комірки та характеру впорядкування вуглеводневих ланцюгів).

Особливістю нанофлюїдів на основі вуглеводнів та фулерену C_{60} є аномальні оптичні, термодинамічні та теплофізичні властивості [144, 146, 147, 151]. У літературі повідомляється про складну температурну залежність розчинності фулеренів та нелінійний характер зміни окремих властивостей навіть при малих

концентраціях C_{60} . Як показано у підрозділах 3.2.1–3.2.3, введення малих добавок фулерену призводить до зміни показника заломлення, ентальпії плавлення і кристалізації, а також параметрів кристалічної ґратки технічного парафіну. Для пояснення цих ефектів запропоновано декілька гіпотез, пов'язаних зі структурними перетвореннями у рідкій фазі та формуванням оболонок навколо молекул C_{60} . Зокрема, у роботах [Ginzburg 2013, Ginzburg 2005] висловлено припущення про виникнення навколо молекул фулерену областей вільного об'єму («нульової густини»), які не можуть бути заповнені молекулами розчинника через їх менші розміри.

У роботах [146, 147, 151] була запропонована нова термодинамічна гіпотеза, відповідно до якої малі концентрації C_{60} у вуглеводнях спричиняють аномальні зміни густини та флуктуацій об'єму, а також змінюють енергію активації в'язкісної течії. Унаслідок впливу C_{60} на міжмолекулярні взаємодії та структуру речовин у рідкій фазі такі властивості, як тиск насиченої пари, густина та в'язкість, істотно змінюються порівняно з відповідними властивостями базових рідин.

Отримані результати для системи ТП/ C_{60} підтверджують вплив C_{60} на калоричні властивості високомолекулярних вуглеводнів через їх вплив на внутрішню структуру речовини.

Так, кристалізація технічного парафіну відбувається не миттєво, а в розширеному температурному інтервалі через наявність метастабільних станів. Це підтверджено характером температурної залежності показника заломлення, яка свідчить про багатостадійність фазового переходу. Додавання C_{60} змінює характер цієї залежності, що свідчить про вплив наночастинок на механізми зародження та росту кристалічної фази. Отже, фулерен C_{60} може виступати структурно-активною домішкою, яка модифікує кінетику фазового переходу.

Концентрація C_{60} істотно впливає на теплофізичні характеристики системи. Навіть малі добавки фулерену змінюють ентальпії плавлення та кристалізації, причому залежність має немонотонний характер. Це вказує, що визначальним фактором є не лише кількість C_{60} , а й зміна надмолекулярної структури парафіну

під її впливом. Для окремих концентрацій C_{60} спостерігається зменшення гістерезису процесів плавлення і кристалізації (за величиною теплоти фазового переходу). Це є практично важливим при використанні таких систем як матеріалів для акумулювання теплоти.

Структурний аналіз підтверджує, що введення C_{60} супроводжується розширенням елементарної комірки технічного парафіну, тобто послабленням щільності пакування молекул. Для чистого технічного парафіну зафіксовано мінімальний об'єм елементарної комірки, визначеної методом рентгенівської дифрактометрії, тоді як після введення фулерену він різко збільшується. Цей об'єм характеризує щільність пакування молекул, тобто внутрішню структуру технічного парафіну у твердому стані. Зі зростанням концентрації відбувається перебудова локального впорядкування, при цьому для масової частки 0,000524 зафіксовано найбільший об'єм елементарної комірки. Таким чином, фулерен C_{60} не є інертною добавкою, а активно впливає на внутрішню кристалічну структуру парафіну.

Встановлений взаємозв'язок між різницею ентальпій плавлення і кристалізації та об'ємом елементарної комірки свідчить, що зміни калоричних властивостей мають структурну природу. Зі збільшенням об'єму елементарної комірки плавлення потребує менших енерговитрат, тоді як кристалізація супроводжується більшим тепловиділенням. Таким чином, гістерезис процесу плавлення та кристалізації за величиною різниці ентальпій цих процесів, зменшується зі збільшенням концентрації C_{60} .

Загалом встановлено, що пошук раціональної концентрації C_{60} дає змогу цілеспрямовано керувати такими калоричними властивостями, як теплота фазового переходу технічного парафіну, ступінь гістерезису процесів плавлення/кристалізації та структурний стан твердої фази. Це відкриває перспективи використання системи ТП / C_{60} як функціонального матеріалу для теплового акумулювання енергії та терморегулювання.

3.3. Висновки за розділом 3

Для нанофлюїду тетралін / C₆₀ отримане наступне

1. Експериментально встановлено, що спектр поглинання нанофлюїду тетралін/ C₆₀ є придатним як для прямого поглинання сонячного випромінювання, так і особливо для систем PV/T зі спектральним розділенням енергії сонячного випромінювання, завдяки різкому зрізу спектра безпосередньо перед ідеальним оптичним вікном фотоелементів (близько 650 нм);

2. Показано, що у розбавлених нанофлюїдах на основі тетраліну фулерен C₆₀ перебуває у вигляді окремих молекул з характерним гідродинамічним розміром порядку 1 нм з тенденцією к його збільшенню при збільшенні масової частки C₆₀. При масових частках C₆₀ більше 0,001 оптичні методи не дозволяють визначити гідродинамічний радіус наночастинок C₆₀ через сильне поглинання та множинне розсіювання.

3. Показано, що додавання C₆₀ у кількості 0,00655 м. ч. призводить до зростання динамічної в'язкості тетраліну: на 15% при 25 °C та до 35% при 45 °C. Температурна залежність в'язкості зберігає характер, притаманний базовій рідині. При цьому теплопровідність, густина та питома теплоємність тетраліну при додаванні C₆₀ залишаються практично незмінними (у межах експериментальної невизначеності). Зроблено висновок, що збільшення гідродинамічного розміру наночастинок у нанофлюїді з ростом їх масової частки призводить до збільшення в'язкості нанофлюїду при незначному впливі на інші досліджені теплофізичні властивості;

4. Узагальнено, що для системи тетралін/ C₆₀ масова частка визначає оптичні властивості, тоді як теплофізичні параметри (λ , ρ , c_p) змінюються незначно, що дозволяє розглядати C₆₀ як ефективний молекулярний абсорбер випромінювання видимої частини спектру без погіршення теплотехнічних характеристик теплоносія.

Для нанофлюїду технічний парафін / C₆₀ отримане наступне

1. Встановлено, що додавання C₆₀ призводить до зменшення показника за-

ломлення рідкої фази парафіну, що свідчить про домінування ефекту розупорядкування структури та збільшення вільного об'єму над ефектом зростання поляризованості.

2. Встановлено немонотонний вплив масової частки C_{60} на температури фазового переходу: при масовій частці C_{60} менше 0,0001 – зниження температур кристалізації та плавлення; у діапазоні м.ч. приблизно 0,0001 – 0,0004 їх зростання; при подальшому збільшенні м.ч. – повторне зниження.

3. Показано, що введення C_{60} до ТП призводить до зменшення амплітуди максимумів теплоємності та розширення температурного інтервалу фазового переходу, що свідчить про зниження ступеня кристалічної впорядкованості.

4. Показано, що додавання фулерену C_{60} по-різному впливають на різницю ентальпій плавлення та кристалізації ТП. У режимі охолодження C_{60} сприяє збільшенню різниці ентальпії фазового переходу в температурному діапазоні 40-60 °С з 154,0 Дж·г⁻¹ (чистий ТП) до 194,7 Дж·г⁻¹ (ТП з вмістом 0,000746 г·г⁻¹ C_{60}), тобто на 26,4 %. Натомість у режимі нагрівання C_{60} сприяє зменшенню різниці ентальпії фазових переходів у тому ж температурному діапазоні з 233,2 Дж·г⁻¹ (чистий ТП) до 182,3 Дж·г⁻¹ (ТП з вмістом C_{60} у кількості 0,000746 м.ч.), тобто на 21,8 %.

5. Встановлено, що масова частка C_{60} впливає на гістерезис фазового переходу, який оцінюється за різницею ентальпій плавлення та кристалізації: при низьких концентраціях C_{60} гістерезис зменшується, що пов'язано з їх роллю центрів кристалізації, тоді як при вищих концентраціях він зростає внаслідок агрегації наночастинок C_{60} .

6. На основі структурного аналізу методом рентгенівської дифрактометрії встановлено, що навіть малі концентрації C_{60} (від 0,000124 м.ч.) викликають розширення елементарної комірки технічного парафіну, що свідчить про послаблення щільного пакування молекул. Показано, що максимальний об'єм елементарної комірки спостерігається при масовій частці 0,000524.

7. Вперше встановлено кореляцію між об'ємом елементарної комірки (мінімального структурного елемента кристалічної решітки, що періодично повторю-

ється у просторі) та різницею ентальпій фазового переходу. Зі збільшенням об'єму елементарної комірки за рахунок додавання C_{60} різниця ентальпії плавлення зменшується, тоді як різниця ентальпії кристалізації зростає до рівня, коли вони практично зрівнюються, і гістерезис процесу «нагрівання–охолодження» майже зникає.

РОЗДІЛ 4 ПРОЦЕСИ ПЕРЕНОСУ ІМПУЛЬСУ ТА ТЕПЛОТИ ПРИ ТЕЧІЇ НАНОФЛЮЇДУ ТЕТРАЛІН/ФУЛЕРЕН C₆₀

Експериментальні данні були отримані при течії зразків нанофлюїду тетралін/ фулерен C₆₀ при наступних масових частках фулерену w : 0,00104; 0,00300 й 0,00655 м.ч. Температура нанофлюїду на вході в робочу ділянку t_{in} підтримувалася приблизно рівною 25; 35 й 45 °C.

Проведені дослідження відрізняються широким інтервалом параметрів експериментального дослідження (концентрації фулерену C₆₀, температури рідини на вході в робочу ділянку, широкий інтервал гідродинамічних режимів течії).

4.1 Гідродинамічні параметри течії нанофлюїду тетралін/ фулерен C₆₀ у каналі

Втрати тиску є важливим параметром при аналізі течії рідин, оскільки вони безпосередньо впливають на необхідну потужність насоса для перекачування цих рідин.

На установці, описаній в розділі 2 та роботах [75, 99], були отримані експериментальні данні з втрат тиску при течії чистого тетраліну та тетраліну з вмістом C₆₀. Результати експериментального дослідження втрат тиску у робочій ділянці установки при течії досліджуваних рідин з різною концентрацією C₆₀ в залежності від числа Рейнольдса та від водяного еквіваленту (добуток витрати на теплоємність рідини) при трьох різних температурах рідини наведено на рис. 4.1.

Залежності коефіцієнту втрат тиску f при течії досліджуваних рідин була розрахована за рівнянням (4.1). Додатково був виконаний розрахунок коефіцієнтів втрат тиску на тертя по довжині за рівняннями Пуазейля (4.2) для ламінарного режиму течії та Блазиуса (4.3) для турбулентного режиму течії [122]:

Коефіцієнт гідравлічних втрат на тертя по довжині f

$$f = \frac{2 \cdot D_{\text{вн}} \cdot \Delta P}{\rho \cdot v^2 \cdot L}, \quad (4.1)$$

де ΔP - виміряні втрати тиску на ділянці довжиною L , м, Па;

$$f = 64/Re, \quad (4.2)$$

$$f = 0,316/\sqrt[4]{Re}. \quad (4.3)$$

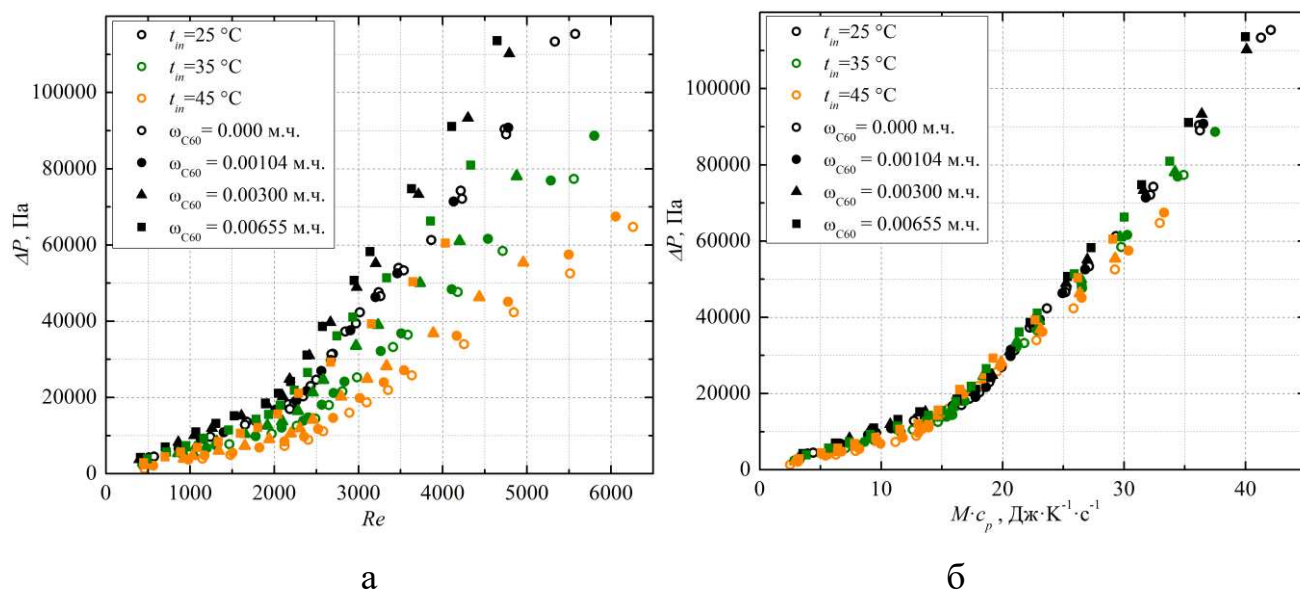


Рисунок 4.1. Залежність втрат тиску Δp при течії нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60} у каналі круглого поперечного перерізу від числа Рейнольдса (а) або водяного еквіваленту (б), а також від масової частки фулерену C_{60} та при різних температурах нанофлюїду

Залежність визначених з експериментальних даних значень коефіцієнту втрат тиску по довжині f від числа Рейнольдса та розраховані за рівняннями (4.1) та (4.2) значення f наведені на рис. 4.2. Як видно з рисунків, спостерігається достатньо добре збігання експериментальних та розрахункових значень.

Втрати тиску збільшуються зі збільшенням концентрації фулерену C_{60} (при рівних числах Рейнольдса Re) як при ламінарному, так й при турбулентній течії рідини – рис. 4.1. Збільшення втрат тиску зі збільшенням концентрації фулерену C_{60} пояснюються збільшенням в'язкості нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60} приблизно пропорційно концентрації фулерену C_{60} (що розглядалося у розділі 3). В тій же час залежність коефіцієнту втрат тиску по довжині f від числа Re для досліджуваних нанофлюїдів при усіх концентраціях фулерену C_{60} є такою же, як для

чистого тетраліну – рис. 4.2. Тобто для розглянутого нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60} розрахунок втрат тиску можна виконувати з використанням залежностей для однофазної рідини та теплофізичних властивостей нанофлюїду.

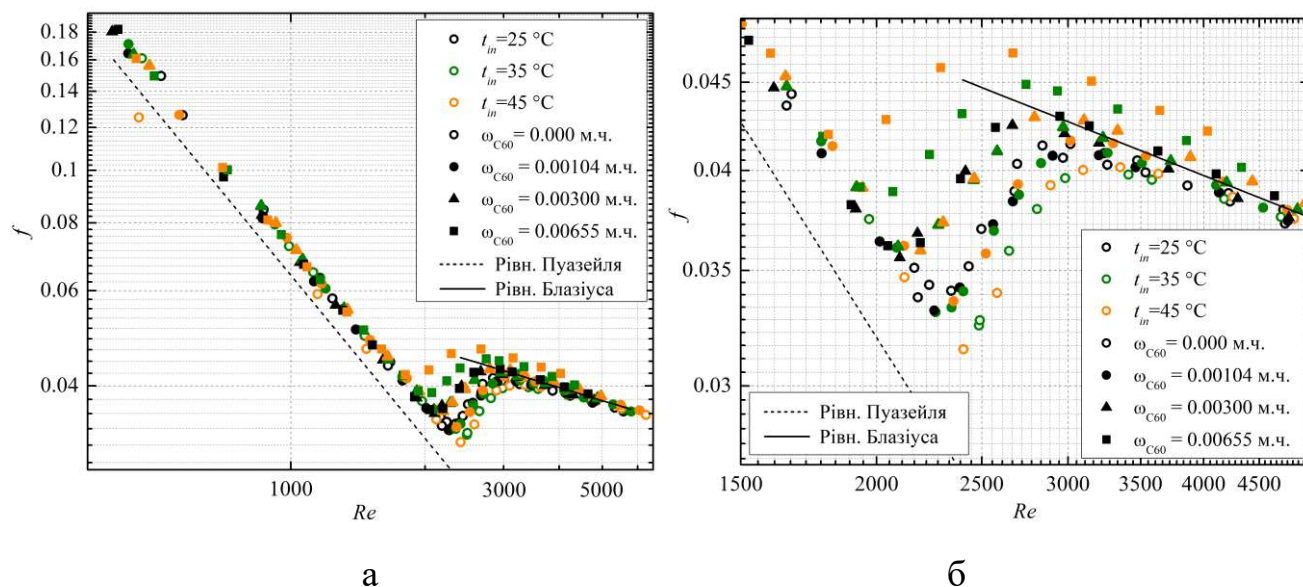


Рисунок 4.2 – Залежність коефіцієнту втрат тиску на тертя f при течії чистого тетраліну та нанофлюїдів тетралін/фулерен C_{60} у каналі круглого поперечного перерізу при різних масових частках фулерену C_{60}

Результати щодо коефіцієнта тертя (рис. 4.2) показують більш ранній перехід до турбулентного режиму, тобто критичне число Re зменшується для нанофлюїду тетралін/ C_{60} ($2300 < Re$). Цей факт узгоджується з результатами кількох досліджень для нанофлюїдів із наночастинками Al_2O_3 в ізопропанолі [99] та воді [112], а також для вуглецевих нанотрубок у воді [91]. Таким чином, зроблено висновки, що нанофлюїди тетралін / C_{60} з гідродинамічної точки зору поведуться подібно до нанофлюїдів. З рис. 4.2 видно, що ламінарний режим течії припиняє існування при тім менших числах Рейнольдса, чим вище концентрація фулерену у рідині.

Добре відомо, що додавання дрібних частинок може змінювати дрібномасштабні структури турбулентності [43, 52, 80]. Пригнічення або посилення турбулентності залежить від розміру частинок і величини характерного масштабу турбулентності - мікрмасштабу Колмогорова. Мікрмасштаб Колмогорова, пов'язаний з вязкістю рідинни, та є характерним лінійним розміром найменших

енергоємних вихорів турбулентності. Мікромасштаб Колмогорова визначає найменшу структуру турбулентного потоку, на рівні якої кінетична енергія дисипується внаслідок в'язкості:

$$\eta \approx (\nu^3/\varepsilon)^{0.25}, \quad (4.4)$$

де ε - середня швидкість дисипації кінетичної енергії турбулентності, віднесена до одиниці маси, а ν - кінематична в'язкість рідини.

У дослідженні [43] критичним параметром виявилось відношення діаметра частинки до характерного масштабу турбулентності d_p/η . На основі узагальнення експериментальних даних встановлено, що значення $d_p/\eta \approx 0,1$ може бути критерієм оцінки того, чи призведе введення твердої фази до зростання або зниження відносної інтенсивності турбулентних пульсацій рідкої фази за умови домінування міжфазної взаємодії частинка-рідина. Згідно з [43], інтенсивність турбулентності зростає за $d_p/l > 0,1$ і зменшується за $d_p/l < 0,1$.

Хетсроні [52] встановив, що наявність частинок із малим числом Рейнольдса частинки Re_p (визначеним за відносною швидкістю та характерним розміром частинки) призводить до пригнічення турбулентності у рідині. Частинки з великим числом Рейнольдса частинки Re_p , що перевищує приблизно 400, навпаки, сприяють інтенсифікації турбулентності – найімовірніше внаслідок зриву вихорів (vortex shedding). Згідно з [52], взаємодія між частинками та рідиною визначається їхнім розміром d_p , відносною швидкістю $u_r = u_f - u_p$ (де u_r , u_f , u_p – відносна швидкість та швидкість рідини та частинки, відповідно), а також різницею густин частинки ρ_p і рідини ρ_f , і найкраще узагальнюється через число Рейнольдса частинки.

$$Re_p = \frac{d_p u_r (\rho_p - \rho_f)}{\mu_f}, \quad (4.5)$$

Однак через малий розмір наночастинок та їх броунівський рух величину відносної швидкості u_r коректно визначити, очевидно, неможливо.

Припускаючи, що наведені вище критерії є справедливими для поведінки наночастинок у рідинах, їх наявність повинна призводити до зменшення турбу-

лентних пульсацій. Це твердження суперечить результатам, отриманим у [29, 91, 99, 100, 112, 140] та урамках даного дисертаційного дослідження відповідно до власній роботі [76]. Обидва описані вище підходи не можуть пояснити інтенсифікацію турбулентності, зумовлену наявністю наночастинок у потоці. Очевидно, вони є справедливими для частинок, розмір яких перевищує наномасштаб і які не перебувають у стані броунівського руху.

В роботі [125] було отримано число імпульсу частинки Pa_{Re} з рівняння Нав'є–Стокса для потоку з твердою фазою за допомогою аналізу розмірностей з метою з'ясування фізичних механізмів модифікації турбулентності частинками:

$$Pa_{Re} = \frac{1}{18} \frac{Re^2}{Re_p} \frac{\rho_p}{\rho_f} \left(\frac{d_p}{L} \right)^3, \quad (4.6.a)$$

де Re_p – відповідно до рівняння (4.5) (хоча коректно оцінити відносну швидкість ковзання складно); L – характерний розмір, масштаб турбулентності (довжина, за якою обчислюється число Рейнольдса Re), м.

$$Pa_{St} = St Re^2 (\eta/L)^3, \quad (4.6.b)$$

де St – число Стокса.

В роботі [125] було проаналізовано низку експериментальних досліджень, у яких кінетична енергія турбулентного руху модифікувалася частинками. всі результати чітко поділяються на три групи на картах Re – Pa [125]. Частинки з великими значеннями Pa інтенсифікують кінетичну енергію турбулентного руху, тоді як частинки з меншими Pa призводять до її пригнічення, а при ще менших Pa знову спостерігається інтенсифікація кінетичної енергії турбулентного руху. За ще менших значень Pa частинки фактично поведуться як трасери і вже не впливають на турбулентність.

Хоча у [125] відповідний критерій Pa_{Re} (Pa_{St}) було отримано для сферичних частинок, він може бути корисним для розуміння можливого впливу наночастинок на турбулентність. Низка авторів [91, 100, 112] пов'язує зміну критичного числа Рейнольдса $Re_{кр}$ з впливом наночастинок на в'язкість. В'язкість нанофлюїду зростає зі зменшенням розміру наночастинок і збільшенням їх концентрації.

Для оцінки впливу в'язкості на критичне число Рейнольдса $Re_{кр}$ під час течії нанофлюїду у трубі використано експериментальні залежності $f=f(Re)$ для нанофлюїду тетралін/ C_{60} з масовою часткою наночастинок (C_{60}) до 0,655 %. В'язкість також досліджувалася експериментально, і було показано, що нанофлюїд тетралін/ C_{60} поводить себе як ньютонівська рідина в усьому діапазоні температур і концентрацій C_{60} .

Залежності коефіцієнта тертя f від числа Рейнольдса Re під час течії тетраліну/ C_{60} наведено на рис. 4.3. Значення Re обчислювалися з використанням в'язкості нанофлюїду (рис. 4.3.а) та чистої базової рідини (рис. 4.3.б). В'язкість чистого тетраліну та нанофлюїду тетралін/ C_{60} визначалася експериментально та апроксимаційні рівняння наведені у розділі 3. На рис. 4.4.а та 4.4.б подано ті самі залежності $f=f(Re)$ з акцентом на перехідну область. Значення $Re_{кр}$ отримано шляхом апроксимації експериментальних даних $f=f(Re)$ для ламінарної та перехідної областей (рис. 4.4.а та 4.4.б).

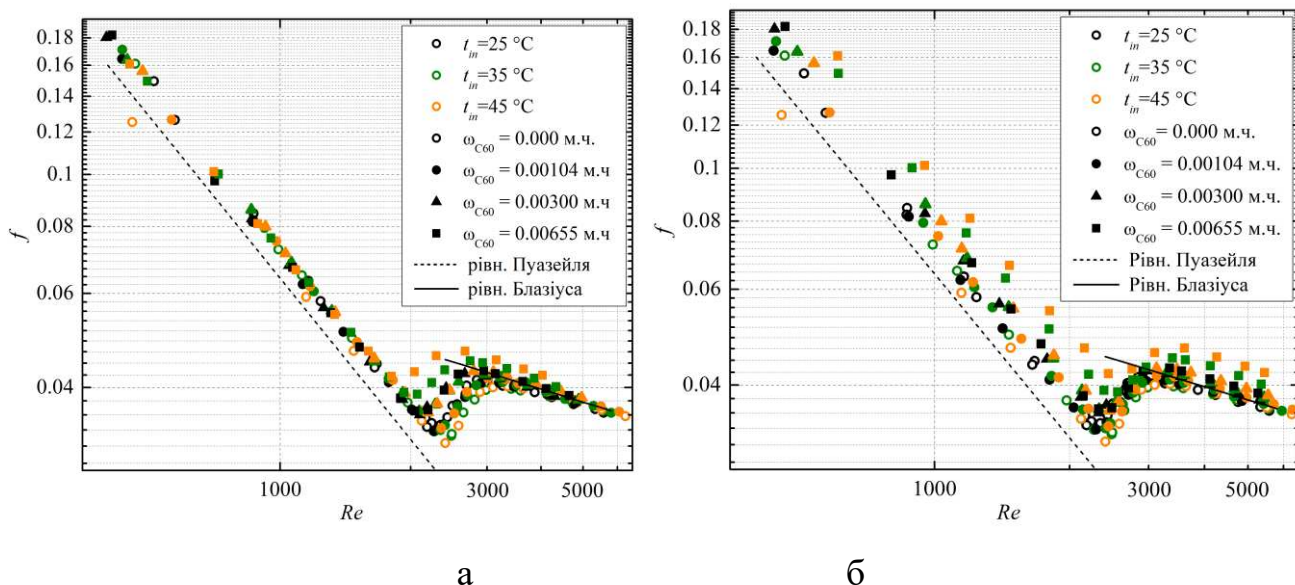


Рисунок 4.3. Коефіцієнт гідравлічного тертя як функція числа Рейнольдса та масової частки C_{60} (за відсутності підведення теплоти до дослідної ділянки), де число Re розраховано з використанням в'язкості тетраліну/ C_{60} (а) та в'язкості чистого тетраліну (б)

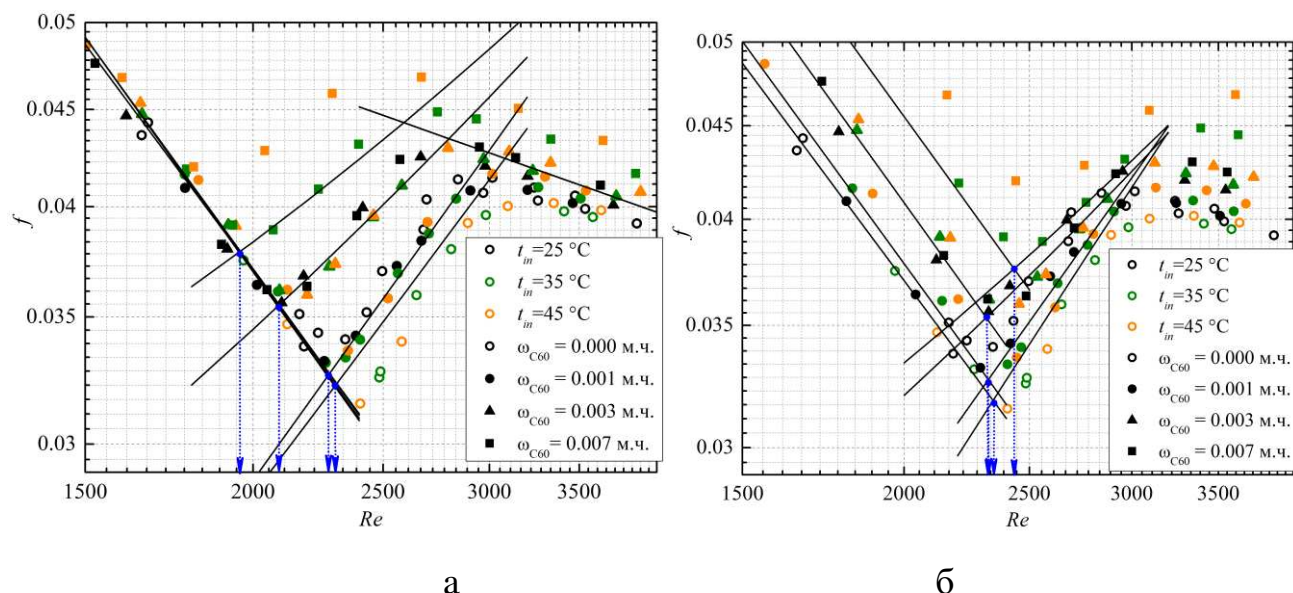


Рисунок 4.4. Ілюстрація до визначення критичного числа Рейнольдса $Re_{кр}$ (відповідно до рис. 4.3)

Як видно з рис. 4.3.а та 4.4.а, коли число Рейнольдса Re обчислювали з використанням в'язкості нанофлюїду, ламінарно-турбулентний перехід для нанофлюїду тетралін/ C_{60} відбувався раніше, ніж для чистого тетраліну. Крім того, значення $Re_{кр}$ є пропорційним масовій частці C_{60} у тетраліні. Для чистого тетраліну та тетраліну з вмістом 0,00105 м.ч. C_{60} значення $Re_{кр}$ збігаються (у межах експериментальної похибки). Імовірно, наявність молекул C_{60} у чистому тетраліні та в нанофлюїді з 0,00105 м.ч. C_{60} не призводить до додаткових збурень потоку у зв'язку з нахождением C_{60} у тетраліні у вигляді окремих молекул малого розміру. Зменшення $Re_{кр}$ для тетраліну з вмістом 0,0030 та 0,00655 м.ч. C_{60} можна пояснити впливом на гідродинаміку рідини наночастинок у вигляді кластерів C_{60} . Формування таких кластерів у нанофлюїдах зі зростанням концентрації C_{60} підтверджено в [89].

Як було показано в розділі 3, Для розбавленого нанофлюїду тетралін/ C_{60} розмір частинок C_{60} у рідині становив близько 1 нм (метод фотонної кореляційної спектроскопії), однак для усіх досліджених на даному етапі нанофлюїдів визначити розмір наночастинок C_{60} (кластерів C_{60}) у тетраліні цим методом було неможливе.

Крім того, початок ламінарно-турбулентного переходу суттєво залежить від температури для тетраліну з найбільшим вмістом C_{60} (0,00655 м.ч.): зі зростанням температури в'язкість зменшується, і відповідно зменшується критичне число Рейнольдса Re_{cr} .

Однак, якщо число Рейнольдса Re обчислювати з використанням в'язкості чистого тетраліну (рис. 4.3.б та 4.4.б), ламінарно-турбулентний перехід для всіх масових часток C_{60} відбувається при однаковому значенні $Re_{кр}$ (у межах експериментальної похибки). Водночас класичні моделі однофазної течії (Пуазейля та Блазіуса) для розрахунку коефіцієнта тертя (гідравлічного опору) не забезпечують задовільної узгодженості з експериментом – див. рис. 4.3.б. Дійсно, у [84] показано, що застосування однофазного підходу з використанням сучасних моделей теплофізичних властивостей нанофлюїдів замість класичних дозволяє зменшити похибки прогнозування характеристик течії. На думку автора даного дисертаційного дослідження, використання експериментально визначених теплофізичних властивостей нанофлюїдів є найбільш обґрунтованим підходом для розрахунку коефіцієнта тертя в рамках однофазної моделі.

З наведеного аналізу можна зробити такі висновки. По-перше, зміщення критичного числа Рейнольдса ($Re_{кр}$) у бік менших значень зумовлене збільшенням в'язкості нанофлюїду. По-друге, кореляції для однофазного потоку з використанням точно визначених ефективних теплофізичних властивостей нанофлюїду дозволяють достатньо точно прогнозувати коефіцієнт гідравлічного тертя як у ламінарному, так і в турбулентному режимах. Водночас зазначене потребує додаткового аналізу на основі широкого масиву експериментальних даних, оскільки ці висновки не є повністю узгодженими з результатами досліджень різних авторів (що розглянуто у дисертації раніше).

Окрім впливу в'язкості нанофлюїдів на критичне число Рейнольдса $Re_{кр}$, дослідники враховують і інші чинники. Так, у [61] зазначено, що спостережуване зміщення $Re_{кр}$ під час течії нанофлюїдів може бути пов'язане з їх нелінійною реологічною поведінкою, зокрема з проявами дилатантності (shear thickening) при різних швидкостях зсуву.

Разом з тим, на думку авторів дисертаційного дослідження, однією з очевидних причин впливу наночастинок на $Re_{кр}$ під час течії нанофлюїду є їхній броунівський рух. У [Zhang 2010] показано, що зміщення $Re_{кр}$ може бути зумовлене хаотичним рухом наночастинок у нанофлюїді, який викликає додаткові збурення потоку і призводить до дещо більш раннього переходу від ламінарного до турбулентного режиму.

Загалом для потоків із частинками мікрометрового масштабу рух частинок у рідині (за відсутності зіткнень або зовнішніх електричних, магнітних чи гравітаційних полів) визначається переважно балансом між інерцією частинок і силою гідродинамічного опору [84]. Для потоків із наночастинками силами, що можуть суттєво впливати на цей баланс, є броунівський рух та термофорез. Інші сили є незначними через ультрамалий розмір частинок [84]. Оскільки внесок термофорезу в умовах адіабатної течії є дуже малим, саме броунівський рух наночастинок є основним чинником, що впливає на турбулентну кінетичну енергію потоку.

Імовірно, броунівський рух наночастинок також зумовлює зростання в'язкості нанофлюїду. На користь цього припущення свідчать добрі результати застосування однофазних моделей для розрахунку коефіцієнта тертя при використанні експериментально визначеної в'язкості нанофлюїдів.

4.2 Коефіцієнт тепловіддачі при течії нанофлюїду тетралін/ фулерен C_{60} у каналі

Залежність експериментальних значень середнього по довжині робочої ділянки числа Нусельта та коефіцієнта тепловіддачі при вимушеній течії об'єктів дослідження від числа Рейнольдса при різних температурах рідини на вході в робочу ділянку наведено на рис. 4.5 та 4.6, відповідно.

Виходячи з аналізу залежності коефіцієнтів тепловіддачі від числа Рейнольдса (рис. 4.6), наявність фулерену C_{60} не приводить до збільшення інтенсивності тепловіддачі при ламінарному режиму течії та приводить до збільшення інтенсивності тепловіддачі приблизно пропорційно концентрації C_{60} при турбулент-

ному режимі течії. Для турбулентного потоку, при значенні Re приблизно 4000, коефіцієнт тепловіддачі збільшується на 4,9, 11,2 та 30,5 % при масових частках C_{60} 0,00104, 0,00300 та 0,00655, відповідно.

З рис. 4.6 також можна зробити висновок про більш ранній перехід з ламінарного до турбулентного режиму течії для нанофлюїду, у порівняння з базовою рідиною, що також підтверджує результати та висновки, які отримані на основі аналізу гідродинамічних параметрів.

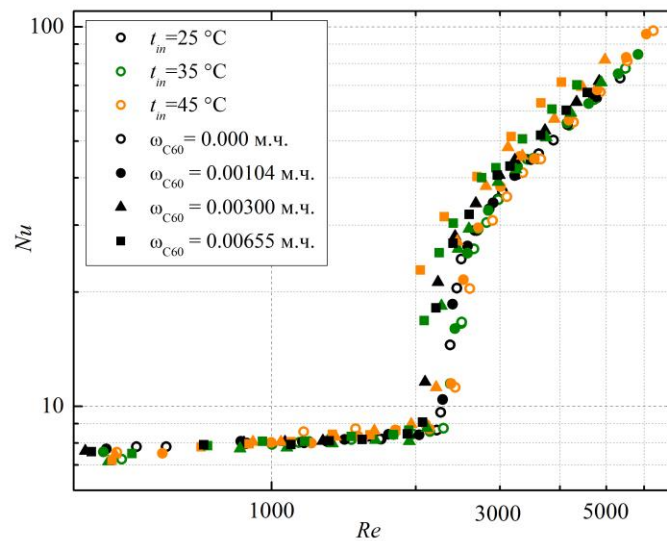
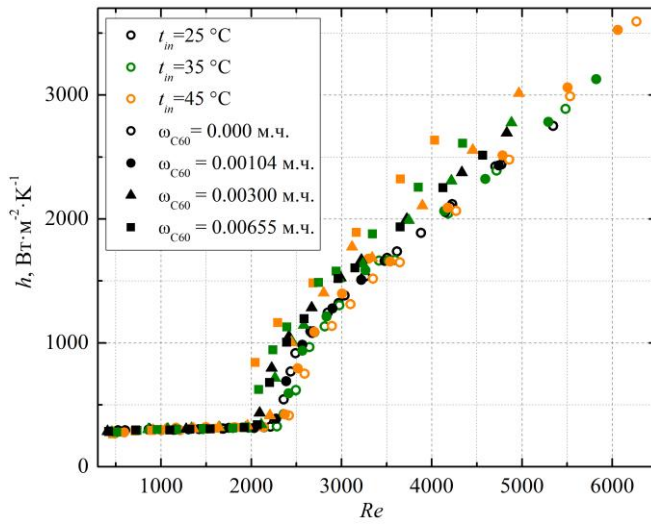
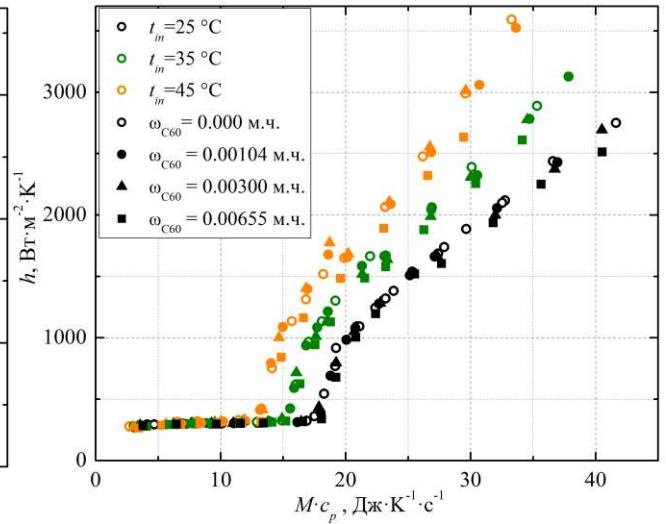


Рисунок 4.5. Залежність середнього по довжині робочої ділянки числа Нусельта при вимушеній течії чистого тетраліну та нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60} у каналі круглого поперечного перерізу від числа Рейнольдса при різних масових частках фулерену C_{60}

Оскільки аналізовані нанофлюїди пропонується використовувати в якості теплоносіїв, доцільніше аналізувати коефіцієнт тепловіддачі залежно від добутку масової витрати M на питому теплоємність c_p , оскільки обидва параметри безпосередньо визначають кількість теплоти, що передається в теплообміннику. Залежність коефіцієнту тепловіддачі від $M \cdot c_p$ (т.з. водяного еквіваленту) показана на рис. 4.6. Тут можна відзначити іншу тенденцію, коефіцієнт тепловіддачі не залежить від вмісту C_{60} в ламінарному режимі, але стає дещо нижчим у турбулентному режимі течії рідини.

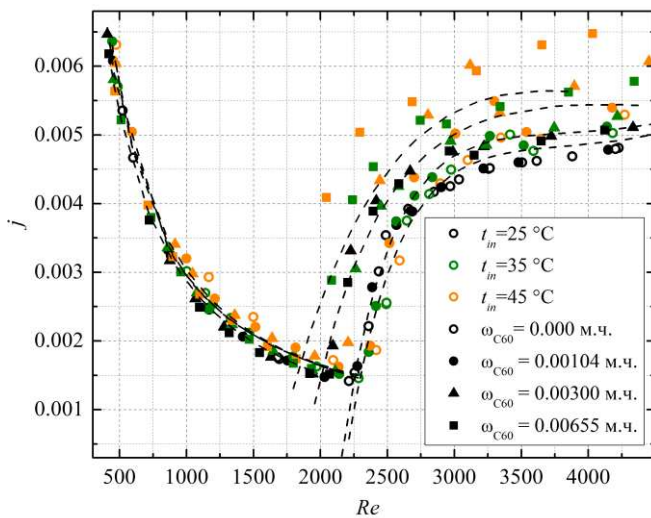


а

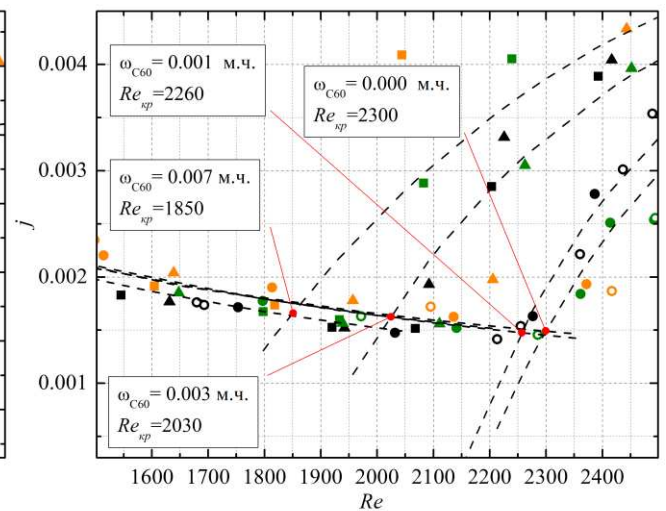


б

Рисунок 4.6. Залежність середнього по довжині робочої ділянки коефіцієнту тепловіддачі при вимушеній течії чистого тетраліну та нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60} у каналі круглого поперечного перерізу від числа Рейнольдса (а), або водяного еквіваленту (б) при різних масових частках фулерену C_{60}



а



б

Рисунок 4.7 – Залежність середнього по довжині робочої ділянки числа j-фактор Колборна при вимушеній течії чистого тетраліну та нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60} у каналі круглого поперечного перерізу від числа Рейнольдса при різних масових частках фулерену C_{60}

Як показано рис. 4.5-4.6, добавки C_{60} до тетраліну призводять до більш

раннього переходу ламінарного режиму в турбулентний. Для кращого визначення ламінарно-турбулентного переходу Евертсом і Мейєром [37] було запропоновано як додатковий параметр використовувати j -фактор Колборна - рівня 4.7.

$$j = \frac{Nu}{Re \cdot Pr^{0.333}}, \quad (4.7)$$

Мінімум функції $j = f(Re)$ позначає закінчення існування ламінарного режиму течії рідини. Розглядаючи j -фактор Колборна як функцію числа Re (рис. 4.7), перехід від ламінарного потоку до турбулентного відбувається при менших числах Re , пропорційно збільшенню масової частки C_{60} . Розрахункові критичні числа Re становлять 2300, 2260, 2030, 1850 відповідно для чистого тетраліну та нанофлюїдів, що містять 0,00104, 0,00300 і 0,00655 м.ч. C_{60} . Цей висновок узгоджується з результатами, отриманими для втрат тиску та коефіцієнта тертя, розглянутих у попередніх розділах, і може мати практичне значення щодо інтенсифікації теплообміну в теплообмінниках, які працюють у перехідному режимі течії рідини.

4.3. Висновки за розділом 4

1. Зі збільшенням числа Рейнольдса присутність фулерену C_{60} в тетралін в кількості до 0,00655 м.ч. призводить до збільшення втрат тиску при течії нанофлюїду у трубі. Залежність коефіцієнта гідравлічних втрат на тертя від числа Рейнольдса для нанофлюїдів тетралін/фулерен C_{60} співпадає з цією же залежністю для базової рідини при розрахунку Re з використанням в'язкості нанофлюїду, та має суттєвий розкид при використанні в'язкості чистого тетраліну. Таким чином, показана можливість застосування рівнянь Блазіуса та Пуазейля для розрахунку цього коефіцієнта з використанням теплофізичних властивостей нанофлюїдів тетралін/фулерен C_{60} .

2. Встановлено, що вплив наночастинок C_{60} на інтенсивність тепловіддачі залежить від режиму течії: у ламінарному режимі зміни коефіцієнта тепловіддачі відсутні, тоді як у турбулентному режимі спостерігається його збільшення при

аналізі його залежності від числа Рейнольдса (до 30 % при $Re \approx 4000$ при вмісті C_{60} 0,00655 м.ч.). Однак, виконаний аналіз залежності коефіцієнта тепловіддачі від водяного еквіваленту (добутку масової витрати рідини на теплоємність) показав, що при турбулентному режимі наявність фулерену C_{60} призводить до незначного зменшення коефіцієнту тепловіддачі, тоді як при ламінарному режимі вплив C_{60} також відсутній. Отримані результати свідчать про неоднозначність ефекту інтенсифікації тепловіддачі при додаванні наночастинок C_{60} .

3. Показано, що коли число критичне число Re , що характеризує закінчення існування ламінараного режиму течії, обчислювали з використанням в'язкості нанофлюїду, воно зменшувалося зі зростанням концентрації C_{60} від приблизно 2300 для чистого тетраліну та до 1850 при масовій частці 0,00655 C_{60} , що свідчить про більш ранній перехід до турбулентного режиму течії нанофлюїдів. Однак, якщо число $Re_{кр}$ обчислювалося з використанням в'язкості чистого тетраліну, ламінарно-турбулентний перехід для всіх масових часток C_{60} відбувається при однаковому значенні $Re_{кр}$.

4. Показане, що зміщення критичного числа Рейнольдса ($Re_{кр}$) у бік менших значень зумовлене збільшенням в'язкості нанофлюїду тетралін/ C_{60} . Кореляції для однофазного потоку з використанням ефективних теплофізичних властивостей нанофлюїду тетралін/ C_{60} дозволяють прогнозувати коефіцієнт гідравлічного тертя як у ламінарному, так і в турбулентному режимах.

5. Встановлено, що інтенсифікація турбулентності та більш ранній перехід від ламінарного до турбулентного режиму під час течії нанофлюїду тетралін/ C_{60} порівняно з чистою рідиною зумовлені броунівським рухом наночастинок. Імовірно, саме броунівський рух є причиною підвищення в'язкості нанофлюїдів. Показано, що необхідно провести нові експериментальні дослідження залежності коефіцієнта тертя від числа Рейнольдса під час течії нанофлюїдів у перехідній (ламінарно-турбулентній) області з метою встановлення кореляції з розміром наночастинок у рідині та в'язкістю нанофлюїдів.

РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОПЕРЕНОСУ В КОМБІНОВАНОМУ ТЕПЛОВОМУ/ФОТОЕЛЕКТРИЧНОМУ КОЛЕКТОРІ З ПРЯМИМ ПОГЛИНАННЯМ ТЕПЛОТИ

У цьому розділі проаналізовано доцільність застосування нанофлюїду тетралін/C₆₀ як теплоносія в комбінованому тепловому-фотоелектричному (PV/T) колекторі з прямим поглинанням теплоти.

5.1. Математична модель процесів теплообміну у комбінованому сонячному колекторі

5.1.1. Аналіз основних математичних моделей для опису процесів теплообміну

Рівняння переносу енергії, яке використовується ANSYS Fluent, має такий вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial T}(\rho E) + \nabla [\vec{V}(\rho E + p)] = \nabla \left[k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + \tau_{eff} \vec{V} \right] + S_h \quad (5.1)$$

де k - ефективна теплопровідність, $\vec{J}_j$ - дифузійний потік, S_h - об'ємне джерело тепла, h - чутлива ентальпія. Перші три доданки в правій частині представляють передачу енергії за рахунок провідності, дифузії частинок і в'язкої дисипації. E в данному рівнянні:

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{V^2}{2} \quad (5.2)$$

У твердих областях рівняння переносу енергії, яке використовується ANSYS Fluent, має такий вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial T}(\rho h) + \nabla (\vec{V} \rho h) = \nabla (k \nabla T) + S_h \quad (5.3)$$

де k - теплопровідність, S_h - об'ємне джерело тепла, h - чутлива ентальпія

5.1.2. Аналіз основних математичних моделей радіаційної передачі тепла

У середовищі, що бере участь, промінь світла, що падає в напрямку $\vec{s}$, втрачає енергію шляхом поглинання та розсіювання назовні (розсіювання від напрямку руху) і в той самий час отримує енергію шляхом випромінювання та внутрішнього розсіювання (розсіювання у інші напрямки) [92]. Рівняння перенесення енергії випромінювання (незалежно від довжини хвилі), що поглинає, випромінює та розсіює середовище в точці $\vec{r}$ в напрямку $\vec{s} \in [47]$:

$$\nabla(I(\vec{r}, \vec{s}), \vec{s}) + (a + \sigma_s)I(\vec{r}, \vec{s}) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{S}) \phi(\vec{s}, \vec{S}') d\Omega' \quad (5.4)$$

де $\vec{r}$ – радіус вектор, $\vec{s}$ - вектор напрямку, $\vec{s}'$ - вектор напрямку розсіювання, a - коефіцієнт поглинання, n - показник заломлення, σ_s - коефіцієнт розсіювання, σ - стала Стефана-Больцмана, I - інтенсивність випромінювання, ϕ - фазова функція, Ω' - тілесний кут.

Інтенсивність випромінювання є функцією радіус вектора, напрямку та довжини хвилі, що робить теплове випромінювання складним явищем для аналізу. Для розв'язання рівняння радіаційного переносу були розроблені різні чисельні методи, серед яких важливими є метод Монте-Карло, метод радіаційних елементів, метод потоку, метод дискретного перенесення, метод сферичних гармонік, метод кінцевих об'ємів і метод дискретних ординат.

У ANSYS FLUENT доступно 5 різних моделей, за допомогою яких випромінювання може бути включено в розрахунки:

Модель дискретного випромінювання (DTRM),

P-1 Radiation Model,

Модель випромінювання Росселана,

Модель випромінювання від поверхні до поверхні (S2S),

Модель випромінювання дискретних ординат (DO).

У даній роботі використовується Метод дискретних ординат та його реалізація в FLUENT. Дана модель була вибрана з причини:

А) Вона дозволяє вирішувати задачі, які охоплюють весь діапазон оптичної товщини; різні елементи конструкції мають різну оптичну товщину

Б) Модель дозволяє вести обчислення на різних довжинах хвиль

В) Вимоги до обчислювальної техніки є досить не значними

5.1.3. k-epsilon модель турбулентності

Основним рівнянням гідродинаміки є рівняння Нав'є-Стокса:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\nabla \vec{V}) \vec{V} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{V} \Delta \vec{V} - \overline{V_i V_j} \quad (5.5)$$

Ще одним важливим рівнянням є рівняння нерозривності:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\rho \vec{V}) \quad (5.6)$$

Одним із шляхів розв'язання рівняння Нав'є-Стокса є декомпозиція Рейнольдса. Вона передбачає, що будь-яку величину можна записати як суму її середнього значення і відхилення.

$$x_i = \overline{x_i} + x'_i \quad (5.7)$$

Рівняння нерозривності в компонентах має наступний вигляд:

$$\frac{\partial V_i}{\partial x_i} = 0 \quad (5.8)$$

Для усередненої швидкості:

$$\frac{\partial V'_i}{\partial x_i} = 0 \quad (5.9)$$

В компонентах рівняння рівняння Нав'є-Стокса виглядає так:

$$\rho \frac{\partial V_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho V_i V_j) = \rho g_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (5.10)$$

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) \quad (5.11)$$

Використовуючи декомпозицію Рейнольдса рівняння Нав'є-Стокса також можна записати в наступному вигляді:

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial t} + \bar{V}_j \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial x_j} \right) = \rho \bar{g}_i + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\sigma}_{ij} - \rho \bar{V}_i \bar{V}'_j) \quad (5.12)$$

Дане рівняння називається рівнянням Рейнольдса, де $\rho \bar{V}_i \bar{V}'_j$ - напруження Рейнольдса. Для того, щоб замкнути систему даних рівнянь треба провести зв'язок між напруженнями Рейнольдса і параметрами усередненого течії. Одним з припущень - є припущення Буссінеска, яке вводить динамічну в'язкість μ_t .

$$-\rho \bar{V}_i \bar{V}'_j = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{V}_j}{\partial x_i} \right) \quad (5.13)$$

В результаті деяких алгебраїчних перетворень отримуємо систему рівнянь (яка зокрема використовується в пакеті ANSYS Fluent):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho k \bar{V}_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_m + S_k \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \varepsilon \bar{V}_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + G_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \end{array} \right. \quad (5.14)$$

де G_k - кінетична енергія утворена за рахунок середнього градієнта швидкості, G_b - середня енергія утворена за рахунок плавучості, Y_m - внесок флуктуації до загальної швидкості:

$$Z_Y = 2 \rho \varepsilon M_t^2 \quad (5.15)$$

де $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, $C_{3\varepsilon}$, σ_ε - константи моделі, S_k , S_ε - початкові енергії, M_t - турбулентне число Маха. Турбулентна в'язкість задається наступним чином:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5.16)$$

Найпоширенішою моделлю турбулентності RANS, застосовуваної для згоряння органічних палив, є $k - \varepsilon$ модель та її варіації. Моделі $k - \varepsilon$ забезпечують гарний розв'язок без зайвого часу на обчислення. Ця модель широко застосовується [15, 45]

5.1.4. k-omega модель турбулентності

Також існує $k - \omega$ модель турбулентності, що описує динамічну поведінку рідини лише двома рівняннями [137]:

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_j k}{\partial x_j} = \rho P - \beta \rho \omega k + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \sigma_k \frac{\partial \rho k}{\partial x_j} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial \rho \omega}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_j \omega}{\partial x_j} = \frac{\gamma \omega}{k} P - \beta \rho \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \sigma_\omega \frac{\partial \rho \omega}{\partial x_j} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + \frac{\rho \sigma}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad (5.18)$$

Існує багато різних теорій, що описують пошук констант даної моделі. Багато наближених методів широко використовуються на практиці.

5.2 Схемне рішення комбінованого теплового/фотоелектричного колектору з прямим поглинанням теплоти

Принципова схема сонячного колектора прямого поглинання взята з досліджень Тягі та ін. [130] та Отанікар та ін. [102], де була показана висока ефективність таких систем. У обраній для моделювання PV/T системі частина енергії сонячного спектру, перетворюється в теплову енергію за рахунок поглинання ріди-

ною. Непоглинена рідиною частина сонячного спектру перетворюється фотоелементом в електричну енергію. Одночасно фотоелемент охолоджується рідиною, що протікає по поверхні фотоелемента. На рис. 5.1 показано схематичне оформлення системи PV/T, яка була змодельована в дисертаційній роботі, а також наведено схематичне зображення енергетичних потоків.

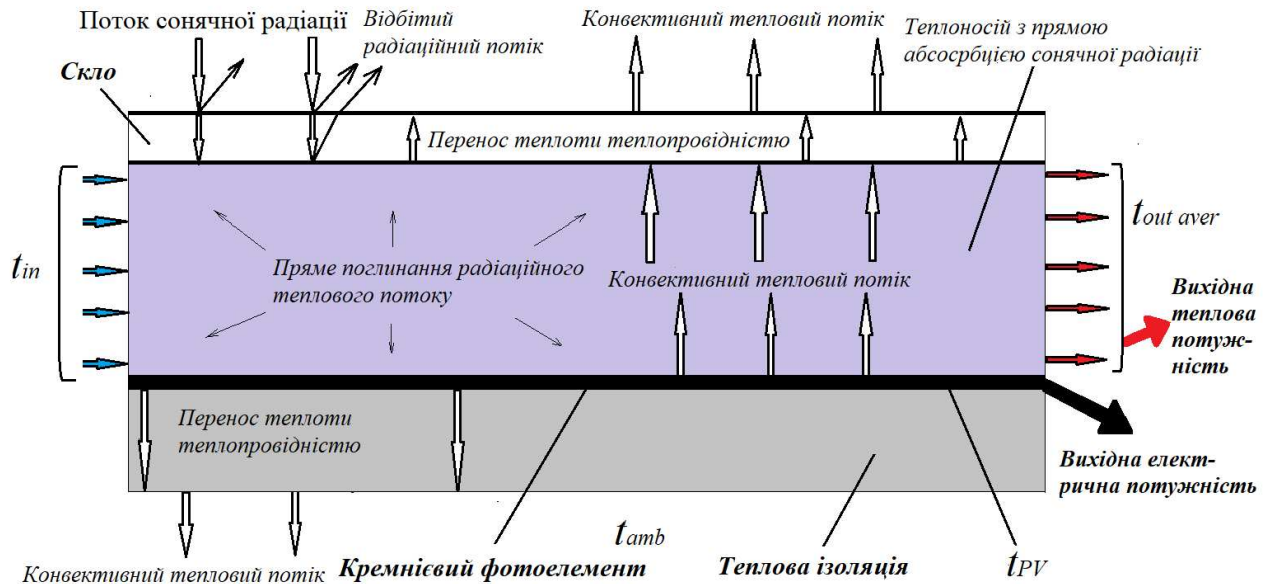


Рисунок 5.1 Схематичне зображення комбінованого теплового-фотоелектричного колектора з прямим поглинанням теплоти та теплових потоків у ньому

Як прототип комбінованої PV/T системи було обрано плоскі сонячні колектори серії Vitosol F (Viessmann), де сонячний поглинач замінено кремнієвим фотоелементом (рис. 5.1). Для нього прийняті геометричні параметри. Вхідні дані для моделювання ефективності комбінованої PV/T системи наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 Вхідні данні для моделювання ефективності комбінованого теплового-фотоелектричного колектора з прямим поглинанням теплоти

Параметр	Величина	Примітка
Довжина системи	2 м	-
Ширина системи	0,5 м	-
Товщина шару рідини	0,01 м	-
Еквівалентний діаметр каналу	0,016667 м	ширина каналу 0,05 м
Товщина покривного скла	0,0032 м	*

Продовження таблиці 5.1

Температура зовнішнього середовища	25 °C	-
Коефіцієнт тепловіддачі від PV/Т системи у навколишнє середовище	10 Вт·м ² ·К	-
Інтервал швидкостей течії теплоносія	0,01...0,05 м·с ⁻¹	-
Коефіцієнт пропускання потоку сонячної радіації склом	0,96	*
Теплова ізоляція	Меламінові піна	*
Товщина теплової ізоляції	0,05 м	-

* Типове значення для плоского сонячного колектора серії Vitosol F (Viessmann)

5.3 Тепловий баланс комбінованого теплового/фотоелектричного колектору з прямим поглинанням теплоти

Під час моделювання було використано експериментально отримані значення коефіцієнту тепловіддачі при ламінарній течії нанофлюїду тетралін/C₆₀ (розділ 4). Коефіцієнту тепловіддачі для подальшого моделювання було визначено з експериментально отриманого числа Нусельта та Рейнольдса, відповідно до теорії подібності. Для цього використовувалося значення еквівалентного діаметру каналу PV/Т системи (табл. 5.1).

При моделюванні збіжність теплового балансу перевірялася за середньою температурою фотоелементу та різницею температур рідини на вході та на виході з колектора.

При складанні теплового балансу PV/Т системи були розглянуті такі процеси:

1. Відбиття сонячної радіації від скляної покривлі;
2. Об'ємне поглинання сонячної радіації рідиною;
3. Теплообмін між рідиною та навколишнім середовищем через скляну покривлю;
4. Теплообмін між рідиною та фотоелементом;
5. Теплообмін між фотоелементом та навколишнім середовищем через те-

плоізоляцію;

6. Температурна залежність ефективності фотоелементу.

Основні рівняння моделі наведені нижче:

Рівняння енергетичного балансу:

$$I_0 \cdot \eta_{opt} = q_{abs} + p_{TV} + q_{conv} + q_{loss1} + q_{loss2}, \quad (5.19)$$

де I_0 - інтегральний потік сонячної радіації, Вт м⁻²; η_{opt} - коефіцієнт пропускання потоку сонячної радіації склом; q_{abs} - тепловий потік, що поглинається рідиною, Вт м⁻²; p_{TV} - вихідна електрична потужність фотоелементу, Вт м⁻²; q_{conv} - тепловий потік, що переноситься конвекції від фотоелементу до рідини, що протікає по ньому, Вт м⁻²; q_{loss1} та q_{loss2} - теплові втрати від скляної покрівлі та від теплової ізоляції, Вт м⁻².

Інтегральний радіаційний тепловий потік, що передається через рідину до фотоелементу, розрахований за законом Бугера–Ламберта-Бера:

$$I_{trans} = \eta_{opt} \int_{\lambda=280}^{\lambda=1200} I_0(\lambda) \cdot \exp(-A(\lambda) \cdot \delta_{liq}) d\lambda, \quad (5.20)$$

де λ – довжина хвилі світлового потоку, нм; $A(\lambda)$ - показник поглинання рідини, см⁻¹; δ_{liq} - товщина шару рідини, см.

Тепловий потік, що поглинається рідиною:

$$q_{abs} = I_0 \cdot \eta_{opt} - I_{trans}. \quad (5.21)$$

Вихідна електрична потужність фотоелементу:

$$p_{PV} = I_{trans} \cdot \eta_{PV}, \quad (5.22)$$

η_{PV} - коефіцієнт корисної дії фотоелемента.

Тепловий потік, що переноситься конвекції від фотоелементу до рідини, що протікає по ньому:

$$q_{conv} = h_{liq} \cdot (\bar{t}_{PV} - \bar{t}_{liq}), \quad (5.23)$$

де h_{liq} - коефіцієнт тепловіддачі від фотоелементу до рідини, Вт·м²·К; $\bar{t}_{PV}$ - середня по поверхні температура фотоелемента, °С; $\bar{t}_{liq}$ - середня по об'єму температура рідини, °С.

$$\bar{t}_{liq} = 0.5(t_{in} + t_{out}), \quad (5.24)$$

де t_{out} та t_{in} - температура теплоносія на вході та виході з сонячного колектора, відповідно, °С.

Тепловий потік від рідини через скляну кришку до повітря:

$$q_{loss1} = \frac{\bar{t}_{liq} - t_{am}}{1/h_{air} + 1/h_{liq} + \delta_{glass}/\lambda_{glass}} \quad (5.25)$$

де t_{amb} - температура навколишнього повітря, °С; h_{air} - коефіцієнт тепловіддачі від поверхні колектора до навколишнього повітря, Вт·м²·К; δ_{glass} - товщина скляного покриття, м; λ_{glass} - коефіцієнт теплопровідності скла, Вт·м⁻¹·К⁻¹.

Тепловий потік від фотоелементів через теплоізоляцію до повітря:

$$q_{loss2} = \frac{\bar{t}_{PV} - t_{am}}{1/h_{air} + \delta_{insul}/\lambda_{insul}}, \quad (5.26)$$

де δ_{insul} - товщина теплової ізоляції, м; λ_{insul} - коефіцієнт теплопровідності матеріалу теплової ізоляції, Вт·м⁻¹·К⁻¹.

Тепловий потік, що витрачається на нагрівання рідини:

$$q_{heat} = I_0 \cdot \eta_{opt} - p_{PV} - q_{loss1} + q_{loss2} = \frac{\nu \cdot A_{cross} \cdot \rho \cdot c_p \cdot (t_{out} - t_{in})}{A_{surf}} \quad (5.27)$$

де ν - швидкість теплоносія, м/с; A_{cross} та A_{surf} - площа поперечного перерізу ка-

налу та площа теплообмінної поверхні, відповідно, м^2 ; ρ та c_p - густина та теплоємність теплоносія, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ та $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Теплова ефективність PV/T системи:

$$\eta_T = \frac{q_{heat}}{I_0} . \quad (5.28)$$

Електрична ефективність PV/T системи:

$$\eta_{PV} = \frac{P_{PV}}{I_0} .$$

Загальна ефективність PV/T системи:

$$\eta_{total} = \eta_T + \eta_{PV} . \quad (5.29)$$

Температурна залежність ефективності фотоелементів оцінювалася за методом, описаним у роботах [101] та [6]. Цей метод вимагає знання спектральної залежності надходження сонячної радіації (стандартного сонячного спектру) та спектральної відповіді фотоелектричної комірки ($A \cdot B^{-1}$). Спектральна відповіді фотоелектричної комірки була прийнята для кремнієвого фотоелемента Sunpower (з коефіцієнтом концентрації $C = 1$) за Looser et al. [81] – рис. 5.2. Інтегральний потік сонячної радіації, що надходить на фотоелементи, оцінювався за законом Бугера-Ламберта-Бера із використанням стандартного сонячного спектру AM 1.5 Direct (ASTMG 173) – рис. 5.3 та спектру поглинання для нанофлюїдів C_{60} у тетраліні - рис. 3.1. Сумісний спектр AM 1.5 Direct (ASTMG 173) та спектральна залежність показника поглинання нанофлюїду тетралін/ C_{60} наведені на рис 5.4. Сумісні залежності спектральної відповіді для кремнієвого фотоелемента Sunpower та спектральної залежності показника поглинання нанофлюїду тетралін/ C_{60} наведені на рис 5.5.

Усі емпіричні параметри для розрахунку ефективності кремнієвих фотоелементів були взяті з An et al. [6] та наведено в таблиці 5.2.

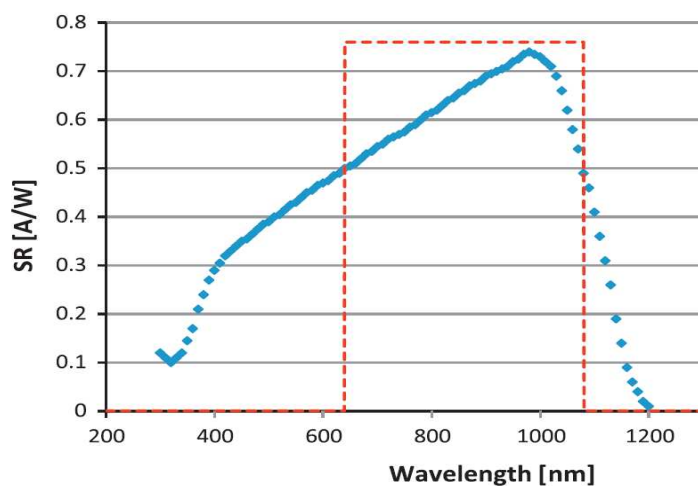


Рисунок 5.2 - Спектральна відповіді для кремнієвого фотоелемента Sunpower (з коефіцієнтом концентрації $C = 1$) [81]

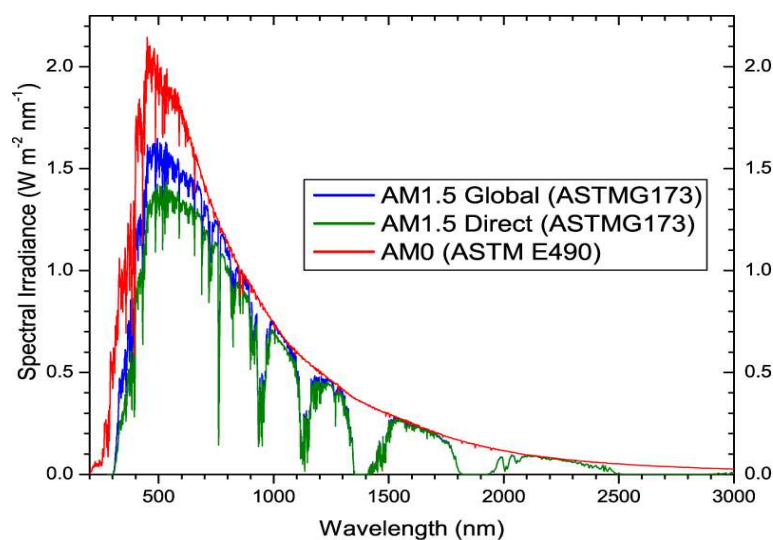


Рисунок 5.3 - Стандартні сонячні спектри

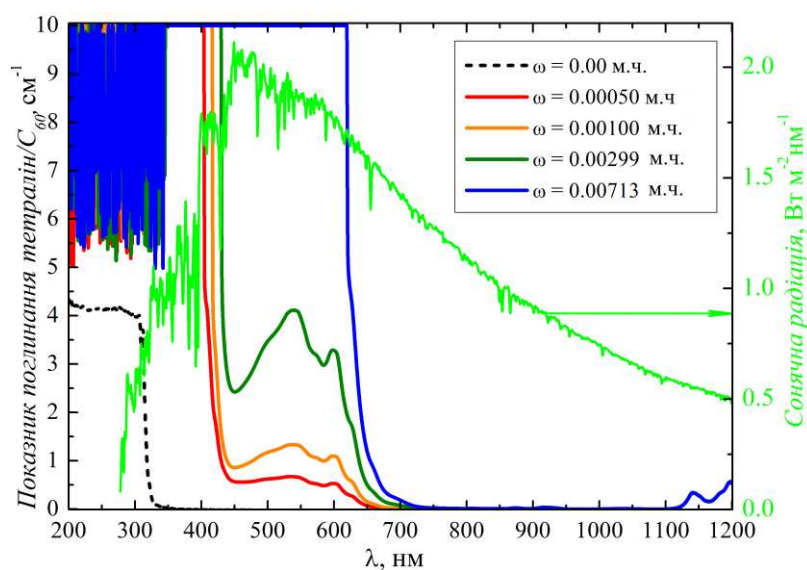


Рисунок 5.4 – Сумісне зображення сонячного спектру AM 1.5 Direct (ASTMG 173) та спектральної залежності показника поглинання нанofлюїду тетралін/ C_{60}

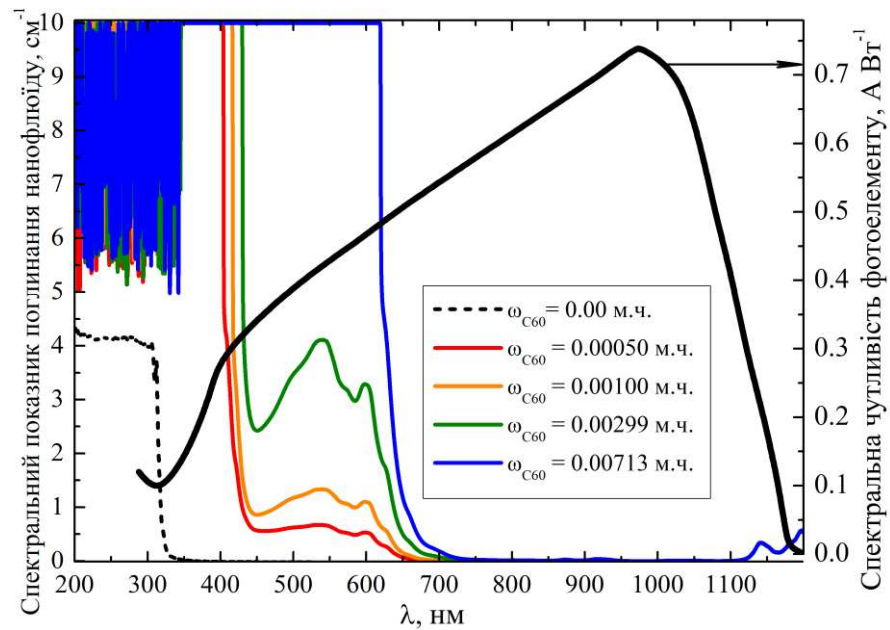


Рисунок 5.5 - Сумісне зображення спектральної відповіді кремнієвого фотоелемента Sunpower та спектральної залежності показника поглинання нанофлюїду тетралін/ C_{60}

Таблиця 5.2 Вхідні данні для розрахунку ефективності комбінованого кремнієвого фотоелектричного елементу

Емпіричний параметр [6] k'	0.05
Емпіричний параметр [6] n	0.98
Емпіричний параметр [6] m	1.02
k_B	$1.38065 \cdot 10^{-23}$
Ширина забороненої зони кремнієвої комірки E_g , eV	1.1
Показник «ідеальності» комірки A'	0.8
Заряд електрону e , Кл	$1.602E^{-19}$
Температурний коефіцієнт зміни ефективності кремнієвого фотоелемента E_t , K^{-1}	0.0045
Коефіцієнт концентрації сонячної енергії C	1

Кількість енергії, що надходить на фотоелемент, варіювалася в залежності від концентрації фулерену C_{60} в рідині. Ця зміна надходження потовк енергії враховувалася за рівнянням Бугера-Ламберта-Бера з використанням даним спектральної залежності показника поглинання нанофлюїду тетралін/ C_{60} 1 см. Результаті розрахунку температурні залежність ККД фотоелектричної комірки з

урахуванням часткового поглинання потоку сонячної радіації нанофлюїдом наведено на рис. 5.6.

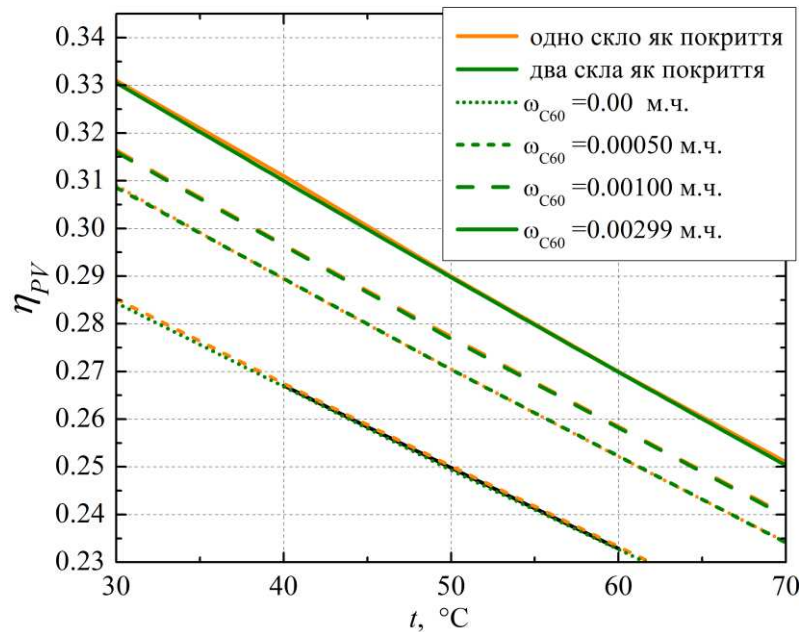


Рисунок 5.6. Розраховані за [101] та [6] температурні залежності ККД кремнієвого фотоелемента з урахуванням поглинання потоку сонячної радіації нанофлюїдом тетралін / C_{60}

Отримані результати температурної залежності ефективності фотоелемента логічні: зі збільшення температури ефективність знижується. Аналізуючи рис. 5.6 було зроблено висновок, що при застосуванні нанофлюїду тетралін/ C_{60} як оптичного фільтру перед фотоелементом, його ефективність зростає. Але при цьому слід пам'ятати, що зменшується й надходження енергії (за рахунок поглинання частини потоку енергії рідиною). Тобто отриманий ефект збільшення ефективності не свідчить про збільшення вироблення електричної енергії фотоелементом.

5.4 Аналіз результатів моделювання ефективності комбінованого теплового/фотоелектричного колектору з прямим поглинанням теплоти

На рис. 5.7 наведено результати моделювання ефективності PV/T системи у залежності від швидкостей потоку рідини та температури рідини на вході за фік-

сованих умов навколишнього середовища. Розрахунок виконувався за рівняннями (5.19) – (5.27). При цьому вважалося, що при поглинанні частини енергії сонячного спектру рідина (тетралін зі вмістом фулерену) нагрівається рівномірно за товщиною (постійні та рівномірні внутрішні виделенні теплоти у шарі рідини).

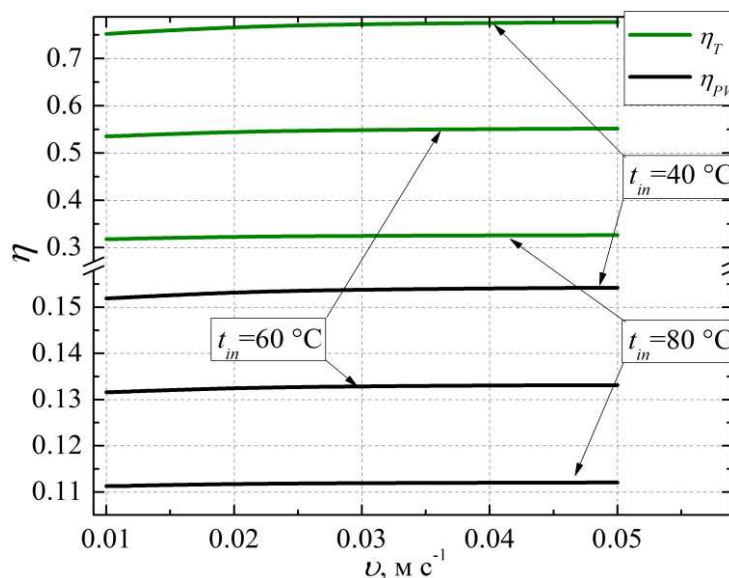


Рисунок 5.7. Залежність ефективності комбінованої PV/T системи від температури та швидкості рідини на вході (масова частка C_{60} в тетраліні 0,00299)

Як впливає з рис. 5.7, як теплова, так й електрична ефективність зростає зі збільшенням швидкості рідини. Однак вище $0,03 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ цей ефект незначний. Таким чином, подальше моделювання ефективності системи залежно від масової частки C_{60} проводилось при фіксованій швидкості рідини $0,03 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, щоб уникнути зайвих втрат тиску при перекачуванні рідини.

На рис. 5.8 наведено результати моделювання ефективності PV/T системи у залежності від зведеної різниці температур між теплоносієм та навколишнім середовищем $(t_{in} - t_{amb}) \cdot I_0^{-1}$ та масової частки C_{60} у тетраліні при швидкості рідини $0,03 \text{ м/с}$.

Загальна ефективність PV/T системи дещо зростає (до 0,5 %) пропорційно збільшенню масовою частки C_{60} (рис. 5.8). У той же час ефективність фотоелементу істотно знижується при використанні нанофлідів з більшим вмістом C_{60} . Протилежна тенденція спостерігається для теплової ефективності, яка збільшується пропорційно збільшенню масовою частки C_{60} . Таким чином, перетворення

сонячної енергії перерозподіляється пропорційно між електричною та тепловою енергією, та на цій перерозподіл суттєво впливає концентрація C_{60} у теплоносії. Однак, враховуючи вартість електроенергії порівняно з тепловою енергією, високу вартість фулерену C_{60} на сьогодні, а також підвищення в'язкості та втрат тиску нанofлюїдів на основі тетраліну з великим вмістом C_{60} було зроблено висновок про доцільність використання нанofлюїду з меншим вмістом фулерену C_{60} , або, навіть, чистий тетралін.

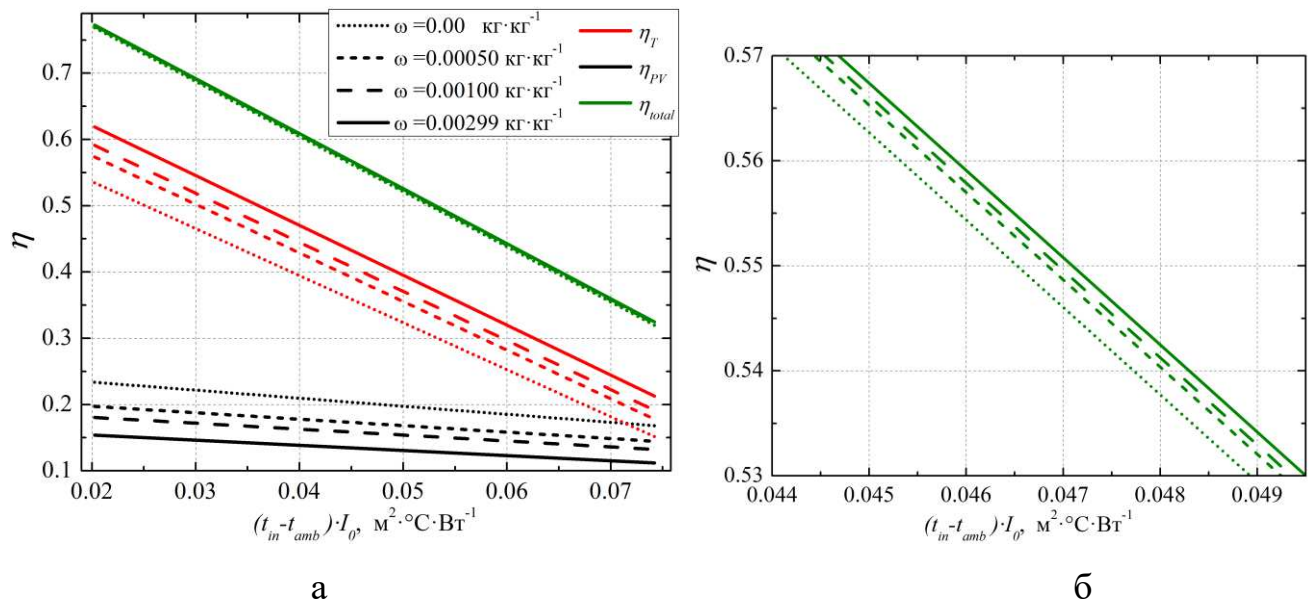


Рисунок 5.8. Залежність ефективності комбінованої PV/T системи від зведеної різниці температур між теплоносієм та навколишнім середовищем $(t_{in} - t_{amb}) \cdot I_0^{-1}$ та масової частки C_{60} у тетраліні (швидкість рідини 0,03 м/с)

Як видно з рис. 5.8, ефективність фотоелементу повільно знижується в дослідженому діапазоні температур. Теплова ефективність системи різко знижується зі збільшенням температури рідини на вході, що пов'язано зі збільшенням втрат тепла через скляну покрівлю та характерно для всіх плоских сонячних колекторів.

Відповідно до Регламенту (ЄС) № 811/2013, ККД сонячного колектора визначається як ефективність при різниці температур між сонячним колектором і навколишнім повітрям $(t_{in} - t_{amb}) = 40$ К при сумарній сонячній радіації, що надходить на поверхню колектора, $1 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$. Для порівняння отриманих в магістер-

ській роботі результатів, було знайдено значення η_{total} для плоских сонячних колекторів серії Vitosol F (Viessmann) при зазначених параметрах. ККД таких колекторів знаходиться в межах 57-63,9 % (залежно від покриття абсорбера). При цьому значення η_{total} , розраховане за рівняннями (4.19)–(4.29) при швидкості чистого тетраліну $0,03 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ дорівнює 60,4 % ($\eta_T=42,0 \%$ і $\eta_{PV}=18,4 \%$). З урахуванням більшої цінності електричної енергії, у порівнянні з тепловою, розглянутій в роботі комбінований PV/T колектор є перспективним для подальшого розгляду з метою практичного провадження.

5.5 Аналіз результати численного моделювання процесів теплообміну в комбінованому тепловому/фотоелектричному колекторі з прямим поглинанням теплоти

Під час розрахунку ефективності PV/T системи за рівн. (5.19)–(5.29) вважалося, що при поглинанні рідиною потоку сонячної радіації тепло виділяється рівномірно за всією товщиною шару рідини. Проте, розрахунки за законом Бугера-Ламберта-Бера показали, що більша частина енергії поглинається у верхніх шарах рідини. Таким чином, температура верхніх шарів рідини буде значно вищою, ніж температура ядра потоку. Щоб оцінити вплив нерівномірного поглинання світла рідиною та цей вплив на результати розрахунку ефективності PV/T системи за рівн. (5.19)–(5.29) було виконане CFD моделювання (обчислювальна гідродинаміка) в пакеті Ansys Fluent процесів теплообміну в PV/T системі.

Моделювання було виконано за таких параметрів:

1. Як теплоносій розглядався нанофлюїд тетралін/ C_{60} ($0,00299 \text{ м.ч. } C_{60}$);
2. Температура рідини на вході 40°C , швидкість потоку $0,03 \text{ м/с}$;
3. Виділення тепла фотоелементом розглядалося як внутрішнє джерело тепла. Значення потужності внутрішнього джерела тепла оцінювали при середній температурі фотоеlementу за рівняннями (5.19)–(5.29) та методами, запропонованими Otanicar et al. [101] та An et al. [6];
4. Для розрахунку теплообміну між рідиною, скляною кришкою та фотое-

лементом були використані властивості теплоносія з урахуванням їх залежності від температури (розділ 3 дисертаційної роботи);

5. Кількість енергії, що поглинається рідиною, оцінювалася для трьох варіантів таким чином:

- варіант 1 — внутрішнє джерело тепла змінне по товщині рідини та ця зміна відповідає закону Бугера-Ламберта-Бера;

- варіант 2 — постійна по товщині шару рідини величина внутрішнього джерела тепла;

- варіант 3 — внутрішнє джерело тепла відсутнє (теплоносієм є чистий тетралін, який є прозорим для потоку сонячної радіації, що пропускається скляним покриттям).

Потужність внутрішнє джерело тепла фотоелементів для моделювання CFD розраховувалася за наступним виразом

$$p_{PV} = \frac{I_{trans} \cdot (1 - \eta_{PV})}{\delta_{PV}}$$

де δ_{PV} - товщина фотоелементу, прийнята для розрахунку величини об'ємних тепловиділень, м. Величина δ_{PV} прийнята рівною 0,5 мм.

Температурні поля вертикальних перерізів каналу з рідиною на різних відстанях від входу рідини в PV/T систему, які було отримано під час CFD моделювання наведено на рис. 5.9.

Отримані за допомогою CFD моделювання середні інтегральні температури t_{liq} (середня температура рідини), t_{in} (температура рідини на вході), t_{out} (температура рідини на виході), t_{PV} (середня температура фотоелементу) були використані для того, щоб перевірити, чи суттєво впливає спосіб задавання тип внутрішнього джерела тепла при поглинання сонячної радіації шаром рідини (постійний за товщиною, або змінний), на результати розрахунку за формулами (5.19)-(5.29). Вихідна потужність фотоелементу розраховувалася аналогічно за допомогою методів, запропонованих в [10] та [71] з використанням отриманих при CFD моделюванні значень температур фотоелементу.

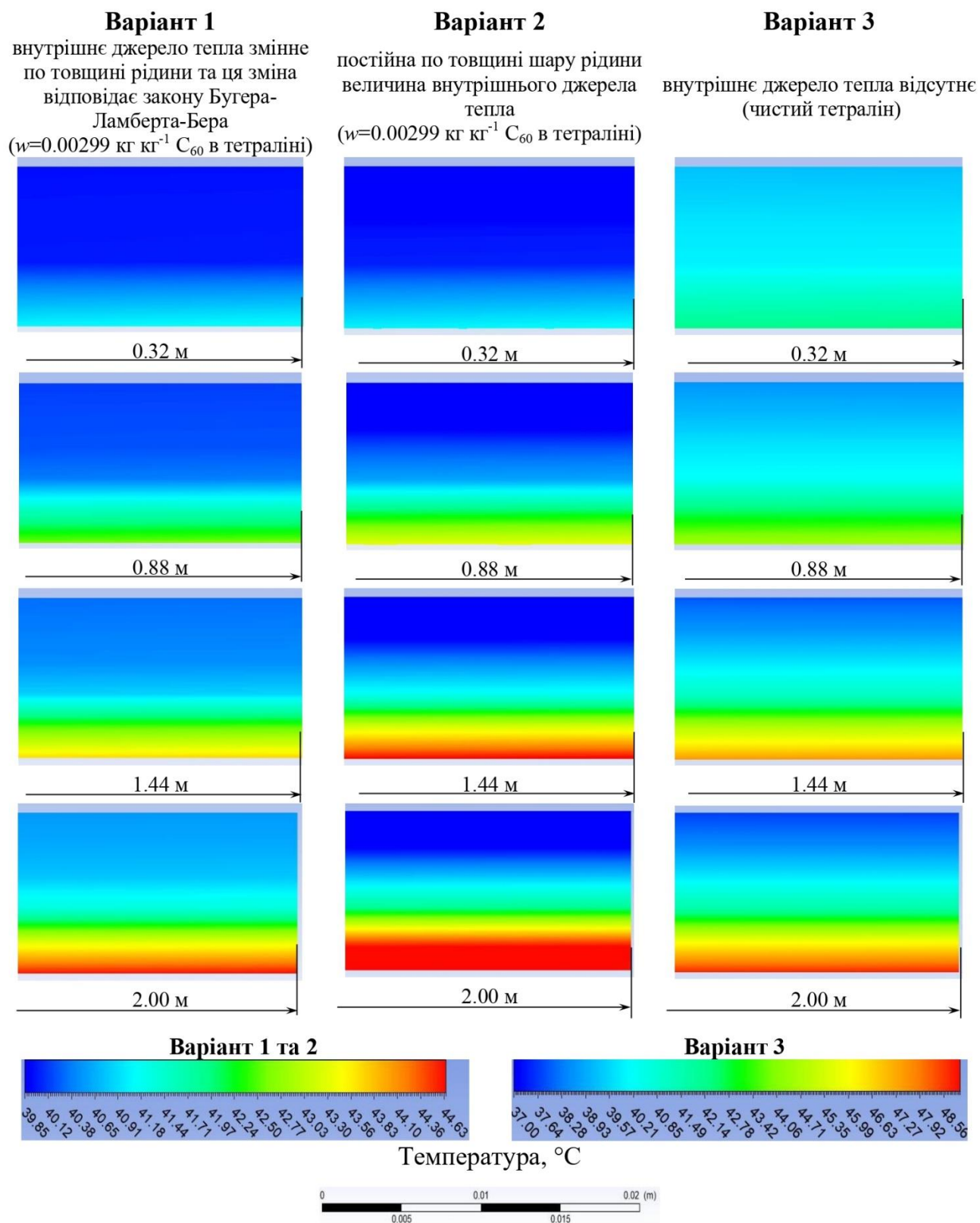


Рисунок 5.9 - Результати CFD моделювання вертикальних перерізів каналу з рідиною на різних відстанях від входу рідини в PV/Т систему при $t_{in}=40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ та $\nu = 0,03 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$

Підсумок результатів, отриманих за допомогою CFD моделювання і розрахованих за формулами (5.19)-(5.29) представлено в таблиці 5.3. Як видно з таблиці 5.3, для варіанту 1, отримано найбільш рівномірний розподіл температури. Температура фотоелементу для цього випадку є найнижчою, що, відповідно, дає певні переваги. Однак різниця в середній температурі фотоелементів, що отримана з причини різних способів задавання внутрішнього джерела тепла в рідині, не є значною, та слабо впливає на зміну ефективності фотоелементу (рис. 5.9). У той же час середня температура рідини, розрахована за формулами (5.19)-(5.29) ідеально відповідають результатам CFD.

Таблиця 5.3 - Результати розрахунку та CFD моделювання ефективності комбінованої PV/T системи

Параметр	Розрахунок за (4.2)-(4.11) варіант 2	Розрахунок за (4.2)-(4.11) варіант 3	CFD моделювання варіант 1	CFD моделювання варіант 2	CFD моделювання варіант 3
Середня температура рідини, °C	40.95	40.82	41.03	41.02	40.81
Середня температура фотоелементу, °C	47.3 °C	53.80	45.02	45.65	49.88
Теплова потужність на виході, Вт м ⁻²	458.7	396.3	498.3	493.5	391.8
Електрична потужність на виході, Вт м ⁻²	114.0	173.1	115.8	115.3	177.9
$I_0 \cdot \eta_{opt}$ (перевірка балансу), Вт м ⁻²	711	711	754	742	700
Відхилення енергетичного балансу	-	-	5,8 %	4,4 %	-1,5 %

З проведеного аналізу чітко видно, що спосіб завдання потужності внутрішнього джерела теплоти при поглинанні світла рідиною (варіанти 1-3) не впливає суттєво на результати моделювання з використанням рівнянь (5.19)-(5.29). Максимальне відхилення енергетичного балансу не перевищує 5,8 % - таблиця 5.3. Тим не менш, для інших умов, а також для рідин з більш високим і ширшим спектром поглинання, цей ефект буде вищим і його необхідно належним чином

враховувати під час моделювання.

5.6 Висновки за розділом

1. За результатами розрахункового моделювання ефективності плоского PV/T колектора з використанням нанофлюїду тетралін/ C_{60} як теплоносія та абсорбера сонячного випромінювання було показано можливість досягти значення загального ККД на рівні 60,4 % (при параметрах оцінки, що відповідають регламенту (ЄС) № 811/2013, тобто при різниці температур між навколишнім середовищем та теплоносієм 40 °C).

2. За результатами розрахункового моделювання показане, що зміна концентрації фулерену C_{60} у тетраліні практично не впливає на загальний ККД колектора (в межах 0,5 %). Зміна концентрації C_{60} у нанофлюїді тетралін/ C_{60} дозволяє регулювати розподіл поглинутої сонячної енергії в колекторі між виробленою електричною та тепловою. Загальна кількість зібраної колектором енергія залишається майже постійною. З погляду на більшу цінність електричної енергії, застосування високої концентрації C_{60} у тетраліні є недоцільним.

3. Обґрунтовано доцільність завдання об'ємної густини потужності внутрішнього джерела теплоти (що виникає внаслідок поглинання сонячної радіації шаром нанофлюїду тетралін/ C_{60}) як сталої за об'ємом величини під час чисельного моделювання процесів у PV/T-колекторі. На основі виконаного чисельного моделювання процесів у PV/T-колекторі показане, що спосіб завдання потужності внутрішнього джерела теплоти не впливає суттєво на результати моделювання. Максимальне відхилення у енергетичному балансі при застосуванні спрощеної методики у порівнянні з більш фізично обґрунтованим методом (зміна потужності джерела теплоти відповідає закону Бугера-Ламберта-Бера) не перевищує 5,8 %. Отриманий результат буде сприяти суттєвому спрощенню методики розрахунку ефективності PV/T-колекторів.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально встановлено, що спектр поглинання нанофлюїду тетралін/ C_{60} є придатним як для прямого поглинання сонячного випромінювання, так і для комбінованих фотоелектричних/теплових колекторів зі спектральним розділенням енергії сонячного випромінювання, завдяки різкому зрізу спектра безпосередньо перед ідеальним оптичним вікном фотоелементів (близько 650 нм).

2. Показано, що масова частка 0,00655 фулерену C_{60} у нанофлюїді тетралін/ C_{60} призводить до зростання його коефіцієнту динамічної в'язкості, однак теплопровідність, густина та питома теплоємність залишаються незмінними у межах точності вимірювання.

3. Показано, що додавання фулерену C_{60} по-різному впливає на різницю ентальпій плавлення та кристалізації технічного парафіну. При кристалізації C_{60} призводить до збільшення різниці ентальпії фазового переходу, а при плавленні - до зменшення. При цьому зі збільшенням вмісту C_{60} різниця ентальпії плавлення та кристалізації зменшується. Методом рентгенівської дифрактометрії встановлено, що малі концентрації C_{60} (від 0,000124 масової частки) викликають зміну розміру елементарної комірки кристалічної ґратки технічного парафіну. Показано, що максимальний об'єм елементарної комірки спостерігається при масовій частці 0,000524 C_{60} , а різниця ентальпій плавлення і кристалізації при цій концентрації майже зникає.

4. Комп'ютерним моделюванням показана можливість застосування рівнянь Блазіуса та Пуазейля для розрахунку коефіцієнту втрат напору на тертя при течії нанофлюїду тетралін/фулерен C_{60} , при цьому для розрахунків використовується в'язкість нанофлюїду.

5. Методом динамічного розсіяння світла встановлено збільшення гідродинамічного радіуса фулерену C_{60} у нанофлюїді на основі тетраліну при збільшенні концентрації C_{60} . Моделювання показало, що саме цей ефект є причиною зміни в'язкості зі збільшенням масової частки C_{60} .

6. За результатами розрахункового моделювання показано, що зміна концентрації фулерену C_{60} у тетраліні практично не впливає на загальний ККД плоского комбінованого фотоелектричного/теплого колектора. Зміна концентрації C_{60} у нанofлюїді тетралін/ C_{60} дозволяє регулювати розподіл поглинутої сонячної енергії в колекторі між виробленою електричною та тепловою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Agarwal A., Sarviya R.M. Characterization of commercial grade paraffin wax as latent heat storage material for solar dryers. *Mater. Today: Proc.* 2017. Vol. 4(2). P. 779-789. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.086>
2. Ahmad S. H. A., Saidur R., Mahbubul I. M., Al-Sulaiman F. A. Optical properties of various nanofluids used in solar collector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2017. Vol. 73. P. 1014–1030. doi:10.1016/j.rser.2017.01.173.
3. Ali H. M., Arshad W. Effect of channel angle of pin-fin heat sink on heat transfer performance using water based graphene nanoplatelets nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2017. Vol. 106. P. 465-472. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.08.061>
4. Al-Rashed M. H., Dzido G., Korpyś M., Smółka J., Wójcik J. Investigation on the CPU nanofluid cooling. *Microelectronics Reliability.* 2016. Vol.63. P. 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2016.06.016>
5. Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragò O. M., Iatì M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2017. Vol. 29. 203002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>
6. An W., Li J., Ni J., Taylor R.A., Zhu T. Analysis of a temperature dependent optical window for nanofluid-based spectral splitting in PV/T power generation applications. *Energy Conversion Manage.* 2017. Vol. 151. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.080>
7. Anoop K. B., Sundararajan T., Das S. K. Effect of particle size on the convective heat transfer in nanofluid in the developing region. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2009. Vol. 52(9-10). P. 2189–2195. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.063>
8. Avdeev M. V., Aksenov V. L., Tropin T. V. Models of cluster formation in solutions of fullerenes. *Journal of Physical Chemistry A.* 2010. Vol. 84(8). P. 1273-1283. <https://doi.org/10.1134/S0036024410080017>
9. Azmi W. H., Sharma K. V., Mamat R., Najafi G., Mohamad M. S. The

enhancement of effective thermal conductivity and effective dynamic viscosity of nanofluids—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 53. P. 1046–1058. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.081>

10. Balakin B. V., Zhdaneev O. V., Kosinska A., Kutsenko K. V. Direct absorption solar collector with magnetic nanofluid: CFD model and parametric analysis. *Renewable energy*. 2019. Vol. 136. P. 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.095>

11. Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*. 2008. Vol. 8. P. 902–907. doi:10.1021/nl0731872.

12. Beck M. P., Yuan Y., Warriar P., Teja A. S. The effect of particle size on the thermal conductivity of alumina nanofluids. *Journal of Nanoparticle research*. 2009. Vol.11(5). P. 1129–1136. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9500-2>

13. Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*. 2000. Vol. 84. P. 4613–4616. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4613>.

14. Birkholz M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 378 p.

15. Black S., Szuhánszki J., Pranzitelli A., Ma L., Stanger P. J., Ingham D. B. Pourkashanian M. Effects of firing coal and biomass under oxy-fuel conditions in a power plant boiler using CFD modelling. *Fuel*. 2013. Vol. 113. P. 780–786. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.075>Get rights and content

16. Borysov V., Kvasnytskyi B., Khliiev N., Zhelezny V., Gotsulski V. Effect of the Adsorbed on the Nanoparticles Surface Air Components on the Nanofluid Colloidal Stability: An Experimental Study. *2023 IEEE 13th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Bratislava, Slovakia. 2023. <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310705>.

17. Brant J. A., Labille J., Bottero J.-Y., Wiesner M. R. Characterizing the impact of preparation method on fullerene cluster structure and chemistry. *Langmuir*. 2006. Vol. 22(8). P. 3878–3885. doi:10.1021/la053293o.

18. Briclot A., Henry J.F., Popa C., Nguyen C.T., Fohanno S. Experimental investigation of the heat and fluid flow of an Al₂O₃-water nanofluid in the laminar-turbulent transition region. *Int. J. Therm. Sci.* 2020. Vol. 158. 106546. [10.1016/j.ijthermalsci.2020.106546](https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2020.106546)
19. Buongiorno J. Convective Transport in Nanofluids. *Journal of Heat Transfer*. 2006. Vol. 128(3). P. 240–250. doi:10.1115/1.2150834.
20. Chen K.L., Elimelech M. Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles. *Langmuir*. 2006. Vol. 22. P. 10994–11001. doi:10.1021/la062072v.
21. Chen K.L., Elimelech M. Relating colloidal stability of fullerene (C₆₀) nanoparticles to nanoparticle charge and electrokinetic properties. *Environmental Science & Technology*. 2009. Vol. 43(19). P. 7270–7276. doi:10.1021/es900185p.
22. Choi S. U. S., Eastman J. A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *Proc. ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*. San Francisco (CA, USA), 1995. P. 99–106.
23. Cholakova D., Denkov N. Rotator phases in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 269. P. 7-42. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.001>
24. Clavell-Grunbaum D., Strauss H.L., Snyder R.G. Structure of model waxes: conformational disorder and chain packing in crystalline multicomponent n-alkane solid solutions. *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101 (3). P. 335–343. <https://doi.org/10.1021/jp962616+>.
25. Craig S.R., Hastie G.P., Roberts K.J., Sherwood J.N. Investigation into the structures of some normal alkanes within the homologous series C₁₃H₂₈ to C₆₀H₁₂₂ using high-resolution synchrotron X-ray powder diffraction, *J. Mater. Chem.* 1994. Vol. 4 (6). P. 977–981. <https://doi.org/10.1039/JM9940400977>.
26. Cullity B. D., Stock S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p.
27. Das S. K., Choi S. U. S., Patel H.E. Heat Transfer in Nanofluids – A Review. *Heat Transfer Engineering*. 2006. Vol. 27(10). P. 3–19. <https://doi.org/10.1080/01457630600904593>.

28. Deguchi S., Alargova R.G., Tsujii K. Stable Dispersions of Fullerenes, C60 and C70, in Water. Preparation and Characterization. *Langmuir*. 2001. Vol. 17(19). P. 6013–6017. <https://doi.org/10.1021/la010651o>.
29. Demirkır Ç., Ertürk H. Convective heat transfer and pressure drop characteristics of graphene-water nanofluids in transitional flow. *Int. Commun. Heat Mass Transfer*. 2021. Vol. 121. 105092. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2020.105092>
30. Diky V.V., Zhura L.S., Kabo A.G., Markov V.Y., Kabo G.J. High-temperature heat capacity of C60 fullerene. *Fullerene Sci. Technol*. 2001. Vol. 9(4). P. 543-551. <https://doi.org/10.1081/FST-100107155>
31. Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D., Behar E., Ruffier-Meray V. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization. *J. Chem. Eng. Data*. 2002. Vol. 47 (2). P. 115–143. <https://doi.org/10.1021/je0100084>.
32. Duangthongsuk W., Wongwises S. Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂-water nanofluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2009. Vol. 33(4). P. 706–714. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2009.01.005>
33. Eastman J.A., Choi S. U. S., Li S. Yu W., Thompson L.J. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2001. Vol. 78(6). P. 718–720. doi:10.1063/1.1341218.
34. Eastman J.A., Phillpot S.R., Choi S. U. S., Keblinski P. Thermal transport in nanofluids. *Annual Review of Materials Research*. 2004. Vol. 34. P. 219–246. doi:10.1146/annurev.matsci.34.052803.090621.
35. Ebaid M. S., Ghrair A. M., Al-Busoul M. Experimental investigation of cooling photovoltaic (PV) panels using (TiO₂) nanofluid in water-polyethylene glycol mixture and (Al₂O₃) nanofluid in water-cetyltrimethylammonium bromide mixture. *Energy Conversion and Management*. 2018. Vol. 155. P. 324-343. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.074>
36. Errarte A., Schraml M., Koehler W., Shevtsova V., Bou-Ali M.M., Mialdun A.

Thermophysical, Optical, and Mass Transport Properties of C60 Fullerene Solutions in Toluene and Tetralin. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2022. Vol. 67(9). P. 2160–2173. doi:10.1021/acs.jced.2c00140.

37. Everts M., Meyer J.P. Heat transfer of developing and fully developed flow in smooth horizontal tubes in the transitional flow regime. *Int J Heat Mass Transf.* 2018. Vol. 117. P. 1331–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.10.071>

38. Fortner J. D., Lyon D. Y., Sayes C. M., Boyd A.M., Falkner J.C., Hotze E.M., Alemany L.B., Tao Y.J., Guo W., Ausman K.D., Colvin V.L. C60 in Water: Nanocrystal Formation and Microbial Response. *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39(11). P. 4307–4316. <https://doi.org/10.1021/es048099n>.

39. Ghanbarpour M., Haghighi E. B., Khodabandeh R. Thermal properties and rheological behavior of water based Al₂O₃ nanofluid as a heat transfer fluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2014. Vol.53. P. 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.12.013>

40. Godson L., Raja B., Lal D. M., Wongwises S. E. A. Enhancement of heat transfer using nanofluids-an overview. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2010. Vol. 14(2). P. 629-641. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.004>

41. Goel N., Taylor R. A., Otanicar T. A review of nanofluid-based direct absorption solar collectors: Design considerations and experiments with hybrid PV/Thermal and direct steam generation collectors. *Renewable Energy*. 2020. Vol. 145. P. 903–913. doi:10.1016/j.renene.2019.06.097.

42. Goncalves F. A., Hamano K., Sengers J. V. Density and viscosity of tetralin and trans-decalin. *International journal of thermophysics*. 1989. Vol. 10(4). P. 845-856. <https://doi.org/10.1007/BF00514480>

43. Gore R.A., Crowe C.T. Effect of particle size on modulating turbulent intensity. *Int. J. Multiphase Flow*. 1989. Vol. 15(2). P. 279-285. [https://doi.org/10.1016/0301-9322\(89\)90076-1](https://doi.org/10.1016/0301-9322(89)90076-1)

44. Gorji T. B., Ranjbar A. A. A review on optical properties and application of nanofluids in direct absorption solar collectors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 72. P. 10–32. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.015>

45. Gubba S. R., Ingham D. B., Larsen K. J., Ma L., Pourkashanian M., Tan H. Z., ... Zhou H. Numerical modelling of the co-firing of pulverised coal and straw in a 300 MWe tangentially fired boiler. *Fuel Processing Technology*. 2012. Vol. 104. P. 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.011>
46. Hadjieva M., Kanev S., Argirov J. Thermophysical properties of some paraffins applicable to thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1992. Vol. 27 (2). P. 181–187. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(92\)90119-A](https://doi.org/10.1016/0927-0248(92)90119-A;);
47. Hale G. M., Query M. R. Optical Constants of Water in the 200-nm to 200-microm Wavelength Region. *Applied optics*. 1973. Vol. 12 (3). P. 555-63. <https://doi.org/10.1364/AO.12.000555>
48. Hamilton R. L., Crosser O. K. Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1962. Vol. 1(3). P. 187–191. doi:10.1021/i160003a005.
49. Handbook of Optical Metrology. Edited by Toru Yoshizawa. 2nd ed– Boca Raton: CRC Press, 2015.
50. He Y, Hu Y, Li H. An Ag@TiO₂/ethylene glycol/water solution as a nanofluid-based beam splitter for photovoltaic/thermal applications in cold regions. *Energy Convers Manage*. 2019. Vol. 198. 111838 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111838>
51. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D. S. Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., De Vries M. Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C₆₀, from Gas-Phase Electron Diffraction. *Science*. 1991. Vol. 254(5030). P. 410–412. doi:10.1126/science.254.5030.410.
52. Hetsroni G. Particles-turbulence interaction. *Int. J. Multiphase Flow*. 1989. Vol. 15(5). P.735-746. [https://doi.org/10.1016/0301-9322\(89\)90037-2](https://doi.org/10.1016/0301-9322(89)90037-2)
53. Hlek Ya., Ivchenko D., Khliyeva O., Zhelezny V., Zheliba Yu. Effect of fullerene C₆₀ admixture in paraffin wax on the refractive index and phase transition temperatures. *Physics of aerodisperse systems*. 2022. Vol. 60. P. 79-92. <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2021.59.227112>
54. Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A. Thermal conductivity of single-walled

carbon nanotubes. *Physical Review B*. 1999. Vol. 59(4). P. R2514–R2516. doi:10.1103/PhysRevB.59.R2514.

55. IUPAC. Colloidal dispersion. Compendium of Chemical Terminology (the Gold Book). 2019. doi:10.1351/goldbook.C01174.

56. Jenkins R., Snyder R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. New York: Wiley, 1996.

57. Karami N., Rahimi M. Heat transfer enhancement in a PV cell using Boehmite nanofluid. *Energy conversion and management*. 2014. Vol. 86. P. 275-285. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.037>

58. Kasaeian A., Eshghi A. T., Sameti M. A review on the applications of nanofluids in solar energy systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 43. P. 584-598. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.020>

59. Keblinski P., Eastman J. A., Cahill D. G. Nanofluids for thermal transport. *Materials Today*. 2005. Vol. 8(6). P. 36–44. doi:10.1016/S1369-7021(05)70936-6.

60. Keblinski P., Phillpot S. R., Choi S. U. S., Eastman J.A. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2002. Vol. 45(4). P. 855–863. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(01\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00175-2).

61. Khairul M.A., Doroodchi E., Azizian R., Moghtaderi B. The influence of different flow regimes on heat transfer performance and exergy loss of Al₂O₃/DI-water and CuO/DI-water nanofluids. *Appl. Therm. Eng.* 2017. Vol. 122. P. 566-578. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.05.035>

62. Khliiev N. The thermal conductivity enhancement of nanofluids: possible hypotheses. *Ukrainian student conference "Significant Achievements in Science and Technology"*. Kyiv, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute. 2017, November 15. P. 50-53.

63. Khliiev N., Gotsulski V., Khliyeva O. Transport phenomena during nanofluids flow in channels in the laminar-turbulent transition region. *IEEE 14th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Riga, Latvia, Sep. 8-13, 2024. <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739719>.

64. Khliiev N., Khliyeva O., Nikulin A., Zhelezny V., Palomo del Barrio E. Modeling of the total efficiency of hybrid photovoltaic/thermal collector working in the direct solar energy absorption mode 15th Int. *Conf. on Energy Storage ENRSTOCK 2021*. 9 – 11 June 2021, Ljubljana, Slovenia. P. 123-124.
65. Khliyeva O., Korniiievych S., Borysov V., Shestopalov K., Khliiev N., Gotsulskyi V. Fullerene C₆₀ as a Promising Additive to Refrigeration Compressor Oil: Apparent Solubility Limit Evaluation. *IEEE 15th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Bratislava, Slovakia, Sep. 7-12, 2025.
66. Khliyeva O., Zhelezny V., Khliiev N., Hlek Y. The Semi-empirical Approach for Newtonian Nanofluids Viscosity Predicting. *2020 IEEE 10th Int. Conf. “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP)*, Sumy, Ukraine, 2020. <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309562>
67. Khliyeva O.Ya., Zhelezny V.P., Nikulin A.G., Lapardin M., Ivchenko D.O., Palomo del Barrio E. Paraffin wax enhanced with carbon nanostructures as phase change materials: preparation and thermal conductivity measurement. *2021 IEEE 11th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2021)*. Odesa, Ukraine, Sept. 5-11, 2021. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568522>
68. Khliiev N., Nikulin A. Feasibility estimation of new schematic solution of hybrid photovoltaic/thermal collector with direct solar energy absorption. *Int. conf. “Functional materials for innovative energy”*, Kyiv, May, 2021. pp. 57.
69. Khoshvaght-Aliabadi M., Sahamiyan M. Performance of nanofluid flow in corrugated minichannels heat sink (CMCHS). *Energy conversion and management*. 2016. Vol. 108. P. 297-308 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.026>
70. Klug H. P., Alexander L. E. *X-ray Diffraction Procedures*. 2nd ed. New York: Wiley, 1974.
71. Kozlov A. V., Kolker A. M., Manin N. G., Islamova N. I. Polythermal study of C₆₀ solubility in tetralin. *Mendeleev Communications*. 2007. Vol. 17. P. 362-363. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.11.023>
72. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*. 1990. Vol. 347. P. 354–358. doi:10.1038/347354a0.

73. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 162–163. doi:10.1038/318162a0.
74. Kuleshov G.G. Broad phase transitions of the first kind. *J. Eng. Phys.* 1980. Vol. 38 (4). P. 417–419. <https://doi.org/10.1007/BF00866475>.
75. Lamosa R. A. Experimental characterization of the flow and heat transfer inside a horizontal circular tube using C60/tetralin nanofluid: Master's thesis. Lisboa, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 2019. 72 p.
76. Lamosa R. A., Motovoy I., Khliiev N., Nikulin A., Khliyeva O., Moita A. S., Krupanek J., Grosu Ya., Zhelezny V., Moreira A. L., Palomo del Barrio E. Tetralin+C60 solutions for thermal management of flat-plate PV/T collector. *Energy Conversion and Management*. 2021, Vol. 248, 114799 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114799>
77. Li C., B. Zhang, Q. Liu. N-eicosane/expanded graphite as composite phase change materials for electro-driven thermal energy storage. *J. Energy Storage*. 2020. Vol. 29. 101339. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101339>
78. Li Q., Xuan Y. Convective heat transfer and flow characteristics of Cu-water nanofluid. *Science in China Series E: Technological Science*. 2002. Vol. 45(4). P. 408–416. <https://doi.org/10.1360/02ye9047>
79. Li Q., Xuan Y. Investigation on Convective Heat Transfer and Flow Features of Nanofluids. *Journal of Heat Transfer*. 2003. Vol. 125 (1). P. 151–155. <https://doi.org/10.1115/1.1532008>
80. Liu D., Yu L. Single-phase thermal transport of nanofluids in a minichannel. *J. Heat Transfer*. 2011. Vol. 133(3). 031009. <https://doi.org/10.1115/1.4002462>
81. Looser R., Vivar M., Everett V. Spectral characterisation and long-term performance analysis of various commercial Heat Transfer Fluids (HTF) as Direct-Absorption Filters for CPV-T beam-splitting applications. *Appl Energy*. 2014. Vol. 113. P. 1496–511. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.001>
82. Ma X., Bouchard D. Formation of aqueous suspensions of fullerenes. *Environmental Science & Technology*. 2009. Vol. 43(2). P. 330–336. doi:10.1021/es801833p.
83. Ma X., Wigington B., Bouchard D. Fullerene C60: surface energy and interfacial

interactions in aqueous systems. *Langmuir*. 2010. Vol. 26(14). P. 11886–11893. doi:10.1021/la101109h.

84. Mahian O., Kolsi L., Amani M., Estellé P., Ahmadi G., Kleinstreuer C., Marshall J.S., Siavashi M., Taylor R.A., Niazmand H., Wongwises S. Recent advances in modeling and simulation of nanofluid flows-Part I: Fundamentals and theory. *Phys. Rep.* 2019. Vol. 790. P. 1-48. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2018.11.004>

85. Marcus Y., Smith A. L., Korobov M. V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Stukalin E.B. Solubility of C60 Fullerene. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001. Vol. 105(13). P. 2499–2506. doi:10.1021/jp0023720.

86. Matsuo T., Suga H., David W. I. F., Ibberson R. M., Bernier P., Zahab A., Fabre C., Rassat A., Dworkin A. The heat capacity of solid C60. *Solid state commun.* 1992. Vol. 83(9). P. 711-715. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90149-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90149-4)

87. Maïga S. E. B., Nguyen C. T., Galanis N., Roy G., Mar'e T., Coqueux M. Heat transfer enhancement in turbulent tube flow using Al2O3 nanoparticle suspension. *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*. 2006. Vol. 16(3). P. 275–292. <https://doi.org/10.1108/09615530610649717>

88. Maïga S. E. B., Palm S. J., Nguyen C. T., Roy G., Galanis N. Heat transfer enhancement by using nanofluids in forced convection flows. *International Journal of Heat and Fluid Flow*. 2005. Vol. 26 (4). P. 530–546. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2005.02.004>

89. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113(7). P. 5149-5193. <https://doi.org/10.1021/cr3005026>.

90. Mercatelli L., Sani E., Fontani D., Martelli F., Di Ninni P., Barison S., Pagura C., Agresti F., Jafrancesco D. Absorption and scattering properties of carbon nanohorn-based nanofluids for direct sunlight absorbers. *Nanoscale Research Letters*. 2011. Vol. 6. 282. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-282>

91. Meyer J. P., McKrell T. J., Grote K. The influence of multi-walled carbon nanotubes on singlephase heat transfer and pressure drop characteristics in the transitional flow regime of smooth tubes. *International Journal of Heat and Mass*

Transfer. 2013. Vol. 58(1-2). P. 597–609.

<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.11.074>

92. Modest M. F., Mazumder S. Radiative heat transfer. Academic Press, 2021. p. 1016.

93. Moghaieb H.S., Amendola V., Khalil S., Chakrabarti S., Maguire P., Mariotti D. Nanofluids for direct-absorption solar collectors - DASCs: a review on recent progress and future perspectives. *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13(7). 1232. <https://doi.org/10.3390/nano13071232>

94. Müller A. The crystal structure of the normal paraffins at temperatures ranging from that of liquid air to the melting points. *R. Soc. Proc. A*. 1930. Vol. 127 (6). P. 417–432. <https://doi.org/10.1098/rspa.1930.0068>.

95. Murshed S. M. S., Leong K. C., Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂-water based nanofluids. *International Journal of thermal sciences*. 2005. Vol.44(4). P. 367-373. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2004.12.005>

96. Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M., Geim A.K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*. 2008. Vol. 320. P. 1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>.

97. Naphon P., Nakharintr L. Heat transfer of nanofluids in the mini-rectangular fin heat sinks. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2013. Vol. 40. P. 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2012.10.012>

98. Nguyen C. T., Desgranges F., Roy G., Galanis N., Maré T., Boucher E., Mintsu H. A. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids–hysteresis phenomenon. *International journal of heat and fluid flow*. 2007. Vol.28(6). P. 1492-1506. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2007.02.004>

99. Nikulin A., Moita A.S., Moreira A.L.N., Murshed S.M.S., Huminic A., Grosu Y., Faik A., Nieto-Maestre J., Khliyeva O. Effect of Al₂O₃ nanoparticles on laminar, transient and turbulent flow of isopropyl alcohol. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2019. Vol. 130. P. 1032-1044. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.10.114>

100. Osman S., Sharifpur M., Meyer J.P. Experimental investigation of convection heat transfer in the transition flow regime of aluminium oxide-water nanofluids in a

rectangular channel. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2019. Vol. 133. P. 895-902. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.12.169>

101. Otanicar T. P., Taylor R. A., Telang C. Photovoltaic/thermal system performance utilizing thin film and nanoparticle dispersion based optical filters. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2013. Vol. 5(3). P. 033124. <https://doi.org/10.1063/1.4811095>

102. Otanicar T.P., Phelan P.E., Prasher R.S., Rosengarten G., Taylor R.A. Nanofluid-based direct absorption solar collector. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2010. Vol. 2. 033102. doi:10.1063/1.3429737.

103. Pak B. C., Cho Y. I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Experimental Heat Transfer*. 1998. Vol. 11(2). P. 151–170. <https://doi.org/10.1080/08916159808946559>

104. Prylutskyy Y.I., Petrenko V.I., Ivankov O.I., Kyzyma O.A., Bulavin L.A., Litsis O.O., Evstigneev M.P., Cherepanov V.V., Naumovets A.G., Ritter U. On the Origin of C60 Fullerene Solubility in Aqueous Solution. *Langmuir*. 2014. Vol. 30. P. 3967–3970. doi:10.1021/la404976k.

105. Putnam S.A., Cahill D.G., Braun P.V., Ge Z., Shimmin R.G. Thermal conductivity of nanoparticle suspensions. *Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 99(8). 084308. doi:10.1063/1.2189933.

106. Qi C., Hu J., Liu M., Guo L., Rao Z. Experimental study on thermo-hydraulic performances of CPU cooled by nanofluids. *Energy Conversion and Management*. 2017. Vol. 153. P. 557-565. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.041>

107. Rahman M. T. H., Horri M. A., Saad A. H. M. A Review on Graphene Derivatives-Based Nanofluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59 (22). doi:10.1021/acs.iecr.0c00865

108. Rahman M.A., Hasnain S.M., Pandey S., Tapalova A., Akylbekov N., Zairov R. Review on Nanofluids: Preparation, Properties, Stability, and Applications. *ACS Omega*. 2024. Vol. 9(30). P. 32328-32349. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03279>

109. Rajnak M., Kopčanský P., Kurimsky J., Bokes P., Bulatović G., Gal L., Bucko S., Tothova J., Cimbala R., Kopcansky P. Thermal and dielectric performance of trans-

former oil-based nanofluid with fullerene C60 nanoparticles. *Scientific Reports*. 2026. doi:10.1038/s41598-026-43994-8.

110. Rajňák M., Kurimský J., Paulovičová K., Franko M., Dolník B., Cimbala R., Timko M., Kopčanský P., Girman V., Lisnichuk M. Dielectric and thermal performance of a C60-based nanofluid and a C60-loaded ferrofluid. *Physics of Fluids*. 2022. Vol. 34(10). 107106. doi:10.1063/5.0117899.

111. Rathore P.K., Shukla S. K. Improvement in thermal properties of PCM/Expanded vermiculite/expanded graphite shape stabilized composite PCM for building energy applications, *Renewable Energy*. 2021. Vol. 176. P. 295-304. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.068>

112. Rudyak V.Y., Minakov A.V., Guzey D.V., Zhigarev V.A., Pryazhnikov M.I. On laminar-turbulent transition in nanofluid flows. *Thermophys. Aeromech.* 2016. Vol. 23(5). P.773-776. <https://doi.org/10.1134/S0869864316050164>

113. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97(13). P. 3379-3383, <https://doi.org/10.1021/j100115a049>.

114. Said Z., Saidur R., Rahim N. A. Optical properties of metal oxides based nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 59. P. 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.10.010>

115. Saidur R., Leong K. Y., Mohammed H. A. A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2011. Vol. 15(3). P. 1646-1668. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.035>

116. Sani E., Mercatelli L., Barison S. et al. Potential of carbon nanohorn-based suspensions for solar thermal collectors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. Vol. 95. P. 2994–3000. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.06.011>

117. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry. *Haake Karlsruhe*. 1994.

118. Sezer N., Atieh M. A., Koç M. A comprehensive review on synthesis, stability, thermophysical properties, and characterization of nanofluids. *Powder technology*. 2019. Vol. 344. P. 404-431. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.016>

119. Sirota E. B., King H. E., Singer D. M., Shao H. Rotator phases of the normal alkanes: an X-ray scattering study. *Journal of Chemical Physics*. 1993. Vol. 98. P. 5809–5824. <https://doi.org/10.1063/1.464874>
120. Steele A., Bayer I.S., Loth E. Pipe flow drag reduction effects from carbon nanotube additives. *Carbon*. 2014. Vol. 77. P. 1183-1186. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.016>
121. Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Smith N.K. High-temperature heat-capacity measurements and critical property determinations using a Differential Scanning Calorimeter: Results of measurements on toluene. Tetralin and JP-10. (No. NIPER-395). *National Inst. for Petroleum and Energy Research, Bartlesville, OK (USA)*. 1989.
122. Stephan P., Kabelac S., Kind M., Martin H., Mewes D., Schaber K. VDI Heat Atlas, Springer, 2010. 1585 p.
123. Subasi A., Ozdemir M.R., Estellé P. A review on laminar-to- turbulent transition of nanofluid flows. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022. Vol. 147(24). P. 14765-14786. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11606-y>
124. Suresh S., Venkitaraj K. P., Selvakumar P., Chandrasekar M. Effect of Al₂O₃-Cu/water hybrid nanofluid in heat transfer. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2012. Vol. 38. P. 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2011.11.007>
125. Tanaka T., Eaton J.K. Classification of turbulence modification by dispersed spheres using a novel dimensionless number. *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101(11). 114502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.114502>
126. Tang X. Crystal Structure, Phase Behaviour and Kinetics Associated with the Crystallisation of Octadecane, Hexadecane, and Mixtures Thereof. PhD Thesis. The University of Leeds. 2017. <https://core.ac.uk/download/pdf/83935101.pdf>.
127. Taylor R. A., Phelan P. E., Otanicar T. P., Adrian R., Prasher R. Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors. *Nanoscale Research Letters*. 2011. Vol. 6. 225. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-225>.
128. Trník A., Vozár L. Modeling of heat capacity peaks and enthalpy jumps of

phase-change materials used for thermal energy storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2017. Vol. 107. P.123-132. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.024>

129. Turner W.R. Normal Alkanes. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1971. Vol. 10 (3). P. 238–260. <https://doi.org/10.1021/i360039a003>.

130. Tyagi H., Phelan P., Prasher R. Predicted efficiency of a low-temperature nanofluid-based direct absorption solar collector, *ASME J Solar Energy Eng.* 2009. Vol. 131 (4). 041004. <https://doi.org/10.1115/1.3197562>

131. Ukrainczyk N., Kurajica S., Sipuši J. Thermophysical comparison of five commercial paraffin waxes as latent heat storage materials. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2010. Vol. 24 (2). P. 129–137. <https://hrcak.srce.hr/file/83716>.

132. Vajjha R. S., Das D. K., Kulkarni D. P. Development of new correlations for convective heat transfer and friction factor in turbulent regime for nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2010. Vol. 53(21-22). P. 4607–4618. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.06.032>

133. Wahab A., Hassan A., Qasim M. A., Ali H. M., Babar H., Sajid M. U. Solar energy systems–potential of nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 289. P. 111049. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111049>

134. Wang C.I., Hua C.C., Chen S.A. Solubility of C60 and PCBM in Organic Solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015. Vol. 119(45). P. 14496–14504. doi:10.1021/acs.jpcc.5b07399.

135. Wang J., Yang X., Klemeš J.J., Tian K., Ma T., Sunden B. A review on nanofluid stability: preparation and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023. Vol. 188. 113854. doi:10.1016/j.rser.2023.113854.

136. Wang X.-Q., Mujumdar A. S. A review on nanofluids - Part II: Experiments and applications. *Brazilian journal of chemical engineering*. 2008. Vol. 25(04). P. 631–648. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000400002>

137. Wilcox D. C. Formulation of the kw turbulence model revisited. *AIAA journal*. 2008. Vol. 46 (11). P. 2823-2838. <https://doi.org/10.2514/1.36541>

138. Xing M., Wang R., Yu J. Application of fullerene C60 nano-oil for performance

enhancement of domestic refrigerator compressors. *International Journal of Refrigeration*. 2014. Vol. 40. P. 398–403. doi:10.1016/j.ijrefrig.2013.12.004.

139. Ying Q., Marecek J., Chu B. Solution behavior of buckminsterfullerene (C₆₀) in benzene. *The Journal of chemical physics*. 1994. Vol. 101(4). P. 2665-2672. <https://doi.org/10.1063/1.467646>

140. Zhang J., Diao Y., Zhao Y., Zhang Y. Experimental study of TiO₂–water nanofluid flow and heat transfer characteristics in a multiport minichannel flat tube. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2014. Vol. 79. P. 628-638. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.08.071>

141. Zhelezny V., Ivchenko D., Hlek Ya., Khliyeva O., Zajdel P., Shestopalov K., Khliiev N., Grosu Ya. Effect of fullerene C₆₀ on phase transition enthalpy of paraffin wax: calorimetry and structural analysis. *J Energy Storage*. 2023. Vol. 72, Part E. 108713 <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108713>

142. Zhelezny V., Ivchenko D., Khanchych K., Hlek Ya., Khliiev N. Fluctuation model for predicting the heat capacity of nanofluids on the boiling line. *10th Rostocker Int. Conf. Technical Thermodynamics Thermophysical Properties and Energy Systems*. Rostock, Germany, 2021, 9-10 September. P. 65.

143. Zhelezny V., Khliyeva O., Motovoy I., Lukianov N. An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol-Al₂O₃ nanoparticles. *Thermochim. Acta*. 2019. Vol. 678. 178296. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.05.011>

144. Zhelezny V., Motovoy I., Khanchych K., Sechenyh V., Hlek Ya. Temperature and concentration dependencies of the saturated vapor pressure for the solutions of nanoparticles AL₂O₃ in isopropanol and fullerenes C₆₀ in o-xylene. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 319. 114362. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114362>

145. Zhelezny V., Motovoy I., Khliyeva O., Lukianov N. An influence of Al₂O₃ nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase. *Thermochim. Acta*. 2019. Vol. 671. P. 170-180. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.11.020>

146. Zhelezny V.P., Khanchych K.Yu., Motovoy I.V., Nikulina A.S. On the nonmonotonous behavior of the thermal properties of fullerene C60/o-xylene solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 338. № 116629. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116629>
147. Zhelezny V.P., Khanchych K.Yu., Motovoy I.V., Nikulina A.S. Viscous behaviour of o-xylene/fullerene C60 solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 328. № 115416. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115416>
148. Zmywaczyk J., Zbińkowski P., Smogór H., Olejnik A., Koniorczyk P. Cooling of high-power led lamp using a commercial paraffin wax. *Int. J. Thermophys.* 2017. Vol. 38. P. 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10765-017-2180-3>
149. Квасницький Б., Борисов В., Хлієв Н., Желєзний В., Гоцульський В., Муратов Н. Експериментальне дослідження впливу технологічних аспектів двоступеневої технології приготування нанофлюїдів на їх стабільність. *Фізика аеродисперсних систем*. 2023. № 61. С.43-54 <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.290954>
150. Константінов О.І., Хлієв Н.О. Матеріали з фазовим переходом на основі пропіленгліколю для низькотемпературного зберігання енергії. *IV міжн. конф. “Функціональні матеріали для інноваційної енергетики”*, Київ, Вересень 20-21, 2023. Р. 92.
151. Ханчич К. Ю. Особливості оптичних і теплофізичних властивостей системи фулерен C60-о-ксилол: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.14. Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова. Одеса, 2021.
152. Хлієва О.Я., Шестопалов К.О., Хлієв Н.О., Корнієвич С.Г. Експериментальне дослідження розчинності фулерену C₆₀ у холодильних мастилах та розчинах вуглеводневих холодоагентів з мастилом. *Фізика аеродисперсних систем*. 2025. № 63. С. 52-62 <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2025.63.347132>

Додаток А
Сертифікати досліджуваних речовин

SIGMA-ALDRICH®sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Fullerene-C₆₀ - 98%

Product Number: 483036
CAS Number: 99685-96-8
MDL: MFCD00151408
Formula: C₆₀
Formula Weight: 720.64 g/mol

**TEST****Specification**

Appearance (Color)
Appearance (Form)
X-Ray Diffraction
Purity (HPLC)

Black
Powder
Conforms to Structure
≥ 97.5 %

Specification: PRD.1.ZQ5.10000008690

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene – anhydrous, 99%

Product Number:

522651

CAS Number:

119-64-2

MDL:

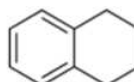
MFCD00001733

Formula:

C₁₀H₁₂

Formula Weight:

132.20 g/mol

**TEST****Specification**

Appearance (Color)

Colorless

Appearance (Form)

Liquid

Infrared spectrum

Conforms to Structure

Purity (GC)

≥ 98.5 %

Water (by Karl Fischer)

≤ 0.005 %

Peroxide

< = 1 ppm

Specification: PRD.1.ZQ5.10000012333

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.



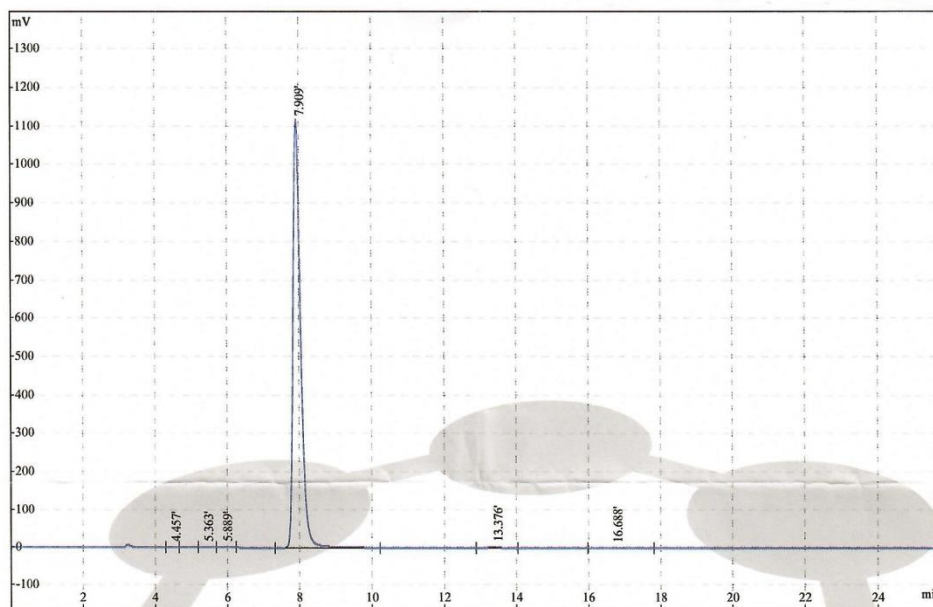
苏州大德碳纳米科技有限公司
Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co., Ltd.

大德之行 携手同成

C60-995纯度分析报告

批号: DCNC60201504001

分析条件: 色谱柱—Buckprep (4.6*250 mm)
样品—250 ppm C60
流动相—100% 甲苯, 流速—1.0 mL/min
检测波长—310 nm, 温度—24℃



C60产品色谱图

C60纯度计算结果

序号	保留时间	名称	浓度	峰面积
1	4.457		0.0296	4823
2	5.363		0.06482	10560
3	5.889		0.06492	10576
4	7.909	C60	99.54	16217723
5	13.376	C70	0.1723	28065
6	16.688		0.1249	20341
总计			100	16292088

注: 以 HPLC 面积比值计算, 纯度为 99.54%

分析人员: 王巢垒



地址: 苏州工业园区星湖街218号生物纳米科技园A3-311 邮编: 215123
电话: 0512-62956123 传真: 0512-62956122
E-mail: sales@dadetechc60.com www.dadetechc60.com

СЕРТИФІКАТ ЯКОСТІ

Назва продукції **парафін тех (Т-3)**
Виробник **Німеччина**

Партія **0000307540**

Дата виробництва **13.09.20**

Гарантійний термін зберігання **13.09.25**

Одержувач **МАЛЕ ПРИВАТНЕ
ПІДПРИЄМСТВО "ТОР"**

№	Показники	Норматив	Випробування
1	Точка застигання, С	52,054,0	53,5
2	Вміст масел, %	1,0 - 5,0	3,67
3	Проплавлення при 25С, 1/10mm	40 - 60	47
4	Кольоровість (Сейбол)	25 - 30	30

Висновок: Якість товару відповідає оригінальному сертифікату виробника



Додаток Б

Підтвердження апробації результатів досліджень



I E E
S A S

Institute of Electrical Engineering
Slovak Academy of Sciences
Dúbravská cesta 9
841 04 Bratislava



Certificate of participation

In the name of IEEE NAP 2023 I hereby confirm that

Nikita Khliiev

ID: 70

participated in the IEEE NAP 2023
10.9.2023 – 15.9.2023 Bratislava

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Camber", written over a faint vertical line.

RNDr. Vladimír Cambel, DrSc.
General Chair & Local Organizing Committee Chair



**2024 IEEE 14th International Conference
"Nanomaterials: Applications & Properties"**

University of Latvia
19 Raiņa bulvāris,
LV-1586 Riga
LATVIA

Email: info@ieeenap.org
Web: <https://ieeenap.org>

September 13th, 2024

Certificate of Attendance

This is to certify that

Nikita Khliiev

attended the 2024 IEEE 14th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties (IEEE NAP-2024)", that was held in Riga on September 8-13, 2024

and presented the poster presentation "**Transport Phenomena During Nanofluids Flow in Channels in the Laminar-turbulent Transition Region**" (ID #1158).

The talk made a valuable contribution to the work of the conference and on behalf of the Organizing Committee we express our sincere gratitude for it.

With kind regards, on behalf of the Organizing Committee,

Dr. Valentine Novosad (Argonne National Laboratory, USA),
Prof. Maksym Pogorelov (University of Latvia, Latvia),
Prof. Alexander Pogrebnjak (Sumy State University, Ukraine),
General Chairs of the IEEE NAP-2024 Conference.

[Handwritten signatures]
A. Pogrebnjak



Certificate of participation

In the name of IEEE NAP 2025 I hereby confirm that

Nikita Khliiev

**ID: 1543 «Fullerene C60 as a Promising Additive to Refrigeration
Compressor Oil: Apparent Solubility Limit Evaluation»**

participated in the IEEE NAP 2025
7.9.2025 – 12.9.2025 Bratislava

RNDr. Vladimír Cambel, DrSc.
General Chair & Local Organizing Committee Chair