

URSZULA DOMAŃSKA - ŻELAZNA

ADRES SŁUŻBOWY

Zakład Technologii Chemicznej i Elektrochemii
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
imienia Profesora Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa,
Phone: +48 22 56820 63, 605213136
E-mail: urszula.domanska-zelazna@ichp.lukasiewicz.gov.pl

Prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Brzóska p.t. „Otrzymywanie, właściwości i zastosowania nanofluidów z wielościennymi nanorurkami węglowymi i biopoliolami”.

Praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Brzóska stanowi wycinek zakrojonych na szeroką skalę badań właściwości termodynamicznych prowadzonych pod kierunkiem prof. dr hab. Marzeny Dzidy.

Celem recenzowanej pracy było zbadanie nanofluidów, które pozwalają na zwiększenie sprawności urządzeń elektronicznych, wydłużenie czasu pracy ogniw w samochodach elektrycznych, efektywne odbieranie ciepła w instalacjach przemysłowych, solarnych czy geotermalnych pompach ciepła. Celem było zatem zweryfikowanie 56 nanofluidów, skomponowanych z 7 cieczy bazowych (1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2,3-propanotriol) oraz mieszanin równomolowych (1,2-etanodiolu z 1,2,3-propanotriolem, 1,2-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem i 1,3-propanodiolu z 1,2,3-propanotriolem) oraz 2 typów wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs ang. Multiwalled Carbon Nanotubes) k-MWCNTs (średnica zewnętrzna 50–80 nm, długość 0,5–2,0 μm) i d-MWCNTs (średnica 60–80 nm, długość nominalna 770 μm), jak również stabilizatora poli(N-winylopirolidonu) o średniej masie cząsteczkowej 40 kDa (PVP40). W pracy opracowano składy oraz metodę otrzymywania stabilnych długoterminowo nanofluidów, przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych nanofluidów takich jak gęstość, przewodnictwo cieplne, lepkość dynamiczna, izobaryczna pojemność cieplna. Wykorzystując zmierzone wielkości dla nanofluidów charakteryzujących się największym wzrostem przewodnictwa cieplnego

obliczono liczbę Prandtla, dyfuzyjność cieplną i objętościową izobaryczną pojemność cieplną, które porównano z właściwościami komercyjnie dostępnych cieczy przenoszących ciepło DOWCAL™100 na bazie 1,2-etanodiolu oraz DOWCAL™200 i DOWCAL™N, na bazie 1,2-propanodiolu. Wykazano, że badane nanofluidy charakteryzują się większą zdolnością do magazynowania energii cieplnej niż komercyjnie dostępne płyny robocze, pozwalają na bardziej efektywny transport ciepła oraz umożliwiają zmniejszenie objętości cieczy przenoszącej ciepło w układzie bez obniżenia sprawności procesu grzania lub chłodzenia. Powyższe cechy stanowią znaczącą przewagę badanych nanofluidów nad konwencjonalnymi płynami do wymiany ciepła. Praca miała na celu ujednoczenie danych literaturowych oraz zebranie obszernych, nowych, własnych wyników na podstawie danych eksperymentalnych, fizykochemicznych, spektroskopowych własnych i literaturowych.

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

W części drugiej pracy doktorantka opisuje badania cytotoksyczności dowodząc, że zdyspergowanie k-MWCNTs w 1,2-propanodiolu z PVP40 lub w 1,3-propanodiolu z PVP40 zmniejszyło toksyczność k-MWCNT dla normalnych ludzkich fibroblastów skóry, co jest ważne w aspekcie bezpieczeństwa stosowania nanofluidów na skalę przemysłową.

W dalszej części pracy doktorantka opisuje możliwość przeniesienia skali otrzymywania nanofluidów do skali produkcyjnej - jako cieczy przenoszących ciepło w przemyśle. Wykazano, że zmiany gęstości, lepkości dynamicznej i przewodnictwa cieplnego w porównaniu do nanofluidów otrzymanych w skali laboratoryjnej mieszczą się w niepewności pomiarowej dla tych wielkości.

Praca obejmuje po streszczeniu w języku polskim i angielskim i wykazie ważniejszych skrótów i symboli dziewięć głównych rozdziałów poświęconych kolejno:

- ✓ Wstępowi do zagadnienia, charakterystyki nanofluidów.
- ✓ Nanofluidy z wielościennymi nanorurkami węglowymi i poliolami- badanie właściwości fizykochemicznych, stabilności i struktury – stan wiedzy.
- ✓ Zastosowaniu nanofluidów
- ✓ Części doświadczalnej - Metody badawcze
- ✓ Części doświadczalnej - Charakterystyka odczynników
- ✓ Przygotowaniu próbek
- ✓ Prezentacji i omówieniu wyników
- ✓ Dyskusji wyników

Podsumowanie, zawierające wnioski i literaturę (50 pozycji), wykaz dorobku naukowego doktorantki (zawierający 7 publikacji, pięć zgłoszeń patentowych oraz 3 prezentacje konferencyjne, w tym 2 na zagranicznych konferencjach + udział w 11 projektach badawczych), Dodatek A – wykaz uzyskanych wyników pomiarów i obliczeń, Dodatek B - pozwolenia na wykorzystanie materiałów z publikacji, oświadczenie współautorów o udziale w pracach.

Praca zawiera 223 strony z dokładnymi opisami poszczególnych procedur oraz dodatki A1, B1 po kilkanaście stron. Każdy rozdział kończą zwięzłe, wyważone konkluzje i wnioski.

Metody badawcze wykorzystane w niniejszej pracy: pomiar gęstości (Anton Paar DMA 5000M i Anton Paar DMA 5000), przewodnictwa cieplnego (aparatury Transient Hot Wire THW-L2, Thermtest Instruments, Europe), pomiar izobarycznej pojemności cieplnej (kalorymetr skaningowy typu Tian-Calvet μ SC-2c, SETARAM, Francja, lub Tian-Calvet Calprestad, Polska), pomiar lepkości dynamicznej (ViscoClock (SI Analytics, Niemcy) i wiskozymetry Ubbelohde'a o stałych $K=0,09740 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$, $K=0,2934 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$ i $K=0,9510 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$ (SI Analytics,

Niemcy), pomiar stabilności przy wykorzystaniu metody sedymentacyjnej, pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego po czasie, pomiar mikroskopii optycznej (przy użyciu mikroskopu optycznego CH30 Olympus, Japonia, wyposażonego w obiektyw MPlan N 50x/0,75 i kamerę 5,1 MP ODC 832 (Kern, Niemcy), techniki mikroobrazowania z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM – ang. Transmission Electron Microscope), transmisyjnej mikroskopii elektronowej w warunkach kriogenicznych (cryo- TEM, Transmission Electron Cryomicroscopy) - mikrografie TEM nanorurek węglowych odmytych z nanofluidów [wysokorozdzielczym mikroskopem Tecnai F20 X-TWIN (firma FEI, Hillsboro, Oregon, USA) wyposażonym w działło elektronowe z emisją polową (FEG – ang. Field Emission Gun), pracującym pod napięciem przyspieszającym 200 kV. Obrazy zostały zarejestrowane za pomocą kamery Gatan Rio 16 CMOS 4k (Gatan Inc., Pleasanton, Kalifornia, USA) i przetwarzane za pomocą oprogramowania Gatan Microscopy Suite (GMS) (Gatan Inc., Pleasanton, Kalifornia, USA), widma Ramana (zastosowano konfokalną mikroskopię ramanowską (CRM – ang. Confocal Raman Microscope) (WITec alfa 300R, Niemcy). Eksperyment Ramana przeprowadzono z użyciem lasera na ciele stałym, pracującym przy długości fali wzbudzenia 532 nm i mocy wzbudzenia 15 mW na próbkę, sprzężonego z mikroskopem konfokalnym za pomocą światłowodu jednomodowego o średnicy 50 μm . Padające i rozproszone promieniowanie laserowe przepuszczono przez obiektyw Olympus MPLAN 50x/0,76NA), cytotoksyczność, układ przepływowy do homogenizacji ultradźwiękowej do dyspergowania cząstek (badanie przeniesienia skali).

Na wstępie opisano właściwości fizykochemiczne nanofluidów, które zależne są od m.in. zdyspergowanych w cieczy bazowej nanocząstek. Nanocząstki posiadają rozwiniętą powierzchnię właściwą w stosunku do objętości, a ich oddziaływanie z cieczą bazową jest na tyle silne, że może pokonać różnice gęstości i siłę grawitacji. Chaotyczne ruchy nanocząstek w cieczy bazowej, zwane ruchami Browna, wywoływane są zderzeniami z cząsteczkami cieczy

bazowej oraz wahaniami gęstości cieczy bazowej w bezpośrednim sąsiedztwie nanocząstek, co ma wpływ na właściwości fizykochemiczne nanofluidów. Opisano wnikliwie właściwości i rodzaje nanocząstek. Omówiono wpływ wielkości nanocząstek na wymianę ciepła oraz wpływ zawartości nanocząstek na właściwości fizykochemiczne i termiczne nanofluidów. Omówiono stabilizację nanocząstek, ich agregację, oddziaływania z medium bazowym, stosowane metody chemiczne i wpływ surfaktantów. Omówiono sposoby otrzymywania nanofluidów ze szczególnym uwzględnieniem przykładowej literatury przedmiotu pod kątem metod przygotowania nanofluidów oraz rodzaju stabilizacji dla nanofluidów, w których układ bazowy stanowiły poliole lub ich mieszaniny z wodą, a fazę zdyspergowaną wielościennie nanorurki węglowe. Omówiono stabilność nanofluidów analizowaną różnymi metodami, takimi jak metoda sedymentacyjna, metoda wirówkowa, pomiar właściwości fizykochemicznych, takich jak gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne, dynamiczne rozpraszanie światła, pomiar potencjału zeta, mikroskopia elektronowa i analizy spektralne.

W kolejnym rozdziale omówiono literaturowe badania nanofluidów zawierających nanorurki węglowe na bazie wody, które wykorzystano jako porównanie dla nanofluidów na bazie polioli lub mieszanin polioli z wodą. Opisano badania właściwości fizykochemicznych takich jak: gęstość, przewodnictwa cieplnego (modele uwzględniające ruchy Browna, agregację nanocząstek i inne). Obszernie omówiono układy na bazie 1,2-etanodiolu i mieszaniny 1,2-etanodiolu z wodą z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych w trakcie przeglądu literatury. Układy te charakteryzowały się dużą różnorodnością składów i temperaturą pomiaru, co utrudniało porównanie różnych, publikowanych wyników.

W dalszej części pracy omówiono wpływ izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidu na projektowanie systemów wymiany ciepła, które zwiększają oszczędność energii i ograniczają straty ciepła. Podkreślano, że znacząco mniej prac w literaturze prezentuje charakterystykę izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów, w których zdyspergowano

nanorurki węglowe. W wyniku przeglądu literaturowego stwierdzono, że w przypadku większości nanofluidów izobaryczna pojemność cieplna maleje ze wzrostem zawartości MWCNTs w układzie, niezależnie od typu cieczy bazowej.

Następnie omówiono lepkość nanofluidów, która rośnie ze wzrostem stężenia nanocząstek oraz maleje ze wzrostem temperatury pomiaru. W literaturze z uwagi na stosowane różne metody pomiaru oraz różne siły ścinające, nie porównywano otrzymanych eksperymentalnie wartości lepkości, a jedynie porównywano charakter i przebieg zmian lepkości dynamicznej w funkcji stężenia nanorurek węglowych oraz temperatury. W większości prac lepkość dynamiczna nanofluidów rosła ze wzrostem stężenia MWCNTs.

Następnie przedstawiono przegląd literatury nt stabilności fluidów. Badania prowadzono metodą sedymentacyjną, poprzez pomiar potencjału zeta oraz termogravimetrycznie, w formie zmian natężenia promieniowania wyrażonego przez transmitancję w widmach UV-Vis, poprzez pomiar potencjału zeta po określonym czasie, wykonując mikrografie otrzymanych dyspersji, przez pomiar gęstości oraz przewodnictwa cieplnego i inne. W wyniku analizy danych literaturowych stwierdzono, że stabilność długoterminowa i stabilność parametrów fizykochemicznych w okresach czasu odgrywa kluczową rolę z punktu widzenia realnego zastosowania nanofluidów jako cieczy przewodzących ciepło, dlatego badanie stabilności i wyjaśnienie jej mechanizmu stanowiło część pracy doktorskiej i powinno być nadal szeroko analizowane. Omówiono mikrobrazowanie optyczne, które stanowi przydatną technikę w badaniu nanofluidów i umożliwia ocenę homogeniczności układu, oraz transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM ang. – Transmission Electron Microscopy) jak i jej kriogeniczną odmianę (cryo-TEM ang. Transmission Electron Cryomicroscopy) stanowiące niezbędne narzędzia do charakterystyki nanocząstek oraz stopnia ich zdyspergowania w cieczach bazowych. Z przeglądu literatury przedmiotu wynika, że techniki TEM i cryo-TEM wykorzystywane są do badania zarówno

stopnia zdyspergowania, mechanizmu stabilizacji jak i zjawisk powierzchniowych w nanofluidach zawierających nanocząstki, w tym nanorurki węglowe. Na podkreślenie zasługują prace z udziałem cieczy jonowych i ich wnioski:

-Techniką cryo-TEM doświadczalnie potwierdzono istnienie nanowarstwy cieczy jonowej na powierzchni, nanorurek węglowych.

-Nanowarstwa cieczy jonowej miała charakter izotropowy, a naukowcy po raz pierwszy określili rzeczywistą grubość tej warstwy oraz wykazali, że rodzaj MWCNTs nie ma wpływu na grubość nanowarstwy cieczy jonowej.

W związku ze wzrostem liczby publikacji naukowych na temat nanorurek węglowych oraz stale rosnącą światową produkcją nanorurek węglowych, istotnym jest poznanie ich wpływu na zdrowie ludzkie czy środowisko, co zaowocowało przeglądem literatury n/t cytotoxycności.

W przeglądzie literatury stwierdzono, że cytotoxycność nanofluidów zależy od cieczy bazowej. Dla przykładu 1,2-etanodiol stanowi substancję toksyczną dla ludzi i organizmów wodnych. W organizmie człowieka w ścieżce metabolizmu 1,2-etanodiolu bierze udział dehydrogenaza alkoholowa i dehydrogenaza kwasu glikolowego, a produkty metabolizmu są silnie trujące, prowadzą do kwasicy nieoddechowej i powikłań narządowych.

Z uwagi na

toksycność 1,2-etanodiolu proponowane są jego nietoksyczne zamienniki takie jak np. 1,2-propanodiol. 1,3-Propanodiol analizowany pod kątem toksycności nie wykazał działania niekorzystnego na stan kliniczny zwierząt oraz nie stwierdzono zaburzeń hematologicznych ani parametrów chemicznych w surowicy krwi.

Stwierdzono, że największym problemem przy badaniu cytotoxycności nanorurek węglowych jest brak ich rozpuszczalności w wodzie. Pożywki hodowlane w większości stanowią roztwory wodne soli mineralnych i związków organicznych (0,3% mas.

dimetylosulfotlenku DMSO), a następnie w pożywce. Tak przygotowane roztwory podaje się do komórek i inkubuje przez odpowiedni czas.

Ostatni, obszerny dział przeglądu literatury stanowi zastosowanie nanofluidów w branżach takich jak inżynieria przemysłowa, produkcja chemiczna, produkcja energii, w tym ciepła, motoryzacja, produkcja żywności, medycyna, przemysł wojskowy czy branża HVAC. Szczególną uwagę zwrócono na procesy wymiany ciepła ze względu na fakt, że efektywne zarządzanie ciepłem jest niezbędne dla rozwoju wielu obszarów przemysłowych, takich jak produkcja energii ze źródeł odnawialnych, elektryfikacja, produkcja wielkoskalowa, obniżenie śladu węglowego procesów produkcyjnych i transportu.

W części doświadczalnej opisano główne metody badawcze, sposób prowadzenia pomiarów, aparaturę i błędy odczytów dla: gęstości, przewodnictwa cieplnego, izobarycznej pojemności cieplnej, pomiary lepkości dynamicznej. Właściwości reologiczne nanofluidów zostały zmierzone za pomocą wiskozymetru rotacyjnego LV DV2T (Brookfield Engineering, USA) z adapterem do małych próbek i wrzecionem SC4-18. Wykonano pomiary w mikroskopii optycznej, badania technikami TEM i cryo-TEM (przygotowanie próbek przeprowadzono przez witrifikację próbek na siatkach węglowych Quantifoil R 2/2; Quantifoil Micro Tools GmbH, Großlobbichau, Niemcy), pomiary widm Ramana (dla każdej próbki rejestrowano 10 widm, a każde z nich mierzono przy użyciu 20 akumulacji, z czasami całkowania 10 s i rozdzielczością 3 cm^{-1}). Monochromator spektrometru sprawdzono za pomocą położenia linii rozpraszania ramanowskiego płytki krzemowej ($520,7\text{ cm}^{-1}$). Przed wykonaniem właściwej analizy usunięto artefakty pomiarowe, wykonano korekcję linii bazowej i uśrednianie widm dla poszczególnych próbek. Analizy przeprowadzono za pomocą oprogramowania WITecProjectFive Plus. przygotowane uśrednione widma poddano analizie dopasowania pasm z wykorzystaniem funkcji Gaussa-Lorentza przy użyciu pakietu oprogramowania Grams 9.2), badania cytotoksyczności (na ludzkich prawidłowych fibroblastach skóry z PromoCell. Do

oceny cytoksyczości wykorzystano MTS, czyli barwną sól 3-(4,5-dimetylotioazol-2-yl)-5-(3-karboksymetoksyfenilo)-2-(4-sulfofenilo)-2H-tetrazol w tak zwanym kolorymetrycznym teście MTS) i stabilności (badania w temperaturze 297 ± 2 K z dostępem i bez dostępu światła słonecznego oraz w temperaturze $343,0 \pm 0,1$ K bez dostępu światła słonecznego, przy użyciu ciepłarki laboratoryjnej (Memmert, Niemcy). Przygotowane nanofluidy (50 cm^3) umieszczano w szczelnie zamkniętych, szklanych buteleczkach i przechowywano w określonej temperaturze).

Następnie opisano stosowane odczynniki, ich pochodzenie i właściwości fizykochemiczne oraz cechy sprzyjające w zastosowaniach do nanofluidów.

W kolejnym rozdziale opisano zastosowane do badań wielościenne nanorurki węglowe o różnych rozmiarach i stopniu czystości. Krótkie wielościenne nanorurki węglowe (k-MWCNTs) stanowiły produkt komercyjny i zostały zakupione z firmy Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. Nanorurki węglowe k-MWCNTs i d-MWCNTs różniły się długością (l), która dla k-MWCNTs wynosiła od 0,5 do 2,0 μm , a dla d-MWCNTs wynosiła 770 μm . W pracy umieszczono obszerną analizę (Rys. 5-17) różnych nanorurek oraz konkluzję, że pomimo opracowania wielu metod otrzymywania nanorurek węglowych nie udało się opracować metody idealnej, pozwalającej na selektywne otrzymywanie nanorurek o jednakowych wymiarach i właściwościach. Stabilizację uzyskiwano stosując homogenizację ultradźwiękową z dodatkiem stabilizatora poli(N-winylopirolidon) (Sigma Aldrich, USA) – liniowy nietoksyczny polimer o średniej masie cząsteczkowej wynoszącej 40 kDa (PVP40).

W kolejnym rozdziale doktorantka opisuje sposób przygotowania próbek do badań. Próbki nanofluidów o masie 50 g z niepewnością $\pm 0,0001$ g (Ohaus PR214C, USA) tworzono stopniowo dodając do układów bazowych (diole, mieszaniny dioli z 1,2,3-propanotriolem) stabilizator PVP40 i mieszano do jego całkowitego rozpuszczenia w temp. pokojowej.. Następnie dodawano k-MWCNT (0,50%, 1,00%, 1,50% i 2,00% mas.) lub d-MWCNTs

(0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00% mas.) i roztwór mieszano przez 10 min. do uzyskania wizualnie jednorodnej zawiesiny, w której nanorurki węglowe sedymentowały po kilku godzinach. Na tym samym etapie d-MWCNTs, były wyraźnie niejednorodnie zdyspergowane i tworzyły lokalnie większe agregaty. Próbkę nanofluidów poddawano następnie sonikacji przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego Hielscher UP200Ht 200 W. Następnie wykonywano omówione wcześniej pomiary: gęstości, przewodnictwa cieplnego, izobarycznej pojemności cieplnej i lepkości dynamicznej. Następnie wykonano mikrografie optyczne, TEM i cryo-TEM oraz widma Ramana wybranych nanofluidów. Dokonano oceny stabilności długoterminowej wykorzystując do tego metodę sedymentacyjną, wirowanie oraz pomiar gęstości i przewodnictwa cieplnego. Dla wybranych nanofluidów wykonano ocenę działania toksycznego na ludzkie prawidłowe fibroblasty skóry.

Następnie przedstawiono wyniki badań w formie Tabel w załącznikach i starannie przedstawionych wykresach w tekście. Na uwagę zasługuje Rys. 25, str. 125 z którego wynika, że przewodnictwo cieplne fluidów w zasadzie zależy od cieczy bazowej, jak również, że niewielki jest wpływ 1% lub 2% dodatku k-MWCNTs (Rys 24.)? Następnie przedstawiono wyniki pomiarów izobarycznej pojemności cieplnej wybranych nanofluidów charakteryzujących się największym wzrostem przewodnictwa cieplnego, w stosunku do cieczy bazowej, spośród wszystkich analizowanych układów. Wyniki przedstawiono na wykresach i w Tabelach w dodatku A. Podobnie opisano lepkość dynamiczną. Tu również daje się zauważyć niewielki wpływ 1% lub 2% dodatku k-MWCNTs na najmniejsze lepkości (Rys. 27, 28), jakkolwiek generalnie liczbowo lepkość dynamiczna rosła ze wzrostem zawartości wielościennych nanorurek węglowych zarówno dla nanofluidów na bazie k-MWCNTs, jak i d-MWCNTs, podobnie jak w analizowanych danych literaturowych. Jest to oczywiste, bo dodajemy fazę stałą.

Stabilizację badano w temperaturze 297 i 343 K metodą sedymentacyjną z dostępem światła i bez w czasie 3 miesięcy i stwierdzono brak oznak destabilizacji nanofluidów. Wzrost stabilność analizowanych układów stwierdzono również metodą wirowania.

Wykonano również pomiary po czasie. Stabilność analizowano poprzez pomiar gęstości w temperaturze 298,15 K nanofluidów przechowywanych w temperaturze 297 K bez dostępu światła. Nie stwierdzono znaczących zmian. Największą zmianę gęstości wynoszącą $0,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ zmierzono dla nanofluidów MEG+1,00% mas. d-MWCNTs po 28 miesiącach i PDO+0,75% mas. d-MWCNTs po 9 miesiącach. Dla nanofluidów, których stabilność analizowano najdłużej, a zmianę gęstości zmierzono po 37 miesiącach, otrzymano przyrost gęstości o -0,03%, -0,04%, -0,05% i -0,01% dla niektórych nanofluidów. Również badania zmian przewodnictwa cieplnego po czasie dowiodły, że zmiana nie przekraczała $\pm 1,1\%$ dla nanofluidów zawierających k-MWCNTs i $\pm 3,0\%$ dla nanofluidów zawierających d-MWCNTs.

Badania mikroskopią optyczną nanofluidów zawierających k-MWCNTs pokazały wysoki stopień zdyspergowania, do pojedynczych nanorurek węglowych w fazie objętościowej, jednak widoczne były również agregaty znacznych rozmiarów o nieregularnych kształtach (Rys. 39c). Obraz mikroskopowy był analogiczny niezależnie od rodzaju cieczy bazowej.

Wykonano również mikrografie TEM nanorurek, odmytych z nanofluidów po odwirowaniu w wirówce Eppendorf Centrifuge MiniSpin G przy prędkości 13 400 obr./min. przez 15 min, i odstawieniu na 5 dni. Proszę o wyjaśnienie w czasie obrony interpretacji zmian.

Wykonano szczegółową analizę widm Ramana dla badanych próbek w stałej temperaturze $295 \pm 2 \text{ K}$. Przy stężeniu 2 mg/cm^3 nanofluidu.

Badania cytotoksyczności nanofluidów. MPG+2,00% mas. k-MWCNTs oraz PDO+2,00% mas. k-MWCNTs wykazały, że nie były one toksyczne w stosunku do

prawidłowych komórek skóry, a jednocześnie nanofluidy były lepiej zdyspergowane w pożywce niż czysty k-MWCNT.

W ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej prowadzono również badania nad przeniesieniem skali otrzymywania nanofluidów ze skali laboratoryjnej do ułamkowo-technicznej. Zastosowano skomplikowaną aparaturę. Wykazano, że właściwości fizykochemiczne nanofluidów otrzymanych w obu skalach różnią się w granicach błęd pomiarowego. Dla nanofluidu MPG-G+2,00% mas. k-MWCNTs uzyskano dobrą zgodność, przyrost gęstości wyniósł 0,01%, przyrost lepkości dynamicznej wyniósł -0,70%, a przyrost przewodnictwa cieplnego 2,7%. Dla nanofluidu PDO-G+1,00% mas. d-MWCNTs uzyskano również dobrą zgodność, przyrost gęstości wyniósł 0,06%, przyrost lepkości dynamicznej wyniósł -1,1%, a przewodnictwa cieplnego 0,86%.

W rozdziale 8 - dyskusja wyników omówiono obszernie zagadnienie braku powszechnego zastosowania nanofluidów jako nowych cieczy przenoszących ciepło. Powodem może być dostępność surowców na skalę przemysłową, w tym nanocząstek. Problem może stanowić również jakość materiału otrzymywanego na skalę techniczną oraz jego cena. Niepocieszną rolę odgrywa również metoda otrzymywania nanofluidów, jej skalowanie i powtarzalność szarż. Najistotniejszy problem ograniczający możliwość realnego zastosowania nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło zdaniem doktorantki jest ich niska stabilność.

Uzyskane w pracy wyniki omówiono ponownie i porównano w skrócie z danymi literaturowymi. Istotne jest porównanie stabilności sedymentacyjnej nanofluidów do danych literaturowych (Rys. 51), wskazujące na bardzo dobre wyniki tej pracy.

Rozprawę uzupełnia podsumowanie, opisujące najważniejsze zdaniem autorki osiągnięcia i wyraża nadzieję, że opis zbadanych przez nią materiałów, bądź uzyskanych z literatury może przybliżyć możliwości ich zastosowań w przemyśle. Przygotowanie długoterminowo stabilnych nanofluidów, które jest warunkiem koniecznym dla ich komercjalizacji było wyzwaniem w jej badaniach. W jej pracy wszystkie, opracowane składy nanofluidów charakteryzowały się długoterminową stabilnością, wynoszącą, jak zakładano, min. 20 miesięcy. W literaturze w/g autorki nie ma wyników badań świadczących o tak długiej stabilności sedymentacyjnej nanofluidów na bazie polioli z dodatkiem MWCNTs.

Praca jest obszerna i zawiera wszystkie, konieczne elementy: wdrożenie do badań skomplikowanej różnego typu aparatury, wyniki badań eksperymentalnych, obliczenia teoretyczne oraz dyskusję wyników. Podziwiam staranność opisu w całym tekście oraz opisu tabel i rysunków jak również znajomość tyłu zagadnień i metod badawczych do opisu badanych problemów.

Uwagi do pracy:

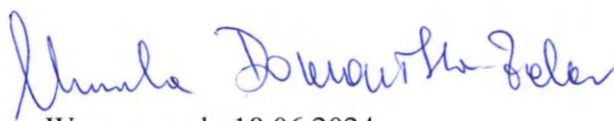
1. Proszę podkreślić, które badania przekonały najbardziej o ostatecznym opisie długiej stabilności sedymentacyjnej nanofluidów na bazie polioli.
2. Proszę omówić problem wyboru jednoznacznego (polioli + pozostałe..) do patentu i ewentualnego wdrożenia - czy jest współpraca z jakimś zakładem przemysłowym?
3. W opisie pracy pojawiły się nieistotne drobne błędy literowe: str. 33, linia 9 od dołu, wirowania; str. 54, linia 18 od dołu, cieplnej; str. 67, linia 20 od dołu, karboksylowym; str.78, linia 3 od góry, bierze, linia 5, nie oddechowej?; str. 109, linia 6 od góry, wirowanie; str. 136, linia 4 od góry, wirowania; str. 162, linia 16 od

góry,intensywność; str. 181, linia 3 od dołu, dla olejów; str.189, linia 14 od dołu, ze sobą.

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki eksperymentalne. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w tej dziedzinie i tej grupie związków i stanowi istotny postęp w metodyce badań i opisie poruszanych zjawisk. Dorobek naukowy doktorantki jest poważny (7 publikacji, w tym w 5 jest pierwszym autorem + 5 zgłoszeń patentowych, + 3 prezentacje konferencyjne + udział w 11 projektach o różnej tematyce) i jej aktywność na różnych polach w dzisiejszych czasach jest godna pochwały.

W tym stanie rzeczy nie mam wątpliwości, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest pracą na bardzo wysokim poziomie i stwierdzam, że w pełni odpowiada warunkom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm). Rozprawa doktorska może zostać dopuszczona do obrony.

Niniejszym oświadczam, że nie istniały żadne przeszkody natury technicznej i prawnej, uniemożliwiający wykonanie niniejszej Opinii, jak również wątpliwości co do bezstronności (okoliczności określone w art. 24 ustawy z dnia 14 czerwca 1960 r., Kodeks postępowania administracyjnego (Dz. U. z 2020 poz.256 z późn. zm)).


Warszawa, dn.18.06.2024