

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii

Otrzymywanie, stabilność, struktura i właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych
z wielościennymi nanorurkami węglowymi

Rozprawa doktorska
mgr inż. Justyna Dziadosz

Promotor: prof. dr hab. Marzena Dzida

Katowice 2024

Serdeczne podziękowania składam

Pani promotor prof. dr hab. Marzenie Dzida
za nieocenione wsparcie merytoryczne,
bez którego niniejsza praca nie mogłaby powstać.

Zespołowi Chemii Fizycznej za spędzony wspólnie czas,
wsparcie merytoryczne i duchowe oraz
długie dyskusje na tematy naukowe i nie tylko.

Wykaz skrótów:

in-house 16h MWCNTs- wielościenne nanorurki węglowe in house (otrzymane w Politechnice Śląskiej), 16h oznacza czas syntezy

MWCNTs – wielościenne nanorurki węglowe

MWCNTs-COOH – wielościenne nanorurki węglowe funkcjonalizowane grupę karboksylową

SWCNTs – jednościenne nanorurki węglowe

CNTs – nanorurki węglowe

d – średnica

l - długość

c-CVD – katalityczne chemiczne osadzanie z fazy gazowej

NP – nanocząstki

IL – ciecz jonowa

TEM – elektronowa mikroskopia emisyjna

cryo-TEM – elektronowa mikroskopia emisyjna w warunkach kriogenicznych

TG – termograwimetria

$$RD = \left(\frac{x_{\text{eksp}}}{x_{\text{lit}}} - 1 \right) \cdot 100\%, \quad x_{\text{eksp}} - \text{wartość uzyskana w tej pracy}$$

x_{lit} – wartość obecna w literaturze

A, B, C, a, b – parametry dopasowania równań

k – przewodnictwo cieplne

k_{INF} – przewodnictwo cieplne nanofluidu jonowego

w – ułamek masowy

c – stężenie wagowe

Pe – liczba Pecleta

ρ – gęstość

ρ_{IL} – gęstość cieczy jonowej

ρ_{p} – gęstość nanocząstek

ρ_0 – gęstość świeżo przygotowanej próbki

ρ_c – gęstość próbki po upływie czasu od przygotowania

T_{onset} – temperatura początku rozkładu próbki

T_{pik} – temperatura piku drugiej pochodnej krzywej termogravimetrycznej

φ_p – ułamek objętościowy nanocząstek w nanofluidzie jonowym

m – masa

V – objętość

η – lepkość

$\eta_{\infty, T}$ – współczynnik przedwykładniczy

E_a – energia aktywacji przepływu lepkiego (oznacza barierę energetyczną jaką musi pokonać cząsteczka podczas ruchu względem sąsiednich cząsteczek)

R – stała gazowa

T – temperatura

φ_a – rzeczywisty ułamek objętościowy agregatów

φ_m – maksymalna frakcja upakowania nanocząstek (maksymalna liczba nanocząstek znajdująca się w agregacie określonej wielkości)

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania

a – średnia średnica agregatów nanocząstek

a_a – średnia średnica nanocząstki

D – współczynnik fraktalny

λ - przewodnictwo cieplne

λ_l – przewodnictwo cieplne cieczy bazowej

λ_p – przewodnictwo cieplne nanomateriału

λ_{eff} – przewodnictwo cieplne dyspersji

C_p – molowa izobaryczna pojemność cieplna

c_p – właściwa izobaryczna pojemność cieplna

IC_{50} – stężenie, w którym umiera 50% wystawionych na działanie czynnika komórek.

Kationy i aniony cieczy jonowych:

[RMIm]⁺ - kation 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy

[RMPyr]⁺ - kation 1-alkilo-1-metylopirolidyniowy

[PMPyr]⁺ - kation 1-metylo-1-propylopirolidyniowy

[BMPyr]⁺ - kation 1-butylo-1-metylopirolidyniowy

[EMIm]⁺ - kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[BMIm]⁺ - kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[HMIm]⁺ - kation 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy
[OMIm]⁺ - kation 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy
[DMIm]⁺ - kation 1,3-dimetyloimidazoliowy
[OdMIm]⁺ - kation 1,2-dimetylo-3-oktyloimidazoliowy
[BdMIm]⁺ - kation 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy
[RMIm]⁺ - kation 1-alkilko-3-metyloimidazoliowy
[RMPyr]⁺ - kation 1-alkilo-1-metylopirolidyniowy
[P₆₆₆₁₄]⁺ - kation triheksylo-tetradecylofosfoniowy

[Br]⁻ - anion bromkowy
[NTf₂]⁻ - anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy
[SCN]⁻ - anion tiocyjanianowy
[N(CN)₂]⁻ - anion dicyjanoamidowy
[C(CN)₃]⁻ - anion tricyjanometanianowy
[DEP]⁻ - anion dietylofosforanowy
[PF₆]⁻ - anion heksafluorofosforanowy(V)
[BF₄]⁻ - anion tetrafluoroboranowy
[TsO]⁻ - anion tosylianowy
[EtO]⁻ - anion etanianowy
[ButO]⁻ - anion butanianowy
[DecO]⁻ - anion dekanianowy

Spis treści

1. Wstęp	8
1.1. Wprowadzenie	8
1.2. Obiekt oraz cel przeprowadzonych badań	9
CZEŚĆ TEORETYCZNA	14
2. Podstawowe informacje o cieczach jonowych – od budowy po interesujące zastosowania.	14
3. Podstawowe informacje o nanorurkach węglowych – od budowy po interesujące zastosowania	19
4. Podstawowe informacje oraz stan wiedzy o nanofluidach jonowych	21
4.1. Właściwości fizykochemiczne nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi - stan wiedzy.....	25
4.1.1. Stan wiedzy na temat gęstości nanofluidów jonowych.....	26
4.1.2. Stan wiedzy na temat lepkości nanofluidów jonowych	27
4.1.3. Stan wiedzy na temat przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych	30
4.1.4. Stan wiedzy na temat izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych ..	34
5. Badania strukturalne nanofluidów jonowych z nanocząstkami węglowymi.....	36
6. Zastosowania nanofluidów jonowych z wielościennymi nanorurkami węglowymi.....	39
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	41
7. Metody badawcze	41
8. Charakterystyka odczynników	41
9. Przygotowanie nanofluidów jonowych - metodyka.....	43
10. Opis metodyki pomiarowej nanofluidów jonowych.....	44
10.1. Metodyka badań stabilności sedymentacyjnej badanych układów	45
10.2. Metodyka badań stabilności termicznej cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych	45
10.3. Metodyka wykonania mikrografii optycznych.....	45
10.4. Metodyka wykonania mikrografii techniką mikroskopii elektronowej w warunkach kriogenicznych.....	46
10.5. Metodyka przeprowadzenia pomiarów gęstości.....	46
10.6. Opis przeprowadzenia pomiarów lepkości	46
10.7. Metodyka pomiarów przewodnictwa cieplnego	47
10.8. Opis przeprowadzenia pomiarów izobarycznej pojemności cieplnej.....	47
10.9. Metodyka przeprowadzenia pomiarów cytotoksyczności	48
11. Prezentacja oraz omówienie wyników	49

11.1. Wyniki obserwacji stabilności sedymentacyjnej nanofluidów jonowych	49
11.2. Przedstawienie wyników badań metodą termogravimetryczną	53
11.3. Przedstawienie uzyskanych mikrografii optycznych oraz mikrografii cryo-TEM 55	
11.4. Przedstawienie wyników pomiarów gęstości	60
11.5. Prezentacja wyników pomiarów lepkości	62
11.6. Przewodnictwo cieplne cieczy jonowych i nanofluidów jonowych	76
11.7. Prezentacja wyników pomiarów właściwej izobarycznej pojemności cieplnej ..	78
11.8. Prezentacja wyników pomiarów cytotoxyczności	80
12. Wnioski uzyskane z otrzymanych wyników badań	80
12.1. Dyskusja na temat wpływu budowy cieczy jonowych na właściwości nanofluidów jonowych	81
12.2. Dyskusja na temat wpływu in-house 16h MWCNTs na właściwości fizykochemiczne nanofluidów jonowych	85
12.2.1. Analiza danych gęstości nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs	86
12.2.2. Dyskusja wyników lepkości nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs	88
12.2.3. Analiza wyników przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych z in-house 16 h MWCNTs	91
12.2.4. Dyskusja danych właściwej izobaryczną pojemność cieplną nanofluidów jonowych. 95	
12.3. Opis struktury wewnętrznej nanofluidów jonowych	97
12.4. Czynniki wpływające na stabilność nanofluidów jonowych	102
12.5. Potencjalne zastosowanie nanofluidów jonowych	104
12.5.1. Nanofluidy jonowe jako płynne nośniki ciepła w systemach solarnych.	105
13. Podsumowanie	108
14. Podziękowania	112
Dodatek A	113
Dodatek B	189
Wykaz cytowanych w tekście prac naukowych	215

1. Wstęp

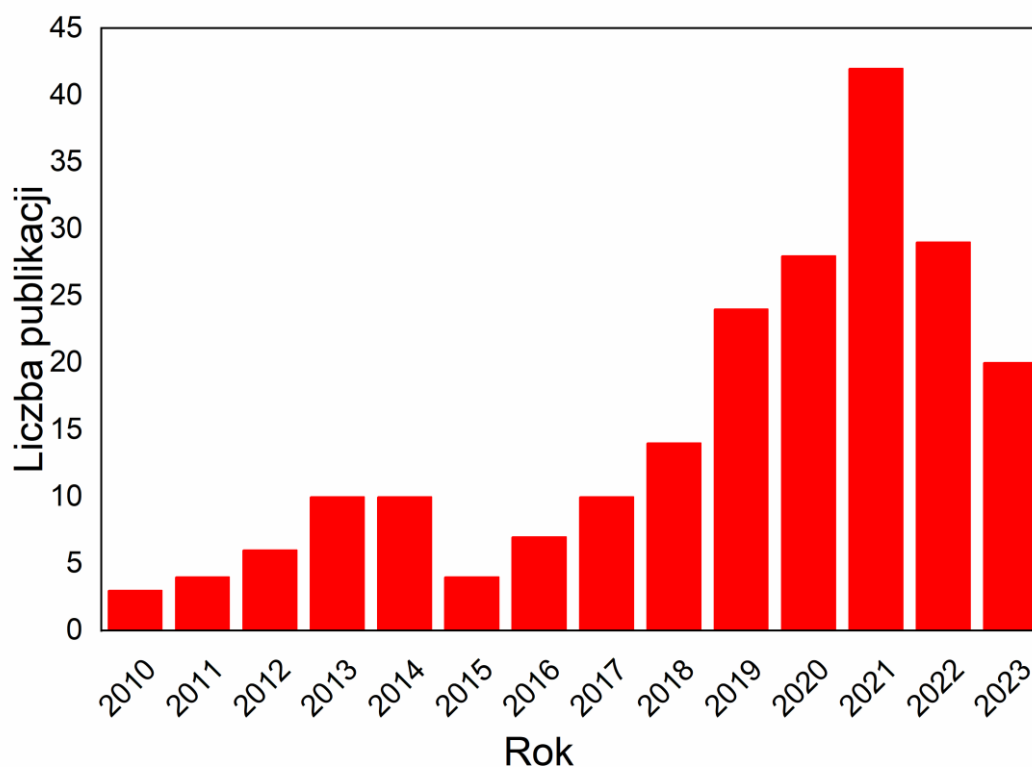
1.1. Wprowadzenie

Płyny składające się z cieczy i zawieszonych w niej małych metalicznych i/lub niemetalicznych cząstek po raz pierwszy pojawiają się w literaturze już w 1873 roku (Maxwell, 1873). Jednak przez długie lata prace dotyczyły tylko cząstek o wymiarach mili- i mikrometrycznych. Głównym problemem przy zastosowaniu tych układów z jakimi się mierzone była szybka sedimentacja ciał stałych, a zatem tworzenie się zatorów w aparaturze. Rozwiązanie tych problemów dostrzeżono w nanocząstkach, których stosunek powierzchni do masy i rozmiar pozwalały na uzyskanie stabilniejszych układów (Murshed i in., 2008b). Po ponad 100 latach w 1995 roku w USA powstaje termin nanofluid (Choi & Eastman, 1995). Autorzy zebrali dotychczasową wiedzę w temacie nanofluidów złożonych z nanocząstek metalicznych i niemetalicznych zawieszonych w konwencjonalnych płynach do przenoszenia ciepła tj. wodzie, glikolu etylenowym i olejach mineralnych.

Pierwszy układ składający się z cieczy jonowej oraz SWCNTs pojawił się w literaturze w 2003 roku (Fukushima i in., 2003). Fukushima utarł w moździerz agatowym jednościenne nanorurki węglowe i cieczy jonowe o kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym i anionach: tetrafluoroboranowym, heksafluorofosforanowym i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym. Otrzymał czarną pastę, którą określił jako ang. „bucky gels of ionic liquid”, a której właściwości, takie jak np. charakterystyka reologiczna, wyraźnie różniły się od cieczy bazowej. W kolejnych latach nanofluidy jonowe przyciągały uwagę badaczy ze względu na ich dobre przewodnictwo cieplne (Murshed i in., 2008b).

Dopiero 7 lat później w literaturze pojawiła się praca nadająca nanofluidom jonowym do dzisiaj używaną, angielską nazwę „IoNanofluids” (Nieto de Castro i in., 2010). Nieto de Castro i współpracownicy (Nieto de Castro i in., 2010) otrzymali szereg nanofluidów jonowych z wielościennymi nanorurkami węglowymi na bazie szerokiej grupy cieczy jonowych z kationem imidazoliowym. Zaproponowali wykorzystanie nanofluidów jonowych jako potencjalnych środków do przenoszenia ciepła. Zauważyli również, że dodatek wielościennych nanorurek węglowych Baytubes C150 HP MWCNTs do cieczy jonowych spowodował zwiększenie ich przewodnictwa cieplnego (Nieto de Castro i in., 2010). Te odkrycia zapoczątkowały zwiększoną popularność nanofluidów jonowych w literaturze. Liczba publikacji z terminami określającymi nanofluidy jonowe w anglojęzycznej literaturze

systematycznie rosła do roku 2014, następnie znacząco spadła w roku 2015, lecz w następnych latach powrócił trend rosnący, który utrzymywał się do 2021 roku (Rysunek 1).



Rysunek 1 Liczba publikacji z terminami "ionanofluids" lub "ionic liquid based nanofluids" w bazie Web of Science Core Collection na dzień 10.02.2024.

1.2. Obiekt oraz cel przeprowadzonych badań

Opis i zrozumienie struktury nanofluidów jonowych są niezbędne do rozpoczęcia rozważań nad nimi. Konieczne są wnikliwie prowadzone badania, które pozwolą na tworzenie stabilnych nanofluidów jonowych, a następnie na opis i analizę ich właściwości. Oprócz charakteru poszczególnych składników osobno trzeba również pochylić się nad oddziaływaniami jakie mogą pomiędzy nimi zachodzić po utworzeniu stabilnego układu. Ciecze jonowe są bardzo szeroką grupą związków, dlatego potrzeba rozwagi w ich doborze. Należy zastanowić się, jak budowa cieczy jonowych wpływa na ich właściwości fizykochemiczne, a w efekcie na właściwości dyspersji, których bazę będą stanowiły. Dodatkowo, wrażliwym elementem jest wybranie odpowiednich nanostruktur węglowych. Są one bardzo zróżnicowane, od zerowymiarowych nanokropek przez jednowymiarowe

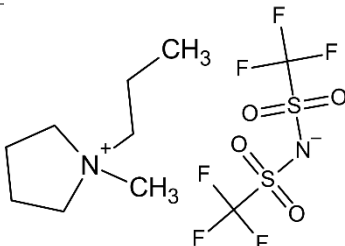
nanorurki, dwuwymiarowe nanoarkusze (ang. nanosheets) do trójwymiarowych (nanodiament). Czynniki, które należy wziąć pod uwagę przy wyborze odpowiednich składników do przygotowania nanofluidów jonowych, są różne dla cieczy jonowych i nanorurek węglowych. Pod kątem cieczy jonowych przede wszystkim istotne są ich lepkość, stabilność termiczna i przewodnictwo cieplne, natomiast dla nanorurek są to ich wymiary, a przede wszystkim stosunek długości do średnicy oraz hybrydyzacja atomów węgla na powierzchni nanorurki.

Przedmiotem badań są nanofluidy jonowe, czyli układy składające się z cieczy jonowej jako bazy oraz zdyspergowanych w niej nanocząstek, w tym przypadku wielościennych nanorurek węglowych.

Do otrzymania nanofluidów jonowych wykorzystano 9 cieczy jonowych dobranych w taki sposób, aby umożliwić określenie wpływu właściwości kationu (obecność pierścienia aromatycznego, długość podstawnika alkilowego) jak i anionu (wielkość, kształt oraz oddziaływania jonów między sobą (możliwość tworzenia się wiązań wodorowych)). Jeżeli łańcuch alkilowy w kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym składa się z czterech lub więcej atomów węgla, mogą tworzyć się obszary o różnej polarności (Canongia Lopes & Pádua, 2006). Kation 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy może tworzyć wiązania wodorowe z anionami: tiocyjanianowym, dicyjanoamidowym i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym, ale nie tworzy ich z anionem tricyjanometanianowym (Hunt i in., 2015). Kation 1-alkilo-1-metylopirolidyniowy tworzy bardzo słabe wiązania wodorowe z anionem (bistrifluorometylosulfonylo)imidkowym.

W Tabelicy 1 umieszczone zostały nazwy, akronimy oraz wzory strukturalne cieczy jonowych stanowiących fazę rozpraszającą w będących przedmiotem badań nanofluidach jonowych

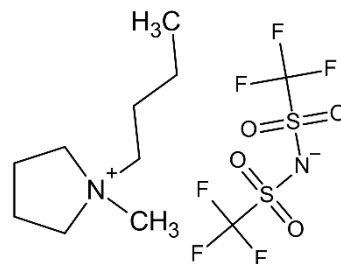
Tablica 1. Ciecze jonowe wybrane do badań.

Nazwa	Akronim	Struktura
Bis(trifluorometylosulfonylo)imide k 1-metylo-1-propylopirolidyniowy	[PMPyr][NTf ₂]	

Bis(trifluorometylosulfonylo)imide
k

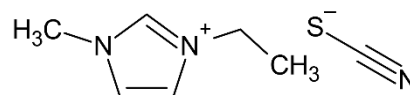
1-butylo-1-metylopirolidyniowy

[BMPyr][NTf₂]



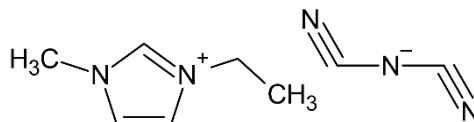
Tiocyjanian 1-etylo-3-
metyloimidazoliowy

[EMIm][SCN]



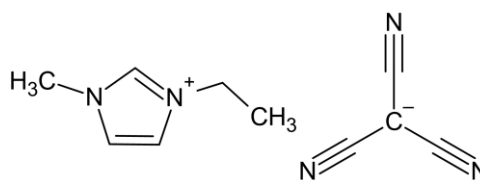
Dicyjanoamid 1-etylo-3-
metyloimidazoliowy

[EMIm][N(CN)₂]



Tricyjanometanian
1-etylo-3-metyloimidazoliowy

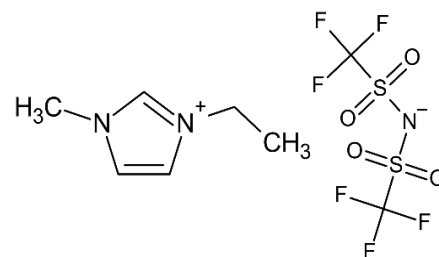
[EMIm][C(CN)₃]



Bis(trifluorometylosulfonylo)imide
k

1-etylo-3-metyloimidazoliowy

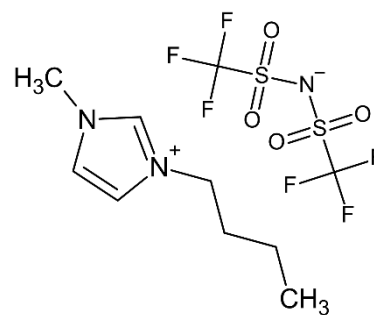
[EMIm][NTf₂]



Bis(trifluorometylosulfonylo)imide
k

1-butylo-3-metyloimidazoliowy

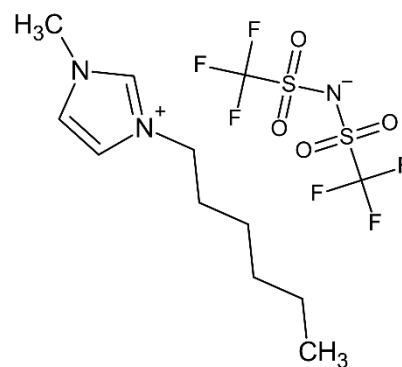
[BMIm][NTf₂]



Bis(trifluorometylosulfonylo)imide
k

1-heksylo-3-metyloimidazoliowy

[HMIm][NTf₂]

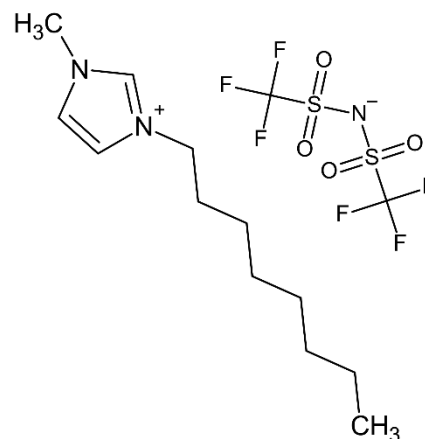


Bis(trifluorometylosulfonylo)imide

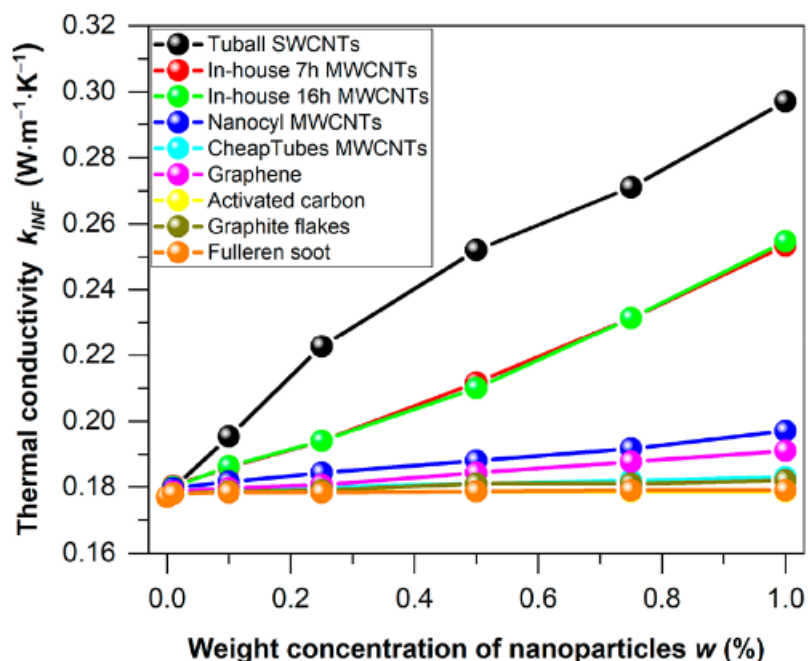
k

[OMIm][NTf₂]

1-metylo-3-oktyloimidazoliowy



Drugim składnikiem nanofluidów jonowych są wielościenne nanorurki węglowe in-house 16h, , syntezowane metodą c-CVD przez grupę prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla na Wydziale Chemicznym w Politechnice Śląskiej. Wielościenne nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs zostały wybrane spośród innych nanomateriałów węglowych tak, aby uzyskane nanofluidy jonowe wykazywały jak najlepsze przewodnictwo cieplne i optymalną izobaryczną pojemność cieplną jednocześnie przy dobrych własnościach reologicznych (Jóźwiak i in., 2020b). Wybór przedmiotu badań poprzedzony został badaniami wstępnymi (Jóźwiak i in., 2020b). Autorzy zbadali przewodnictwo cieplne nanofluidów jonowych na bazie [EMIm][SCN] zawierających nanomateriały węglowe o różnej geometrii: jednościenne nanorurki węglowe (ang. SWCNTs – Single Walled Carbon Nanotubes) Tuball™, MWCNTs ($d = 2,0$ nm, $l = 5,0$ μ m) o różnej długości: (in-house 7h $d = 60-80$ nm, $l = 440$ μ m; in-house 16h $d = 60-80$ nm, $l = 770$ μ m; Nanocyl NC7000™ $d = 9,5$ nm, $l = 1,5$ μ m; Cheap Tubes $d = 20-40$ nm, $l = 10-20$ μ m), grafen (ang. Graphene), węgiel aktywny (ang. Activated Carbon), płatki grafitu (ang. Graphite flakes) oraz sadzę fulerenową (ang. Fullerene soot). Największy wzrost przewodnictwa cieplnego w stosunku do cieczy jonowej po dodaniu 1% wag. nanomateriału węglowego osiągnięto dla Tuball™ SWCNTs, a drugi najlepszy wynik uzyskano dla in-house 16h MWCNTs (Rysunek 2). Jednakże ze względu na wysoką lepkość i tworzenie się „bucky gels” tj. tworzenie się półpłynnego żelu, w przypadku nanofluidów jonowych z Tuball™ SWCNTs do badań w niniejszej pracy zostały wybrane in-house 16h MWCNTs.



Rysunek 2. Przewodnictwo cieplne nanofluidów jonowych z [EMIm][SCN] jako cieczą bazową w temperaturze 298,15 K (zaczerpnięto z *(Jóźwiak i in., 2020b)* Copyright © 2020 American Chemical Society, na licencji CC-BY). Na rysunku symbol k oznacza przewodnictwo cieplne.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest opis mechanizmu stabilizacji nanorurek węglowych w cieczach jonowych oraz opis mechanizmu przekazywania ciepła w nanofluidach jonowych z uwzględnieniem: budowy nanorurek węglowych i cieczy jonowych, oddziaływań nanorurek węglowych i cieczy jonowych, morfologii powierzchni nanorurek węglowych w nanofluidach jonowych a także wpływu temperatury na właściwości nanofluidów jonowych.

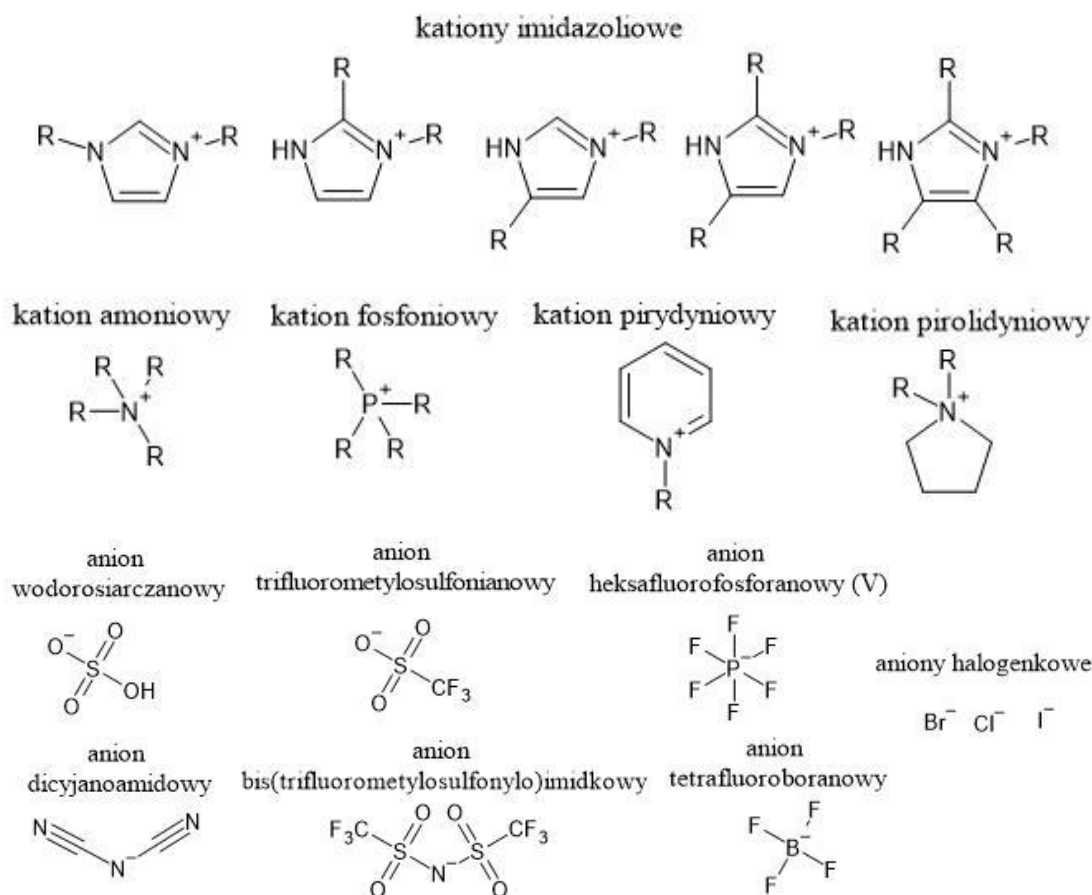
Dobór optymalnej metody dyspergowania nanorurek węglowych w cieczy bazowej pozwoli na uzyskanie stabilnych długoterminowo układów bez konieczności stosowania stabilizatorów. Zastosowanie mikroskopii optycznej oraz mikroskopii transmisyjnej w warunkach kriogenicznych pozwoli na zobrazowanie zarówno fazy objętościowej nanofluidu jonowego jak i przyjrzenia się powierzchni nanomateriału węglowego zawieszony w cieczy bazowej. Takie zobrazowanie próbek w połączeniu z badaniami fizykochemicznymi takimi jak: gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne oraz izobaryczna pojemności cieplna pozwoli na kompleksowy opis właściwości oraz struktury nanofluidów jonowych. Na podstawie tak uzyskanego opisu, można przeprowadzić rozważania na temat oddziaływań zachodzących w

nanofluidach jonowych, mechanizmu stabilizacji nanostruktur oraz mechanizmu przenoszenia ciepła w tych układach oraz wpływu temperatury na powyższe mechanizmy i właściwości.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

2. Podstawowe informacje o cieczach jonowych – od budowy po interesujące zastosowania.

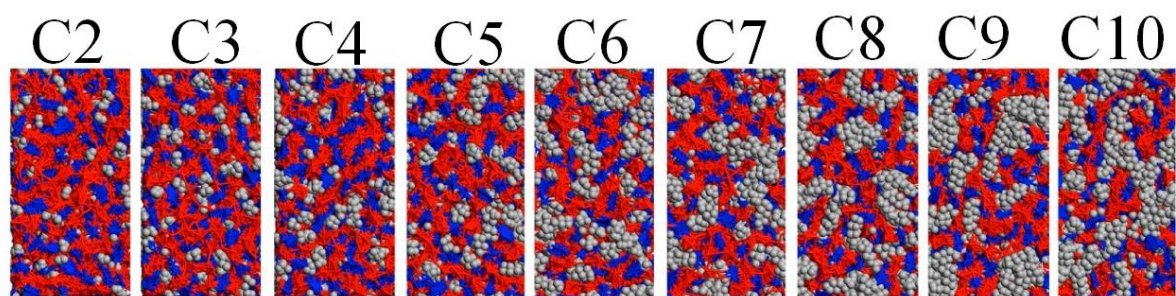
Ciecze jonowe definiowane są jako związki składające się wyłącznie z anionów i kationów oraz ciekłe w temperaturze poniżej 373,15 K lub nawet temperaturze pokojowej. Jednakże temperatura ta nie jest ścisłym kryterium określającym ciecze jonowe (Welton, 2018). Najistotniejszymi czynnikami definiującym ciecze jonowe są ich budowa oraz właściwości. Zbudowane są z organicznego kationu oraz organicznego lub nieorganicznego anionu (Rysunek 3). Ciecze jonowe można podzielić na protyczne oraz aprotyczne. Protyczne ciecze jonowe to takie, które powstają poprzez wymianę protonu pomiędzy kwasem i zasadą Brønsteda (Angell i in., 2012). Aprotyczne ciecze jonowe natomiast nie posiadają kwasowego protonu (M. S. S. Esperança i in., 2010). Wiele spotykanych w literaturze cieczy jonowych to aprotyczne ciecze jonowe.



Rysunek 3 Wybrane kationy i aniony cieczy jonowych.

Ciecze jonowe są bardzo szeroką grupą związków z tego powodu trudno jest określić właściwości je definiujące. Dlatego w dalszej części tego podrozdziału uwaga autorki została poświęcona głównie cieczom jonowym będącym przedmiotem niniejszej rozprawy. Ciecze jonowe są zazwyczaj bezbarwne i bezwonne, jednakże mogą mieć również zabarwienie od słomkowego do ciemnopomarańczowego. Uznawane są za zielone rozpuszczalniki ze względu na ich właściwości takie jak: niska lotność w warunkach standardowych, szeroki zakres ciekłości, wysoka stabilność termiczna, (Kianfar & Mafi, 2021). Istotną właściwością cieczy jonowych w kontekście zasad zielonej chemii i stosowalności jest ich cytotoksyczność. Ciecze jonowe wykazują umiarkowaną toksyczność. Ciecze jonowe o kationie pirolidyniowym mają około dwukrotnie niższą cytotoksyczność od cieczy o analogicznym (o tej samej długości łańcucha alkilowego) kationie imidazoliowym i tym samym anionie (Musiał i in., 2017). Istotnymi elementami budowy cieczy jonowych pod względem toksyczności są również długość podstawnika alkilowego w kationie oraz anion. Wraz z wydłużaniem się łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowych cieczy jonowych rośnie ich toksyczność. Ciecze jonowe o anionie bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym wykazują wyższą toksyczność od cieczy

jonowych o anionach tiocyjanianowym, dicyjanoamidowym czy tricyjanometanianowym (Musiał i in., 2019). Jednakże, różnorodność cieczy jonowych, pozwala na poszukiwanie takich kombinacji kationów i anionów, które będą wykazywały jak najniższą toksyczność i jak najwyższą biodegradowalność, przy jednoczesnym posiadaniu pożądanych właściwości fizykochemicznych oraz termicznych. Ciecze jonowe uznawane są rozpuszczalniki polarne ze względu na ich budowę jonową. Jednak ze względu na rozbudowane organiczne kationy, szczególnie te o długich łańcuchach alkilowych wykazują również dobrą rozpuszczalność związków niepolarnych (Feng i in., 2010). Na właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych wpływa również ich zawartość wody. Nawet śladowe ilości wody w cieczach jonowych mogą powodować istotne zmiany w ich gęstości, lepkości, napięciu powierzchniowym, przewodnictwie elektrycznym (Ma i in., 2018). Ze względu na dużą liczbę kombinacji anionów i kationów, ciecze jonowe są związkami, których właściwości można projektować. W cieczach jonowych występuje nanostrukturalna organizacja. Zależą od niej właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych takie jak: temperatura topnienia, gęstość, lepkość czy napięcie powierzchniowe (Fernandes i in., 2011; Silva i in., 2020). W cieczach jonowych występuje wiele rodzajów oddziaływań: kulombowskie, van der Waalsa, wiązania wodorowe oraz oddziaływania π - π . Wśród nich dominujące są oddziaływania kulombowskie, nawet do 70% całkowitej energii. Zwiększają one między innymi kohezję, co może być wyjaśnieniem wyjątkowo niskiej prężności par cieczy jonowych (Ueno i in., 2010). Ciecze jonowe o kationie imidazoliowym mogą tworzyć wewnętrzne domeny o różnej polarności, bardziej polarne przy pierścieniu imidazoliowym i mniej polarne przy łańcuchu alkilowym, szczególnie przy długich podstawnikach alkilowych (Silva i in., 2020). Struktury niepolarne zwiększają swój rozmiar wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego, co skutkuje przerwaniem ciągłości połączeń między strukturami polarnymi. Jednakże obecność dużego, elastycznego anionu $[\text{NTf}_2]^-$ oraz kationu o zdelokalizowanym ładunku jak $[\text{RMIm}]^+$ umożliwia rozciąganie struktury cieczy jonowej w taki sposób, żeby udostępnić miejsce dla domen niepolarnych jednocześnie nie tracić łączności domen polarnych (Shimizu i in., 2014).



Rysunek 4 Wizualizacja rozkładu obdarzonej ładunkiem części kationu (niebieski), anionu (czerwony) i niepolarnych części kationu (szary) w cieczech jonowych [RMIIm][NTf₂]. Oznaczenia C2 – C10 wskazują na liczbę atomów węgla w podstawniku alkilowym w kationie. (skopiowane za pozwoleniem (Shimizu i in., 2014), Copyright © 2013 American Chemical Society).

Dzięki swoim właściwościom, opisanym powyżej, ciecze jonowe mogą znaleźć różnorodne zastosowania. Między innymi ciecze jonowe można wykorzystać w: elektrochemii, ekstrakcji, katalizie, biochemii i inżynierii chemicznej (Singh & Savoy, 2020).

Pyrolidyniowe ciecze jonowe mogą znaleźć zastosowanie jako katalizatory w reakcjach organicznych, chłodziwa oraz smary w obróbce metali, płyny robocze w panelach solarnych oraz rozpuszczalniki w procesie ekstrakcji (Musiał i in., 2017). [BMPyr][NTf₂] może służyć do ekstrakcji benzenu z mieszanin węglowodorów, zarówno aromatycznych jak i alifatycznych (Requejo i in., 2015), jako elektrolit w bateriach litowo-jonowych (Balducci, 2018) oraz elektrolit superkondensatorach (Eftekhari, 2017). [EMIm][SCN] znajduje zastosowanie w wysoce czułych, selektywnych mikroelektrodach do stosowania w biosensorach elektrochemicznych i innych urządzeniach bioelektrochemicznych (Singh i in., 2012), ekstrahent umożliwiający rozdział alkoholi od rozpuszczalników organicznych (Hallett & Welton, 2011). [EMIm][N(CN)₂] ze względu na niską lepkość oraz niezwykle właściwości rozpuszczające szeroką gamę związków, jest dobrym kandydatem na uniwersalny rozpuszczalnik, a także może być wykorzystany w procesach ekstrakcji (MacFarlane i in., 2002). Imidazoliowe ciecze jonowe o anionie [NTf₂]⁻ mogą być stosowane jako rozpuszczalniki w procesach katalitycznych na katalizatorach metalicznych oraz być wykorzystane do kontrolowania szybkości przebiegu reakcji (Olivier-Bourbigou i in., 2010). Imidazoliowe ciecze jonowe mogą również znaleźć zastosowanie jako środki absorpcyjne do separacji gazów,

jako eksrahent w destylacji ekstrakcyjnej, jako płyny przenoszące ciepło, do przetwarzania biomasy oraz jako płyn roboczy w różnych zastosowaniach elektrochemicznych (baterie, ogniwa słoneczne) (Fredlake i in., 2004) [OMIm][NTf₂] może być wykorzystany w membranach służących do selektywnej absorpcji dwutlenku węgla (Zeng i in., 2017). [BMIm][NTf₂] w połączeniu z kwasem siarkowym (VI) może zostać wykorzystany w wielkoskalowym procesie otrzymywania biodiesla przy nadmiarze metanolu (Olivier-Bourbigou i in., 2010).

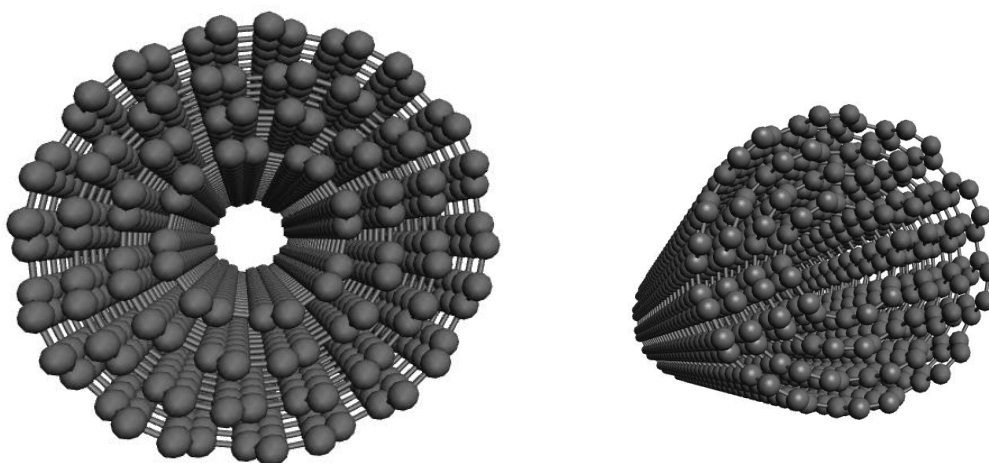
W elektrochemii ciecze jonowe, ze względu na swoje wysokie przewodnictwo elektryczne, mogą znaleźć zastosowanie między innymi w bateriach. Ich użycie zwiększa bezpieczeństwo, zmniejsza ryzyko zapłonu, oraz poprawia stabilność. Ciecze jonowe mogą być również użyte w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikiem, jako półprzewodnikowe elektrolity (Greer i in., 2020). Dodatkowo ciecze jonowe spotkać można w komercyjnych elektrochemicznych czujnikach gazu i superkondensatorach (Kalb, 2020). Ciecze jonowe są również szeroko stosowane jako rozpuszczalniki. Ciecze jonowe mogą być również dobrym środowiskiem dla reakcji biokatalitycznych, ponieważ różnorodne enzymy pozostają w nich aktywne, przy obecności wody (Olivier-Bourbigou i in., 2010). Mogą być również środowiskiem w reakcjach katalizowanych ultradźwiękami, ponieważ pozostają w kontakcie z nimi stabilne. W cieczach jonowych możliwa jest też synteza nieorganicznych związków w całkowicie jonowym środowisku. W tym wypadku ciecze jonowe mogą być zarówno rozpuszczalnikiem jak i matrycą. W chemii analitycznej ciecze jonowe znajdują zastosowanie między innymi w: izolacji, ekstrakcji, mikroekstrakcji do pojedynczej kropli, analizie jonów metali, chromatografii (faza stacjonarna oraz ruchoma w chromatografii cieczowej), elektroforezie kapilarnej (Singh & Savoy, 2020).

Ciecze jonowe znajdują zastosowanie nie tylko jako wielofunkcyjne rozpuszczalniki, ale również jako płyny robocze. Jako płyny przenoszące ciepło oferują szerszy zakres temperatury pracy od wody, i wysoki stopień odzysku ciepła. Zwiększają również bezpieczeństwo, ponieważ w przypadku rozkładu termicznego nie występuje gwałtowny wzrost objętości i produkcja wodoru, a toksyczne produkty rozkładu znajdują się w układzie zamkniętym (Greer i in., 2020). Ciecze jonowe stosowane mogą być również jako smary. Ze względu na swoje właściwości takie jak niska lotność, niepalność oraz stabilność termiczna i przewodnictwo cieplne, lepkość oraz zwilżalność powierzchni (stali), mogą być stosowane w miejscach o wysokim tarciu, gdzie występuje możliwość produkcji ciepła (Kalb, 2020; Liu & Jiang, 2016). Ze względu na szeroki wybór kationów i anionów, można dobierać smary z cieczy

jonowych o określonej zwilżalności i lepkości odpowiedniej dla danego systemu. Dodatek cieczy jonowych do smarów przeciwdziała również elektrokorozji, ze względu na ich wysokie przewodnictwo elektryczne (Greer i in., 2020).

3. Podstawowe informacje o nanorurkach węglowych – od budowy po interesujące zastosowania

Nanomateriały definiowane są jako: „ materiał, którego jeden z wymiarów zewnętrznych nie przekracza nanoskali lub którego struktura lub struktura powierzchniowa mieści się w nanoskali”. Termin „nanoskala” zdefiniowano jako zakres od około 1 nm do 100 nm” (Zalecenie KE nr 2011/696/UE). Nanorurki węglowe można opisać jako zwinięte w cylindryczne kształty arkusze grafenu. Długość MWCNTs jest mierzona w mikrometrach, natomiast średnica w nanometrach. MWCNTs tworzą kłębki, które są splątane ze sobą tworząc skomplikowaną sieć (Tasis i in., 2006). Wielościenne nanorurki węglowe mogą być otwarte, zamknięte z jednej strony lub obu (Ibrahim, 2013). Zależnie od ułożenia heksagonalnych pierścieni na powierzchni nanorurki może ona mieć charakter metaliczny lub półprzewodnikowy (Tasis i in., 2006). Pierwsze nanorurki węglowe zsyntezowane zostały przez Iijimę w 1991 roku, metodą ablacji laserowej (Iijima, 1991). Schematyczny obraz wielościennej nanorurki węglowej znajduje się na Rysunku 5.



Rysunek 5 Wielościenne nanorurka węglowa.

Wielościenne nanorurki węglowe mają znacznie rozwiniętą powierzchnię, wysoki stosunek długości do średnicy i są wyjątkowo wytrzymałe mechanicznie. Mają wytrzymałość

na rozciąganie większą od stali, a przewodnictwo ciepłe i elektryczne porównywalne z miedzią (Ibrahim, 2013). Nanorurki węglowe są odpornym na działanie mechaniczne materiałem, szczególnie w kierunku osiowym, natomiast w kierunku promieniowym wykazują większą plastyczność. Ponieważ wiązania kowalencyjne spolaryzowane w grafenie znajdują się pośród najtrwalszych występujących w naturze, MWCNTs mają potencjał do bycia najsztwniejszymi i najbardziej wytrzymałymi materiałami zsyntezowanymi przez naukowców (Ibrahim, 2013). Wielościennie nanorurki węglowe mogą być wygięte pod kątem ostrym bez ubytków strukturalnych (Falvo i in., 1997). MWCNTs o większej średnicy charakteryzują się większą wytrzymałością mechaniczną (Ibrahim, 2013). MWCNTs posiadają również godne uwagi właściwości termiczne. Przewodnictwo cieplne pojedynczej nanorurki węglowej może wynosić $2000 - 6000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Murshed & Nieto de Castro, 2014). Właściwości MWCNTs zależą od średnicy i długości rurek, układu atomów, liczby defektów strukturalnych oraz obecności zanieczyszczeń w nanorurkach (Ibrahim, 2013).

Wielościennie nanorurki węglowe mogą być wykorzystane w wielu obszarach przemysłu i nauki. Przede wszystkim w takich, które wymagają wysokiego przewodnictwa zarówno cieplnego jak i elektrycznego oraz zdolności adsorpcyjnych, takich jak: wysokowytrzymałe kompozyty, ogniwa paliwowe, czy oczyszczanie wód. Istotnym ograniczeniem stosowania MWCNTs jest ich koszt oraz odzyskiwanie materiału (Ibrahim, 2013).

Wielościennie nanorurki węglowe mogą zostać wykorzystane jako element nanokompozytów. Właściwości MWCNTs w nanokompozytach zależą od sposobu ich syntezy. Nanorurki syntezowane metodą wyładowania w łuku elektrycznym lepiej dyspergują się w nanokompozycie z polimerami, ale łatwiej się łamią niż nanorurki syntezowane metodą katalitycznego osadzania z fazy gazowej (Harris, 2004). Struktura MWCNTs ma również istotne znaczenie pod względem elektrycznych właściwości kompozytów MWCNTs/polimer. Wielościennie nanorurki węglowe syntezowane metodą wyładowania w łuku elektrycznym mogą mieć oporność elektryczną mniejszą od krystalicznego grafenu. Jednakże, mogą one być niejednorodną mieszaniną nanorurek o różnym przewodnictwie elektrycznym. MWCNTs syntezowane metodą c-CVD wykazują gorsze właściwości elektryczne od syntezowanych metodą władowania w łuku elektrycznym (Andrews i in., 2002). Pomimo lepszych właściwości mechanicznych MWCNTs syntezowanych metodą c-CVD to MWCNTs syntezowane metodą

wyładowania w łuku elektrycznym są lepsze dla kompozytów polimerowych (Harris, 2004; Lau & Hui, 2002).

Wielościenne nanorurki węglowe mogą znaleźć zastosowanie jako katalizatory pomocnicze w ogniwach paliwowych. Wykorzystanie MWCNTs pozwala na zmniejszenie zużycia metali szlachetnych takich jak platyna oraz zwiększenie wydajności katalizatorów w ogniwach paliwowych. Używając MWCNTs poprawia się również, ich stabilność oraz odporność na korozję (Akbari & Buntat, 2017).

Ze względu na wysoką aktywność katalityczną MWCNTs proponowane są jako czynniki oczyszczające wody z zanieczyszczeń takich jak barwniki czy fenole. MWCNTs się efektywnymi adsorberami, wykazują się dobrą selektywnością, łatwą regeneracją, szybkim osiągnięciem stanu równowagi. Filtry oparte o wielościenne nanorurki węglowe mogą być stosowane również do oczyszczania wód z bakterii i wirusów. Membrany polimerowe zawierające MWCNTs wykazują lepszą przepuszczalność wody, wyższą wytrzymałość oraz zdolności przeciwporostowe (Arora & Attri, 2020).

Nanorurki węglowe mogą również znaleźć zastosowanie jako faza rozproszona w nanofluidach jonowych. Stosowane są zarówno jedno i jak wielościenne nanorurki węglowe, a także funkcjonalizowane wielościenne nanorurki węglowe. Spotykane w literaturze, dotyczącej nanofluidów jonowych, nanorurki węglowe mają szeroki zakres średnicy zewnętrznej (od 2 nm dla Tuball™ SWCNTs (Józwiak i in., 2020b) do 120 nm dla MWCNTs (Asleshirin i in., 2022)) i długości (od 1 μm dla MWCNTs (Xie i in., 2016) do 770 μm dla in-house 16h MWCNTs (Józwiak i in., 2020b)). MWCNTs o średnicy powyżej 100 nm, wciąż mogą zostać uznane na nanorurki, jeżeli posiadają inne charakterystyczne dla tego rodzaju nanomateriału cechy m in. wysokie, przewodnictwo cieplne, wysoka odporność mechaniczna. Długie nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs mogą zostać zawieszane w akrylowej farbie do tekstyliów. Tak powstała farba do tkanin natomiast może być komponentem elastycznej elektroniki zintegrowanej z materiałem o różnych zastosowaniach np. do elektrokardiografii (Boncel i in., 2022).

4. Podstawowe informacje oraz stan wiedzy o nanofluidach jonowych

Nanofluidy jonowe definiowane są jako stabilne układy składające się z nanocząstek zawieszonych w cieczy jonowej (Nieto de Castro i in., 2010). W niniejszej dysertacji, uwaga autorki poświęcona została nanofluidom jonowym, w których nanocząstki to wielościennie nanorurki węglowe. Połączenie wysokiego przewodnictwa cieplnego MWCNTs z wysoką stabilnością termiczną i projektowalnością cieczy jonowych, tworzy układy potencjalnie interesujące pod względem właściwości termicznych.

Istnieją dwie główne metody otrzymywania nanofluidów: jednoetapowa oraz dwuetapowa (Ma & Banerjee, 2018).

Jednoetapowa metoda otrzymywania nanofluidów jonowych polega na bezpośredniej syntezie nanocząstek w cieczy bazowej, dla nanofluidów jonowych w cieczy jonowej (Dupont, 2011). Najbardziej typową metodą jednoetapową syntezy nanofluidów jest metoda fizyczna oparta na kondensacji z fazy gazowej (Ma & Banerjee, 2018). Technika ta pozwala na zredukowanie aglomeracji nanocząstek w cieczy bazowej, jednakże jest bardzo kosztowna i kontrola syntezy nanocząstek jest utrudniona. W tej metodzie, możliwe jest uzyskanie tylko niewielkich objętości nanofluidu, co powoduje, że stosowanie jej poza skalą laboratoryjną jest czasochłonne i niekorzystne finansowo (Nieto de Castro i in., 2017a).

Bardziej rozpowszechniona w literaturze przedmiotu jest metoda dwuetapowa. Dobór metody otrzymywania nanofluidów jonowych warunkowany jest przez czynniki limitujące każdą z nich, takie jak: kontrola zanieczyszczeń, kontrola stężenia nanocząstek, łatwość zastosowania. Zgodnie z wiedzą autorki, uzyskaną ze studium literatury przedmiotu, nanofluidy jonowe z wielościennymi nanorurkami węglowymi otrzymywane są wyłącznie metodą dwuetapową.

Dwuetapowa metoda przygotowania nanofluidów polega na oddzielnej syntezie nanocząstek i cieczy bazowej. Dyspergowanie nanocząstek w cieczy bazowej może odbywać się przy pomocy różnych procesów fizycznych takich jak: intensywne mieszanie, dyspergowanie z zastosowaniem ultradźwięków np. z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej lub/i sonikatora). Głównymi zaletami metody dwuetapowej jest jej uniwersalność, tzn. liczba różnorodnych układów jakie można otrzymać, dzięki możliwości zastosowania nanocząstek o zróżnicowanej geometrii. Metoda ta może być łatwiej skalowana w porównaniu do metody jednoetapowej i pozwala na otrzymywanie większych ilości nanofluidów w czasie jednej dyspersji (Nieto de Castro i in., 2017a). Szczególną uwagę należy poświęcić procesowi dyspergowania przy użyciu ultradźwięków. Proces dyspergowania można prowadzić na dwa

sposoby: z użyciem sondy ultradźwiękowej lub/i łaźni ultradźwiękowej. Bezpośrednia sonikacja przy użyciu sondy ultradźwiękowej zalecana jest do dyspersji układów, natomiast łaźnia ultradźwiękowa może być stosowana do wstępnego dyspergowania nanocząstek w cieczy bazowej. Użycie sondy ultradźwiękowej pozwala na dostarczenie większej ilości energii do układu, jednakże może powodować zanieczyszczenia na skutek erozji sondy. Podczas sonikacji do próbki dostarczana jest duża ilość energii, co powoduje gwałtowny wzrost temperatury, co może mieć wpływ na strukturę składników nanofluidu jonowego, szczególnie nanocząstek węglowych (Lourenço & Vieira, 2014).. Jednakże odpowiednia kontrola procesu, krótki czas sonikacji, kontrola temperatury, pozwala na zachowanie spójności materiału węglowego (Józwiak i in., 2021b)

Stabilność nanofluidów jonowych jest istotnym zagadnieniem z powodów aplikacyjnych oraz eksperymentalnych. Silne oddziaływania van der Waalsa pomiędzy nanocząstkami, powoduje i tworzenie się ich agregatów nanocząstek w nanofluidzie czego skutkiem może być sedymentacja nanomateriału. Na stabilność nanofluidów wpływają takie czynniki jak: rozmiar, kształt i stężenie nanocząstek oraz lepkość nanofluidu (Payzullaev i in., 2023).

Najbardziej rozpowszechniona w literaturze metodą kontroli stabilności nanofluidów jonowych jest metoda sedymentacyjna (Bakthavatchalam i in., 2022; Das i in., 2021; Józwiak i in., 2020b, 2023; Payzullaev i in., 2023; Scheller i in., 2023). Polega ona na fotografowaniu próbek nanofluidów jonowych, przechowywanych w kontrolowanych warunkach ciśnienia, temperatury oraz dostępu światła, w interwałach czasowych wynoszących od kilku godzin do nawet kilku miesięcy czy lat. Metoda ta jest tania i efektywna, nie wymaga dużego nakładu pracy, a otrzymane fotografie są łatwe w interpretacji. Jest ona również uniwersalna, ponieważ umożliwia obserwację stabilności dla układów o szerokim zakresie stężeń oraz nanomateriałów, niezależnie od tego czy dany nanofluid przepuszcza światło (Kaszuba i in., 2010). Inne metody badania stabilności nanofluidów są ograniczone ich przezroczystością. Uniwersalną metodą sprawdzenia stabilności nanofluidów jonowych może również być kilkukrotny pomiar gęstości w interwałach czasowych. Pobranie do badań wierzchniej warstwy nanofluidu po wybranym czasie i porównanie z poprzednio uzyskaną wartością dla danej próbki, pozwala na określenie zmiany, lub jej braku, zawartości nanocząstek w górnej części nanofluidu (Scheller i in., 2023). Metody takie jak pomiar potencjału zeta czy spektroskopia UV-Vis ograniczone są poprzez przejrzystość próbek przez co umożliwiają badanie tylko o niskim stężeniu nanocząstek, lub nanocząstek o jasnej barwie (Kaszuba i in., 2010). Technika

Dynamicznego Rozpraszania Światła (DLS) jest również szeroko rozpowszechnioną techniką pomiarową wielkości oraz rozkładu nanocząstek w nanofluidach, jednakże jest zastosowanie ograniczone jest do nanocząstek o kulistym kształcie (Misono, 2019). Z powodu tych ograniczeń metoda sedymentacyjna jest najlepszą techniką badania stabilności nanofluidów jonowych z nanocząstkami węglowymi.

Nanofluidy jonowe są skomplikowanymi układami ze względu na budowę zarówno cieczy jonowej jak i nanomateriału w niej zawieszonego. Złożone oddziaływania pomiędzy cieczą jonową, a wielościennymi nanorurkami węglowymi powodują, że nanofluidy jonowe wykazują właściwości, które są różne od wynikających wyłącznie z właściwości poszczególnych składników (Nieto de Castro i in., 2012). Oddziaływania w nanofluidach jonowych można podzielić na oddziaływania pomiędzy nanocząstkami, oddziaływania pomiędzy jonami cieczy bazowej oraz oddziaływania pomiędzy nanocząstkami i cieczą bazową. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na złożoność oddziaływań wewnętrznych oraz struktury nanofluidów jonowych jest występująca na powierzchni wielościennej nanorurki węglowej warstwa zaadsorbowanej cieczy jonowej. Jej obecność postulowana jest teoretycznie w literaturze (França i in., 2017; Murshed i in., 2009), jednakże zobrażowana została po raz pierwszy dopiero podczas badań wstępnych do niniejszej pracy doktorskiej (Józwiak i in., 2020b).

Wiele właściwości nanofluidów jonowych wynika z zastosowania cieczy jonowych jako cieczy bazowych. Tak samo jak ciecze jonowe, nanofluidy jonowe charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, niską lotnością, wysoką stabilnością chemiczną, dobrym przewodnictwem cieplnym, umiarkowaną toksycznością oraz projektowalnością. Dodatek wielościennych nanorurek węglowych znacząco zwiększa wartości właściwości nanofluidów jonowych takie jak przewodnictwo cieplne i lepkość (Bakthavatchalam i in., 2020; Dzida i in., 2022; Faizan i in., 2021; Józwiak i in., 2020b, 2021b, 2023; Scheller i in., 2023). W tych samych warunkach, temperatury, ciśnienia oraz siły ścinającej, ciecze jonowe są płynami newtonowskimi, natomiast nanofluidy jonowe na ich bazie to płyny nienewtonowskie (Dzida i in., 2022; Józwiak i in., 2020b, 2021b, 2023; Józwiak & Boncel, 2020; Scheller i in., 2023). W literaturze przedmiotu nie ma zgodnych danych dotyczących izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych, dodatek MWCNTs może powodować zarówno jej wzrost jak i spadek (Das i in., 2021). Kompleksowe, szerokie badania właściwej izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych zostały opublikowane przez Cwynara i in. (Cwynar i in., 2023). Autorzy, na podstawie badań 43 nanofluidów jonowych stwierdzili, że dodatek nanorurek

węglowych, zarówno SWCNTs, MWCNTs jak i funkcjonalizowanych MWCNTs nie ma powtarzalnego, istotnego wpływu na ich izobaryczną pojemność cieplną. Tylko dla 8 z tych 43 układów otrzymano niezaniechane zmiany c_p , w stosunku do cieczy bazowej, zawierające się w zakresie od spadku -2,2% dla układu [EMIm][N(CN)₂] + 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs do wzrostu 3,1% dla układu [EMIm][SCN] + 0,50% wag. MWCNTs-COOH.

Wielościennie nanorurki węglowe w nanofluidach jonowych, nawet przy dobrej dyspersji, występują w formie agregatów. Ich obecność powoduje tworzenie się preferencyjnych ścieżek do przenoszenia ciepła, jednakże może również powodować brak stabilności dyspersji (Fabre & Murshed, 2021). Dzida i Boncel z zespołami udowodnili, że struktury te zależne są od długości nanorurek węglowych. Długie (770 μm – długość nominalna przed sonikacją) nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs tworzyły zdecydowanie bardziej złożoną sieć mostków między agregatami, niż krótkie (1,5 μm) nanorurki węglowe NanocylTM NC7000 MWCNTs (Dzida i in., 2022). W nanofluidach jonowych ciecz jonowa pełni dwie role jednocześnie: cieczy bazowej i stabilizatora. Kationy i aniony cieczy jonowej tworzą elektrostatyczną warstwę wokół nanocząstek i ograniczają tworzenie się agregatów. Również długie łańcuchy węglowe w podstawniku alkilowym w kationie powodują zwiększenie stabilności nanofluidu jonowego (Fabre & Murshed, 2021).

4.1. Właściwości fizykochemiczne nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi - stan wiedzy

Przegląd literatury przedmiotu dotyczącej nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi odpowiada stanowi wiedzy na dzień 10.02.2024 r.

Badania fizykochemiczne nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi, w niniejszej pracy, obejmują takie wielkości jak: gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne, izobaryczna pojemność cieplna, stabilność termiczna oraz sedymentacyjna. Badania strukturalne natomiast zawierają opis zarówno fazy objętościowej nanofluidu jonowego wraz z długością nanorurek węglowych, jak i zaadsorbowanej na powierzchni nanorurki warstwy cieczy jonowej. W literaturze badania na temat nanofluidów jonowych pojawiają się od 2003 roku (Fukushima i in., 2003), jednakże popularność temat ten zyskał w roku 2010, po opublikowaniu pracy Nieto de Castro z zespołem (Nieto de Castro i in., 2010).

4.1.1. Stan wiedzy na temat gęstości nanofluidów jonowych

Gęstość jest podstawową wielkością, wykorzystywaną w badaniach tego typu układów do określenia czystości cieczy bazowej oraz stabilności nanofluidów jonowych (przy kilkukrotnych pomiarach w odstępie czasu) (Scheller i in., 2023). Nanofluidy jonowe z nanocząstkami węglowymi charakteryzują się wyższą gęstością od cieczy bazowej. Wzrost ten zależny jest od stężenia oraz rodzaju nanorurek węglowych. Gęstość jest również wielkością wrażliwą na wszelkie zmiany w składzie nanofluidu jonowego. Gęstość nanofluidów jonowych z nanorurkami węglowymi została zmierzona i opublikowana, dla różnych układów, przez kilka zespołów, (Anantharaj & Banerjee, 2011; Asleshirin i in., 2022; Bridges i in., 2011; França i in., 2014; Hosseinghorbani i in., 2020; Józwiak i in., 2020b, 2021a, 2023; Liu i in., 2014; Oster i in., 2018b, 2019a; Scheller i in., 2023)

W Tabelicy B1 w Dodatku B zestawione zostały odnośniki literaturowe do prac zawierających gęstość nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi wraz z zakresem temperatury pomiaru oraz parametrami nanomateriałów węglowych. Pogrubieniem zostały zaznaczone cieczy jonowe, które są cieczami bazowymi nanofluidów jonowych będących przedmiotem badań w niniejszej dysertacji.

Badania gęstości cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych prowadzone są zazwyczaj piknometrem lub gęstościomierzem oscylacyjnym. Metoda piknometryczna to klasyczna metoda wyznaczania gęstości, bazująca na pomiarze masy piknomietru wypełnionego badaną substancją (Paul i in., 2014). Wyznaczenie gęstości gęstościomierzem oscylacyjnym polega na pomiarze okresu oscylacji U-rurki wypełnionej badaną cieczą. Metoda pomiarowa bazuje z zmianie częstotliwości oscylacji pustego oscylatora oraz wypełnionego cieczą (França i in., 2014).

Wyniki badań gęstości nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi opublikowane zostały dla nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowych z kationami 1-alkilo-3-metyloimidazoliowymi (Asleshirin i in., 2022; França i in., 2014; Hosseinghorbani i in., 2020; Józwiak i in., 2020b, 2023; Oster i in., 2018b; Shevelyova i in., 2013; Xie i in., 2016), cieczy 1-alkilo-1-metylopirolidyniowych z różnymi anionami, (França i in., 2014; Oster i in., 2018b; Scheller i in., 2023) oraz pojedyncze pozycje literaturowe dla cieczy z kationami fosfoniowymi i amoniowymi z różnymi anionami (Oster i in., 2019a; Paul i in., 2014). W cytowanej powyżej publikacji Xie i inni zmierzili również gęstość nanofluidów na bazie o

[EMIm][DEP] w mieszaninie z wodą w stosunku molowym IL:H₂O równym 0,2, 0,4, 0,6 i 0,8 (Xie i in., 2016). Cavieres i in. zmierzili gęstości nanofluidów jonowych zawierających MWCNTs na bazie mieszaniny cieczy jonowych [OMIm][PF₆] + [OdMIm][BF₄] oraz [OMIm][PF₆] + [OdMIm][PF₆] (Cavieres i in., 2022). Wzrost gęstości nanofluidów jonowych jest proporcjonalny do masy dodanych nanocząstek i nie zależy istotnie od struktury cieczy bazowej (França i in., 2014).

4.1.2. Stan wiedzy na temat lepkości nanofluidów jonowych

Lepkość jest szczególnie istotną właściwością nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi, ponieważ układy te wykazują skomplikowane właściwości reologiczne (Józwiak & Boncel, 2020). Po przekroczeniu granicznego stężenia nanocząstek, na skutek zachodzących między nanocząstkami oddziaływań, nanofluidy jonowe zaczynają zachowywać się jak płyny nienewtonowskie, oraz tworzyć półstałe/półciekłe żele tzw. „bucky gels”. Dodatkowo nanofluidy jonowe mogą wykazywać zarówno właściwości pseudopłytynowe (rozrzedzenie ścinaniem) jak i dylatację (zagęszczanie ścinaniem), po wpływie działającej siły ścinającej, czego powodem jest obecność sieci aglomeratów w układzie. Lepkość nanofluidów jonowych zależy od struktury cieczy bazowej, głównie od budowy anionu, jednakże rozbudowane kationy, szczególnie o długich podstawnikach alkilowych, również zwiększają lepkość układu (Józwiak & Boncel, 2020). Równie istotnym czynnikiem wpływającym na lepkość nanofluidów jest rozmiar, kształt oraz funkcjonalizacja nanocząstek (Józwiak i in., 2020a, 2020b).

Pomiar lepkości nanofluidów jonowych, które są płynami nienewtonowskimi, prowadzony jest przy użyciu wiskozymetrów rotacyjnych lub reometrów z układem pomiarowym o różnej geometrii. Badania prowadzone przy użyciu wiskozymetrów rotacyjnych pozwalają na wyznaczenie krzywych płynięcia nanofluidów jonowych z uwzględnieniem wpływu temperatury. Umożliwia to określenie czy płyny te są newtonowskie czy nienewtonowskie, oraz ich charakter pod względem rozrzedzania oraz zagęszczania ścinaniem. Użycie reometru natomiast, pozwala na dokładniejszy pomiar, zwiększenie liczby punktów pomiarowych, a także przeprowadzenie badań oscylacyjnych, a zatem szerszą analizę właściwości lepkoelastycznych nanofluidów jonowych (Józwiak & Boncel, 2020)

Badania lepkości nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi w literaturze prowadzone są zazwyczaj na pojedynczych układach, rzadziej na serii układów opartych na różnych cieczach jonowych lub różnych materiałach węglowych przy jednej cieczy bazowej. Obecne w literaturze są tylko dwie prace przeglądowe w temacie lepkości nanofluidów jonowych Shakeela i in. (Shakeel i in., 2019) oraz Józwiaka & Boncla (Józwiak & Boncel, 2020). W wielu pracach autorzy nie podają wartości szybkości ścinania przy której przeprowadzony został pomiar lepkości (Asleshirin i in., 2022; Boldoo i in., 2021, 2022b; Bridges i in., 2011; Fox i in., 2013; Wang i in., 2012; Xie i in., 2016). Oster i współpracownicy prowadzili pomiary tylko przy jednej wartości szybkości ścinania (Oster i in., 2019a). Badania takie nie pozwalają na określenie charakteru reologicznego nanofluidu jonowego, a podana wartość lepkości istnieje bez kontekstu. Przedstawione w ten sposób dane nie mogą zostać wykorzystane jako rzetelne źródło informacji o lepkości i charakterze reologicznym nanofluidów jonowych. Pamies z zespołem przeprowadzili (Pamies i in., 2017, 2019) pomiar lepkości nanofluidów jonowych, na bazie dwóch cieczy jonowych [EMIm][TsO] (Pamies i in., 2017) oraz [EMIm][N(CN)₂] w szerokim zakresie szybkości ścinania (0,01 – 500 s⁻¹) oraz temperatury (289,15 – 373,15 K), a także dla różnych rodzajów nanorurek węglowych (SWCNTs oraz MWCNTs) jednakże, tylko dla jednego stężenia. W trzech pracach autorzy opublikowali badania lepkości zarówno w zakresie temperatury (298,15 – 333,15 K, 298,15 – 318,15, 283,15 – 373,15 K) szybkości ścinania (3 30 s⁻¹, 0,05 – 1000 s⁻¹, 1 – 500 s⁻¹) oraz stężenia (0,05 – 0,1% wag., 0,02 – 0,1% wag., 0,05 – 5,0% wag.), odpowiednio do wartości w nawiasach (Ferreira i in., 2013; Wang i in., 2010; Zhang i in., 2019). Cavieres i in. zmierzili lepkość nanofluidów jonowych zawierających MWCNTs na bazie mieszanin cieczy jonowych [OMIm][PF₆] + [OdMIm][BF₄] oraz [OMIm][PF₆] + [OdMIm][PF₆] w funkcji temperatury (303,15 – 353,15 K) dla czterech stężeń MWCNTs (0,04% wag, 0,06% wag, 0,08% wag, 0,1% wag.) (Cavieres i in., 2022). W trakcie badań wstępnych do niniejszej rozprawy wykonano pomiary lepkości nanofluidów jonowych na bazie [EMIm][SCN] z różnymi nanomateriałami węglowymi, w tym różnymi nanorurkami węglowymi (SWCNTs oraz MWCNTs o różnej długości) w jednej temperaturze 298,15 K oraz w zakresie szybkości ścinania 1 – 100 s⁻¹ (Józwiak i in., 2020b).

W publikacji (Józwiak i in., 2021b) autorzy przedstawili wpływ czasu sonikacji, podczas otrzymywania nanofluidu jonowego na jego właściwości, między innymi na lepkość w temperaturze 298 K. Badania zastały przeprowadzone dla nanofluidów jonowych o stężeniu 0,2% wag. in-house 16h MWCNTs na bazie czterech cieczy jonowych: [PMPyr][NTf₂],

[BMPyr][NTf₂], [EMIm][SCN] oraz [EMIm][C(CN)₃]. Wszystkie badane nanofluidy jonowe wykazały charakter płynów nienewtonowskich rozrzedzanych ścinaniem, podczas gdy ciecze bazowe, w tych samych warunkach, były płynami newtonowskimi. Wzrost lepkości przy krótkim czasie sonikacji – 1min, w szybkości ścinania równej 32,3 s⁻¹, wyniósł pomiędzy 77% dla [BMPyr][NTf₂] + 0,2% wag. in-house 16h MWCNTs a 146% dla [EMIm][C(CN)₃] + 0,2% wag. in-house 16h MWCNTs. Lepkość wszystkich badanych układów malała z wydłużającym się czasem sonikacji. Spowodowane było to prawdopodobnie przez, widoczne na mikrografiach przedstawionych w tej publikacji (Jóźwiak i in., 2021b), rozbijanie agregatów nanocząstek oraz łamanie się długich nanorurek węglowych pod wpływem dostarczonej energii.

Obok danych eksperymentalnych w literaturze znajdują się również półempiryczne modele służące do przewidywania lepkości dyspersji. Pierwszy taki model zaproponowany został w 1911 roku przez Einsteina (Einstein, 1911). Jednakże miał on zastosowanie tylko dla niskich stężeń kulistych cząstek, które nie oddziaływały ze sobą (Równanie 1). Równanie to ze współczynnikami wyznaczonymi empirycznie ma postać:

$$\eta = \eta_L(1 + 2,5\varphi). \quad (1)$$

Powyższe Równanie 1 stało się bazą dla późniejszych modeli. Zostało zmodyfikowane między innymi przez Zangha i in. do opisu nanofluidu jonowego [EMIm][EtO] z nanocząstkami grafenu do 1% wag. nanocząstek (Zhang i in., 2019). Model powstał na bazie danych w temperaturze 303,15 K. Modyfikacja ta przyjmuje postać Równania 2:

$$\eta = \eta_{IL}(1 + 1,1\varphi). \quad (2)$$

Układ [EMIM][EtO] + grafen do stężenia wynoszącego 0,50% wag. miał charakter newtonowski, powyżej nienewtonowski, gdzie odchylenie od newtonowskości wzrastało wraz ze wzrostem stężenia. Inna modyfikacja Równania 1, zaproponowana przez Duangthongsuk i Wongwisesz (Duangthongsuk & Wongwises, 2009) została wykorzystana przez Xie i in. (Xie i in., 2016) do opisu układu [EMIm][DEP] + MWCNTs, o stężeniu nanocząstek do 1% wag. w temperaturze 298,15 K. Równanie to przyjmuje postać Równania 3:

$$\eta = \eta_{IL}(A + B\varphi + C\varphi^2) \quad (3)$$

Gdzie, A , B , C – parametry dopasowania zależne od danych eksperymentalnych.

Stosowalność Równań 1 – 3, jednakże ograniczona jest do konkretnych układów lub zakresu stężeń, na których bazie zostały wyprowadzone, lub układów bardzo zbliżonych. Przykładem półempirycznego równania służącego do przewidywania lepkości nanofluidów

jonowych o szerokim zakresie stężeń jest zaproponowane przez Chena z zespołem Równanie 4 (Chen i in., 2007). Przewagą tego równania ponad poprzednimi jest uwzględnienie tworzących się agregatów nanocząstek. Zakłada on jednak kulistość nanocząstek.

$$\eta = \eta_{IL} \left(1 - \frac{\varphi_a}{\varphi_m}\right)^{-[\eta]\varphi_m} \quad (4)$$

$$\varphi_a = \varphi \left(\frac{a_a}{a}\right)^{3-D} \quad (5)$$

Gdzie, $[\eta]$ – lepkość istotna (ang. intrinsic viscosity (Chen i in., 2007)) równa 2,5 dla monodispersji, φ_a – rzeczywisty ułamek objętościowy agregatów, φ_m – maksymalna frakcja upakowania nanocząstek (ang. maximum particle packing fraction (Chen i in., 2007)) wynosząca 0,605 dla wysokich szybkości ścinania, a – średnia średnica agregatów nanocząstek (wyznaczona empirycznie), a_a – średnia średnica nanocząstki, D – współczynnik wykładniczy, określający zmianę gęstości upakowania cząstek w agregacie od środka do zewnątrz.

W Tabelicy B2 w Dodatku B zestawiono literaturę przedmiotu dotyczącą badań lepkości nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi, podane zostały parametry nanomateriałów węglowych, zakres temperatury oraz szybkości ścinania. Pogrubione zostały cieczy jonowe, które są cieczami bazowymi nanofluidów jonowych w niniejszej dysertacji.

4.1.3. Stan wiedzy na temat przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych

Metody doświadczalne wykorzystywane do pomiarów przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych

Badania przewodnictwa cieplnego złożonych układów jakimi są nanofluidy jonowe, jest trudne. Najpowszechniejszą metodą pomiarową jest metoda gorącego drutu. Polega ona na podgrzaniu poprzez impuls elektryczny długiego, cienkiego drutu pomiarowego, a następnie pomiarze zmiany jego temperatury w czasie. Następnie uzyskane dane przeliczane są przy użyciu modelu Carlsawa i Jaegera (Nieto de Castro i in., 2010). Jednakże zastosowanie tej metody pomiarowej w nanofluidach jonowych powoduje kilka problemów. Po pierwsze nanofluidy jonowe mogą przewodzić prąd elektryczny, więc niezbędne jest zadbanie o izolację

elektryczną drutu, co może być zrobione poprzez pokrycie drutu izolatorem. Po drugie pomiar należy prowadzić w taki sposób, aby zminimalizować inne sposoby przenoszenia ciepła na przykład konwekcję. Duży wpływ na dokładność pomiaru nanofluidów jonowych, ma również ilość wilgoci w układzie (Nieto de Castro i in., 2017b).

W literaturze badania przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych obecne są głównie dla układów na bazie cieczy jonowych z kationem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym (Asleshirin i in., 2022; Boldoo i in., 2022b; Fox i in., 2013; França i in., 2013, 2014, 2018; Józwiak i in., 2020a, 2020b, 2021b, 2023; Liu i in., 2014; Nieto de Castro, 2010; Oster i in., 2019b; Ribeiro i in., 2013; Wang i in., 2012; Xie i in., 2016; Zhang i in., 2019) oraz nielicznych cieczy jonowych z kationem 1-alkilo-1-metylopirolidyniowym (**Dzida i in., 2022**; França i in., 2014; Nieto de Castro i in., 2010; Oster i in., 2019b; **Scheller i in., 2023**), fosfoniowym (Ferreira i in., 2013; França i in., 2018; Oster i in., 2019a), oraz jednej cieczy jonowej z kationem amoniowym (Paul i in., 2014).

Na bazie cieczy jonowej [BMIm][NTf₂] Fox i in. (Fox i in., 2013) porównali cztery rodzaje materiałów węglowych: MWCNTs, SWCNTs, czerń węglową oraz grafen (parametry nanocząstek znajdują się w Dodatku B w Tablicy B3). W żadnym z analizowanych przypadków nie uzyskali znaczącego wzrostu przewodnictwa cieplnego. Maksymalny wzrost przewodnictwa cieplnego wyniósł 3,8% dla 0,50% wag. MWCNTs w temperaturze 343 K i nie przekroczył on granicy błędu 5,0%. Oster i in. (Oster i in., 2019b) przeprowadzili badania dla ośmiu układów na bazie pięciu cieczy jonowych zawierających dwa rodzaje nanocząstek węglowych: MWCNTs oraz grafit, parametry nanocząstek znajdują się w Tablicy B3 w Dodatku B. Autorzy otrzymali większy wzrost przewodnictwa w temperaturze 298 K dla układów zawierających MWCNTs niż grafit, odpowiednio 26%, oraz 18% dla nanofluidów jonowych na bazie [BMPyr][NTf₂]; 21% oraz 13% dla nanofluidów jonowych na bazie [BMIm][N(CN)₂]; 23 oraz 18 % dla nanofluidów jonowych na bazie [HMIIm][PF₆]. W pracy tej zbadany został również wpływ temperatury, w zakresie 278 – 358 K, na przewodnictwo cieplne cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych. Przewodnictwo cieplne wszystkich badanych układów zmniejszało się ze wzrostem temperatury, zmiana ta nie zależała widocznie od rodzaju cieczy bazowej oraz nie wyniosła więcej niż 5,0% przy zmianie temperatury o 80 K. W tym samym roku, ten sam zespół opublikował również pracę, w której porównane zostało przewodnictwo cieplne szeregu fosfoniowych cieczy jonowych z trzema rodzajami nanomateriałów węglowych: MWCNTs, grafitu oraz mezoporowatego węgla (Oster i in., 2019a). Największy wzrost przewodnictwa cieplnego, w temperaturze 278,15 K dla stężenia

nanocząstek węglowych 3% wag., wynoszący od 20% dla [P_{14,6,6,6}][ButO] + 3% wag. MWCNTs do 22% dla [P_{14,6,6,6}][DecO] + 3% wag. MWCNTs, czyli średnio ok. 2 razy więcej niż dla pozostałych nanomateriałów, uzyskany został dla wielościennych nanorurek węglowych. W trakcie badań wstępnych to niniejszej pracy doktorskiej Józwiak i in. (Józwiak i in., 2020b) przeprowadzili szerokie badania wpływu dodatku nanomateriałów węglowych na przewodnictwo cieplne nanofluidów jonowych na bazie [EMIm][SCN], porównując ze sobą dziewięć materiałów węglowych o różnej geometrii w zakresie stężeń do 1,0% wag. nanomateriału w nanofluidzie jonowym. Materiały węglowe wykorzystane w nanofluidach w pracy (Józwiak i in., 2020b) to: 4 rodzaje MWCNTs, SWCNTs, grafen, węgiel aktywowany, płatki grafitu oraz sadza fulerenowa (wymiarzy przedstawione w Dodatku B w Tabelicy B3). Autorzy otrzymali największy wzrost przewodnictwa cieplnego dla układu [EMIm][SCN] + 1,0% wag. Tuball™ SWCNTs wynoszący 68% temperaturze w 298,15 K. Wysoki wzrost przewodnictwa został również otrzymany dla układów zawierających długie nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs oraz in-house 7h, dla stężenia MWCNTs równego 1% wag odpowiednio: 44% i 43%. Dla nanofluidów zawierających nanomateriały węglowe nie będące nanorurkami węglowymi oraz krótkie nanorurki węglowe otrzymano znacząco mniejszy wzrost przewodnictwa cieplnego. Zang i in. (Zhang i in., 2019) przeprowadzili badania dla nanofluidu jonowego [EMIm][EtO] + grafen w szerokim zakresie stężeń, 0 – 5,0% wag., otrzymując maksymalny wzrost przewodnictwa cieplnego 37% w temperaturze 373,15 K dla stężenia 5,0% wag. grafenu.

Pomimo wielu badań eksperymentalnych mechanizm przenoszenia ciepła w nanofluidach jonowych do 2020r. nie był jasny. Kilka mechanizmów było rozważanych w literaturze jako odpowiedzialnych za przenoszenie ciepła w tych układach. Były to głównie: agregacja nanocząstek, ruchy Browna, nanokonwekcja, tworzenie się nanowarstwy cieczy na granicy faz nanocząstka – ciecz jonowa (Ali i in., 2018). W 2020 roku, Józwiak i in. zaobserwowali tworzącą się na powierzchni nanocząstki, w tym przypadku nanorurki węglowej, nanowarstwę zaadsorbowanej cieczy jonowej o znacznie wyższym przewodnictwie cieplnym niż reszta układu (Józwiak i in., 2020b). Natomiast w pracy zespołów Dzida i Boncla z 2022 roku wyjaśniony został mechanizm przenoszenia ciepła poprzez mostki węglowe tworzące się pomiędzy agregatami nanocząstek węglowych (**Dzida i in., 2022**). Prace te pozwoliły na wyjaśnienie, wysokiego wzrostu przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych, szczególnie przy zastosowaniu nanostruktur węglowych takich jak długie wielościenne nanorurki węglowe, np. in-house 16h MWCNTs.

W literaturze obecnych jest kilka modeli służących do przewidywania przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych. Pierwszym z nich jest równanie Maxwella (Maxwell, 1873), służące do przewidywania przewodnictwa cieplnego rozcieńczonych układów zawierających kuliste nanocząstki (Równanie 6). Równanie to ma postać:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_1} = \frac{\lambda_p + 2\lambda_1 + 2\varphi(\Delta\lambda)}{\lambda_p + 2\lambda_1 - \varphi(\Delta\lambda)} \quad (6)$$

$$\Delta\lambda = \lambda_p - \lambda_1 \quad (7)$$

Modyfikację równania Maxwella zaproponowali Hamilton i Crosser (HC) (Równanie 8) uwzględniając geometrię nanomateriału – kulisty lub podłużny kształt nanocząstek (Chandrasekar & Suresh, 2009). Równanie HC ma postać:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_1} = \frac{\lambda_p + (n-1)\lambda_1 + (n-1)\varphi(\Delta\lambda)}{\lambda_p + (n-1)\lambda_1 - \varphi(\Delta\lambda)}, \quad (8)$$

gdzie, n – współczynnik kształtu, $n = 3$ dla cząstek kulistych, $n = 6$ dla cząstek o podłużnym kształcie.

Szeroko stosowany jest również model stworzony przez Mursheda i in. (Murshed i in., 2008a), który przyjmuje dwie różne formy zależnie od kształtu nanocząstek. Równanie 9 obowiązuje dla nanofluidów z nanocząstkami o kształcie kulistym oraz Równanie 10 dla nanofluidów z cząstkami o cylindrycznym kształcie. Model ten uwzględnia również obecność nanowarstwy cieczy jonowej zaadsorbowanej na powierzchni nanomateriału (Józwiak i in., 2020b).

$$\frac{\lambda_{TLM-spherical}}{\lambda_{IL}} = \frac{\varphi_{NP}\omega(\lambda_{NP} - \omega\lambda_{IL})(2\gamma_1^3 - \gamma^3 + 1) + (\lambda_{NP} + 2\omega\lambda_{IL})2\gamma_1^3(\varphi_{NP}\gamma^3(\omega - 1) + 1)}{\gamma_1^3(\lambda_{NP} + 2\omega\lambda_{IL}) - (\lambda_{NP} - \omega\lambda_{IL})\varphi_{NP}(\gamma_1^3 - \gamma^3 - 1)} \quad (9)$$

$$\frac{\lambda_{TLM-cylindrical}}{\lambda_{IL}} = \frac{\varphi_{NP}\omega(\lambda_{NP} - \omega\lambda_{IL})(\gamma_1^2 - \gamma^2 + 1) + (\lambda_{NP} + \omega\lambda_{IL})\gamma_1^2(\varphi_{NP}\gamma^2(\omega - 1) + 1)}{\gamma_1^2(\lambda_{NP} + \omega\lambda_{IL}) - (\lambda_{NP} - \omega\lambda_{IL})\varphi_{NP}(\gamma_1^2 - \gamma^2 - 1)} \quad (10)$$

W Tablicy B3 w Dodatku B zestawiono literaturę przedmiotu dotyczącą badań przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi. Podane zostały zakres temperatury pomiaru, parametry nanomateriałów węglowych oraz maksymalna zmiana przewodnictwa cieplnego, znajdujące się w literaturze przedmiotu. Pogrubieniem

zostały zaznaczone cieczy jonowe, które są cieczami bazowymi nanofluidów jonowych w niniejszej dysertacji.

4.1.4. Stan wiedzy na temat izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych

Izobaryczna pojemność cieplna, obok przewodnictwa cieplnego, jest jedną z istotnych właściwości substancji pod względem potencjalnych zastosowań jako płyny przenoszące, lub magazynujące ciepło.

W przeważającej większości przypadków izobaryczną pojemność cieplną nanofluidów jonowych wyznacza się metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – ang. differential scanning calorimetry). W DSC każdy pomiar odbywa się jednocześnie z układem referencyjnym (np. stalowy blok). Klasyczny pomiar właściwej izobarycznej pojemności cieplnej tą metodą prowadzony jest w 3 etapach, pierwszym z nich jest izoterma, następnie skan temperaturowy i druga izoterma. Dla poprawnego pomiaru niezbędne jest też wcześniejsze wykonanie pomiaru pustego naczynka tzw. linii bazowej, oraz substancji wzorcowej. Na dokładność otrzymywanych wyników wpływa: masa próbki (większa masa próbki pozwala na pomiar z większą dokładnością), czas trwania izotermy, szybkość skanu temperaturowego (powolny wzrost temperatury pozwala na wysoką dokładność), oraz zawartość wody (woda posiadając wysoką izobaryczną pojemność cieplną, może fałszować otrzymane dane). W DSC typu Tian-Calvet z uwagi na znaczną liczbę termopar w komorze pomiarowej pozwala uzyskiwać dokładności porównywalne z kalorymetrami adiabatycznymi (Cwynar i in., 2023; Zorębski i in., 2018). Zazwyczaj dokładność pomiaru izobarycznej pojemności cieplnej z użyciem typowego DSC nie zapewnia dokładności lepszej niż 5%, jednakże mikrokalorymetry typu Tian-Calvet pozwalają na uzyskanie dokładności równej nawet 1%.

W literaturze przedmiotu badania izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecne są dla cieczy jonowych z kationem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym: (Asleshirin i in., 2022; Boldoo i in., 2021, 2022b; Bridges i in., 2011; Cwynar i in., 2023; Hosseinghorbani i in., 2020; Józwiak i in., 2020b; Liu i in., 2014; Nieto de Castro i in., 2010; Oster i in., 2018b; Parmar i in., 2021, 2022; Zhang i in., 2019), dwóch cieczy z kationem 1-alkilo-1-metylopirolidyniowym (Cwynar i in., 2023; Oster i in., 2018b), oraz

szeregu cieczy z kationem fosfoniowym (Ferreira i in., 2013; Oster i in., 2019a). Niestety poza pracami (Cwynar i in., 2023; Józwiak i in., 2020b; Nieto de Castro i in., 2010; Parmar i in., 2021, 2022), autorzy nie prowadzą badań z użyciem kalorymetrów o wysokiej dokładności.

Nanocząstki węglowe charakteryzują się niższą izobaryczną pojemnością cieplną od cieczy jonowych. Przykładowo izobaryczna pojemność cieplna in-house 16h MWCNTs w temperaturze 298,15 K wynosi $824 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, a c_p cieczy jonowych (w tej samej temperaturze) zazwyczaj zawiera się w zakresie $1200 - 1900 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Cwynar i in., 2023). Zatem przy braku dodatkowych efektów, spodziewany jest spadek izobarycznej pojemności cieplnej układu w stosunku do cieczy bazowej. Jednakże w literaturze pojawiają się zarówno układy, w których dodatek nanocząstek spowodował wzrost izobarycznej pojemności cieplnej jak i układy, w których nastąpił jej spadek oraz układy, w których nie zaobserwowano istotnych zmian tej wielkości. Największy wzrost izobarycznej pojemności cieplnej, wynoszący 43%, uzyskany został przez Hossinghorbani i in. (Hosseinghorbani i in., 2020) dla układu [BMIm][NTf₂] + 2% wag. tlenku grafenu w temperaturze równej 338,15 K, największy spadek natomiast, równy 30%, przez Bridges i in. (Bridges i in., 2011) dla układu [BdMIm][NTf₂] + 2,5% wag. czerni węglowej w temperaturze 437,15 K. Biorąc pod uwagę zmiany, w badanych w danych pracach zakresach temperatury i stężenia, został zaobserwowany przez Cwynar i in. (Cwynar i in., 2023) dla 21 z 43 układów na bazie różnych cieczy jonowych zawierających różne nanorurki węglowe, w tym funkcjonalizowane (dane dotyczące układów w Dodatku B w Tabeli B4). Brak istotnych zmian został również wykazany dla 2 układów [EMIm][SCN] + 1% wag. MWCNTs ($T = 298,15 \text{ K}$) (Józwiak i in., 2020b, 2021a); układów [BMIm][NTf₂] lub [HMIm][NTf₂] lub [OMIm][NTf₂] lub [C₁₂Mim][NTf₂] + 1% wag MWCNTs (293 – 343 K) (Parmar i in., 2022); układów [HMIm][BF₄] + 0,03% wag i 0,06% wag grafenu lub MWCNTs ($T = 293,15 - 353,15$) (Wang i in., 2012).

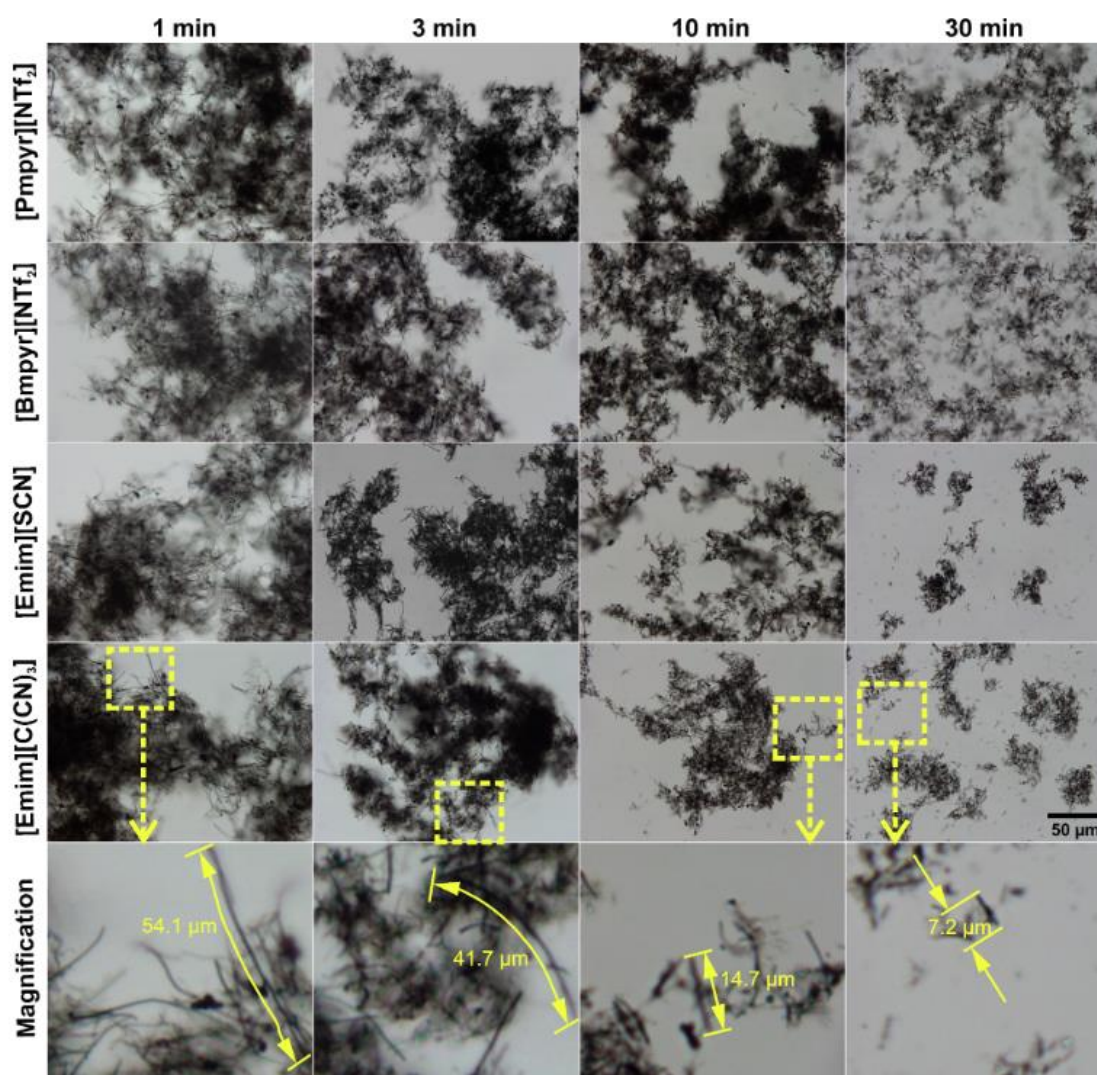
Teorię tłumaczącą wzrost izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych zaproponowali Shin i Banerjee omawiając trzy mechanizmy: (i) wyższą izobaryczną pojemność cieplną nanocząstek w zawiesinie, niż przed zmieszaniem z cieczą, (ii) wysoką energię oddziaływań pomiędzy fazą stałą i ciekłą nanofluidu spowodowaną dużą powierzchnią właściwą nanocząstek, (iii) obecność zaadsorbowanej na powierzchni nanocząstki semi-stałej nanowarstwy cieczy jonowej o wysokim przewodnictwie cieplnym oraz izobarycznej pojemności cieplnej (Shin & Banerjee, 2011). Teoria ta została podważona przez Cwynara i in. (Cwynar i in., 2023) po przeprowadzeniu badań na 43 nanofluidach jonowych oraz teoretycznych obliczeniach autorzy stwierdzili, że zaadsorbowana na powierzchni nanorurki

nanowarstwa cieczy jonowej, nie może mieć znaczącego wpływu na izobaryczną pojemność cieplną.

W Tablicy B4 zestawiono literaturę przedmiotu dotyczącą badań właściwej izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi. W Tablicy B4 znajdują się: zakres temperatury pomiaru, charakterystyka nanomateriałów węglowych oraz maksymalna zmiana właściwej izobarycznej pojemności cieplnej znajdujące się w literaturze przedmiotu. Pogrubieniem zostały zaznaczone ciecze jonowe, które są cieczami bazowymi nanofluidów jonowych w niniejszej dysertacji.

5. Badania strukturalne nanofluidów jonowych z nanocząstkami węglowymi

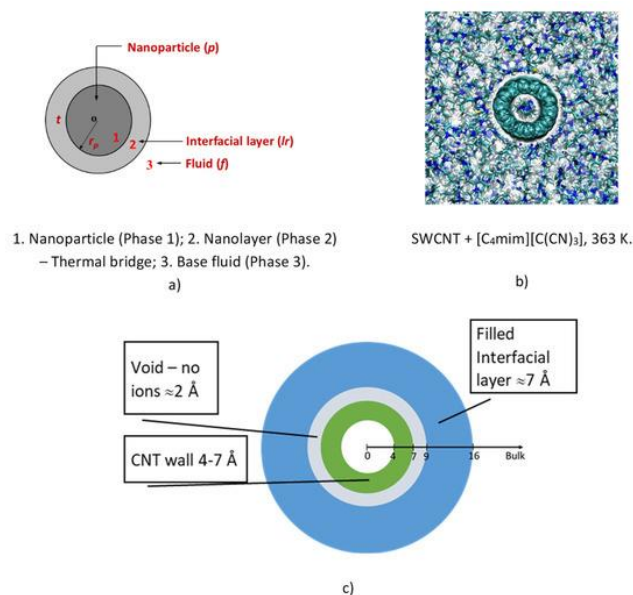
Nanofluidy jonowe są złożone z nanomateriału zawieszonego w cieczy jonowej, z tego powodu są to układy bardzo ciekawe pod względem strukturalnym. Pierwsze obrazy mikroskopowe nanofluidów jonowych, obrazujące ich strukturę, pojawiły się w 2013 roku (Ribeiro i in., 2013). Autorzy pokazali mikrografie TEM układu [BMIm][BF₄] + 1,0% wag. MWCNTs, na których wyraźnie widoczne są skupiska nanorurek węglowych. Widoczny jest również jasnoszary obszar, wokół ciemnej nanorurki, który może być zaadsorbowaną na jej powierzchni cieczą jonową. W tym samym roku Fox i in. (Fox i in., 2013) wykonali mikrografie optyczne dla układów na bazie [BdMIm][NTf₂] zawierających czern węglową ($d = 4$ nm) i MWCNTs ($d = 20-25$ nm, $l = 1-5$ μ m). Stwierdzono, że podłużne, cylindryczne nanostruktury wykazują słabszą tendencję do aglomeracji niż cząstki kuliste. Autorzy (Fox i in., 2013) zmierzili również rozmiary oraz rozłożenie różnych nanomateriałów w nanofluidzie jonowym, przy użyciu analizatora cząstek. Po raz pierwszy zaobserwowane zostało w ten sposób łamanie się nanorurek węglowych. Zawieszone SWCNTs w [BdMIm][NTf₂] miały długość w zakresie 0,09-0,24 μ m, podczas gdy ich nominalna długość wynosiła 0,5-10 μ m. Wpływ ultradźwięków, a zatem czasu przygotowania dyspersji, na długość nanorurek węglowych został zbadany przez Józwiaka i in. (Józwiak i in., 2021b). Mikrografie wykonane zostały dla czterech nanofluidów jonowych zawierających długie in-house 16h MWCNTs (Rysunek 6). Widoczne jest na nich, że dłuższy czas sonikacji powoduje większe rozproszenie nanomateriału węglowego oraz łamanie się nanorurek węglowych. Długość in-house 16h MWCNTs z nominalnej wartości 770 μ m, po 30 minutach sonikacji, spadła o ok. 70% do długości kilkunastu mikrometrów. Spadek długości nanorurek nie zależał istotnie od cieczy bazowej.



Rysunek 6 Mikrografie optyczne nanofluidów jonowych o stężeniu 0,20% wag. in-house 16h MWCNTs dla cieczy bazowych [PMPyr][NTF₂], [BMPyr][NTf₂], [EMIm][SCN], [EMIm][C(CN)₃] zależnie od czasu sonikacji. (Zaczerpnięto z *Jóźwiak i in., 2021b*), Copyright © 2021 The Author(s). Published by Elsevier B.V., na licencji CC-BY).

Opierając się na bazie obliczeń dynamiki molekularnej oraz modelu prostych oddziaływań na granicy ciecz – ciało stałe Xue i in (Xue i in., 2004) uznali, że warstwa atomów cieczy przy powierzchni ciała stałego nie powinna mieć istotnego wpływu na transport ciepła w układzie. Podważają oni teorię, która mówi roli nanowarstwy cieczy jonowej na powierzchni nanorurki w mechanizmie przekazywania ciepła w nanofluidach jonowych. Obliczenia te zostały jednak wykonane dla prostej monoatomowej (składającej się z atomów o jednakowej masie i wielkości) cieczy, zatem bardziej skomplikowane układy, jak twierdzą sami autorzy (Xue i in., 2004), mogą zachowywać się inaczej. Murshed i in. (Murshed i in., 2009) wyprowadzili model teoretyczny, który miał opisać mechanizm przewodzenia ciepła w

nanofluidach jonowych z uwzględnieniem ich struktury. Wzięli pod uwagę wielkość nanocząstek, nanowarstwę cieczy jonowej zaadsorbowaną na powierzchni nanorurki, oddziaływania między cieczą jonową a nanomateriałem oraz strukturę powierzchni nanocząstki. Określili oni, że nanowarstwa zaadsorbowanej na powierzchni nanocząstki cieczy powinna mieć grubość wynoszącą ok. 1 nm. Jednakże, zmiana grubości nanowarstwy nawet o kilka nanometrów (1-3 nm) nie powinna wpływać znacząco na zmianę przewodnictwa cieplnego układu (Murshed i in., 2009). Cząsteczki cieczy w pobliżu cząstki nanomateriału oddziałują i/lub są adsorbowane na jej powierzchni tworząc warstwową, zorganizowaną strukturę przypominającą ciało stałe (Paredes i in., 2021). Struktura wewnętrzna nanofluidów jonowych zależy od oddziaływań między kationem, anionem i nanocząstką węglową. Na Rysunku 7 przedstawiony został schemat budowy nanowarstwy cieczy jonowej oraz jej obraz z obliczeń mechaniki molekularnej pakietem LAMMPS dla układu [BMIm][C(CN)₃] + SWCNTs w temperaturze 363K. W tej symulacji jony cieczy jonowej znajdują się również wewnątrz SWCNTs. Wyraźnie widoczne są nanowarstwy tworzące się pomiędzy nanorurką a cieczą jonową, zarówno na zewnątrz jak i wewnątrz nanorurki węglowej, a także pusta przestrzeń nie zawierająca jonów między nanowarstwą a powierzchnią nanorurki. Symulacja wykazała, że oddziaływania cieczy jonowej – nanorurki węglowej powodują skok temperatury na powierzchni nanorurki co z kolei powoduje zmianę w mechanizmie przenoszenia ciepła w układzie (França i in., 2017; Paredes i in., 2021).



Rysunek 7 a) Schematyczne zobrazowanie nanowarstwy na powierzchni kulistej nanocząstki, b) obraz symulacji pakietem LAMMPS układu [BMIm][C(CN)₃] + SWCNT w temperaturze 363 K, c) przybliżone wymiary grubości ściany SWCNT, oraz nanowarstwy cieczy jonowej. (Zaczerpnięto z (Paredes i in., 2021), Copyright © Fluids, na licencji CC-BY).

6. Zastosowania nanofluidów jonowych z wielościennymi nanorurkami węglowymi

Ze względu na swoje właściwości takie jak dobre przewodnictwo cieplne, izobaryczna pojemność cieplna spełniająca wymogi dla płynów magazynujących ciepło, wysoka stabilność termiczna, niska lotność w warunkach otoczenia nanofluidy jonowe mogą znaleźć zastosowanie w różnych obszarach przemysłu oraz nauki. Przede wszystkim układy te mogą znaleźć zastosowanie jako wielofunkcyjne płyny przewodzące ciepło.

Potencjalne zastosowanie nanofluidów jonowych jako płynów przewodzących ciepło opiera się jedynie o badania w skali laboratoryjnej. Kompleksowe badania dotyczące zastosowania nanofluidów jonowych jako płynów przenoszących ciepło przeprowadził Józwiak i in. (Józwiak i in., 2021a). Dla nanofluidów jonowych na bazie [EMIm][SCN] zawierających in-house 7h MWCNTs w stężeniach do 0,25%wag. została przeprowadzona analiza przenoszenia ciepła w przepływie laminarnym. Uzyskany został wzrost przewodnictwa cieplnego układu o 25% przy liczbie Pecleta $2500 < Pe < 6000$. Józwiak i współpracownicy stwierdzili, że dodatek wielościennych nanorurek węglowych do cieczy jonowej w kontekście przenoszenia ciepła, jest uzasadniony zarówno pod kątem termofizycznym jaki i ekonomicznym (Józwiak i in., 2021a). Dodatek MWCNTs do cieczy jonowej zwiększa również możliwość układu do absorpcji światła słonecznego (Das i in., 2021), co pozwala na zastosowanie nanofluidów jonowych równocześnie jako absorber energii oraz płyn przenoszący ciepło, co zarazem znacząco ogranicza stratę energii w systemie. Nieto de Castro i współpracownicy (França i in., 2018) przebadali nanofluidy jonowe na bazie 6 cieczy jonowych, [P₆₆₆₁₄][N(CN)₂], [P₆₆₆₁₄][Br], [EMIm][SCN], [BMIm][SCN], [EMIm][C(CN)₃], and [BMIm][C(CN)₃] z Baytubes MWCNTs $d = 13-16$ nm. $l = 1-10$ μ m o stężeniu MWCNTs 0,%wag. i 1,0 %wag. Autorom nie udało się uzyskać stabilnych dyspersji na bazie fosfoniowych cieczy jonowych, co może być wyzwaniem pod względem aplikacyjnym nanofluidów jonowych jak płynów przenoszących ciepło. W powyższej pracy uzyskane wyniki zostały również porównane z komercyjnie stosowanymi płynami do przenoszenia ciepła. Pod

względem zdolności do przenoszenia ciepła nanofluidy jonowe na bazie imidazoliowych cieczy jonowych, dla których uzyskano stabilne dyspersje, dla obu wartości stężenia MWCNTs uzyskano wyniki porównywalne z płynami komercyjnymi (França i in., 2018).

Boldoo i współpracownicy zaproponowali nanofluidy jonowe, na bazie [HMIm][NTf₂] z MWCNTs ($d = 20 - 30$ nm, $l = 10 - 30$ μm), jako absorbery dwutlenku węgla z powietrza. W porównaniu do powszechnie stosowanych absorberów nanofluidy jonowe mają wysoką stabilność termiczną i chemiczną. Zwiększenie dodatku MWCNTs do [HMIm][NTf₂] powodowało zwiększenie zdolności absorpcyjnych układu. Największy spadek ciśnienia CO₂ w układzie pomiarowym, zatem absorpcję gazu, wynoszący 31% uzyskano dla układu [HMIm][NTf₂] + 0,05% wag. MWCNTs w temperaturze 273,15 K pod ciśnieniem 1MPa. Autorzy pracy stwierdzają, że nanofluidy jonowe mogą zastąpić konwencjonalne absorbery dwutlenku węgla (Boldoo i in., 2022a).

Nieto de Castro z zespołem w 2017 roku (Nieto de Castro i in., 2017a), zaproponowali zastosowanie nanofluidów jonowych jako nanokatalizatory. Przykładem takiego układu katalitycznego może być immobilizacja bez wiązania kowalencyjnego przy użyciu cienkiej warstwy cieczy jonowej zawierającej homogeniczny katalizator unieruchomiony na materiale nośnym o dużej powierzchni (SILP (supported ionic liquid phase - wspierana faza cieczy jonowej)) z CNT, grafitem i węglem aktywnym .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

7. Metody badawcze

Dla nanofluidów jonowych zmierzono:

- gęstość w zakresie temperatury 293,15 – 343,15 K,
- lepkość w zakresie temperatury 289,2 – 373,2 K,
- przewodnictwo cieplne w temperaturze 298,15 K
- izobaryczną pojemność cieplną w zakresie temperatury 293,15 – 323,15 K,
- cytotoksyczność.

Zostały również wykonane mikrografie rzeczywistego obrazu nanofluidów jonowych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej w warunkach kriogenicznych cryo-TEM, mikrografie nanofluidów jonowych wykonane przy użyciu mikroskopii optycznej, a także obserwowano długoterminową stabilność próbek w temperaturze: 295 K \pm 2 K (z dostępem światła oraz bez dostępu światła) i 353 K \pm 1 K bez dostępu światła.

8. Charakterystyka odczynników

Nanofluidy jonowe w niniejszej pracy składają się z cieczy jonowej oraz wielościennych nanorurek węglowych.

Wszystkie ciecze jonowe wykorzystane w pracy są komercyjnie dostępne i zostały zakupione z firmy IoLiTec GmbH (Heilbronn, Niemcy). Ciecze jonowe zawierające powyżej 500 ppm wody suszono przy użyciu rotacyjnej wyparki próżniowej Hei-Vap firmy Heidolph Instruments GmbH (Schwabach, Niemcy). Podczas sześciogodzinnego procesu suszenia, w temperaturze 373 \pm 1 K pod ciśnieniem 2 \pm 1 mbar, próbka przedmuchiwana była wielokrotnie gazem obojętnym – argonem. Po suszeniu w każdej próbce titratorem TitroLine® 7500 KF Trace została zmierzona ilość wody metodą Karla-Fischera. Dane charakteryzujące ciecze bazowe zaprezentowano w Tablicy 2.

Tablica 2 Dane charakteryzujące ciecze bazowe wykorzystane do badań

Akronim	Numer CAS	Masa molowa (g·mol ⁻¹)	Czystość (% wag.)	Zawartość przed suszeniem (ppm)	Zawartość wody po suszeniu (ppm)
[PMPyr][NTf ₂]	223437-05-6	408,38	99	<130*	<55*-
[BMPyr][NTf ₂]	223437-11-4	422,41	99	<240*	<60*
[EMIm][SCN]	331717-63-6	169,25	98	<2000**	<220**
[EMIm][N(CN) ₂]	370865-89-7	177,21	98	<2000**	<280**
[EMIm][C(CN) ₃]	666823-18-3	201,23	98	<2000**	<150**
[EMIm][NTf ₂]	174899-82-2	391,31	99	<50	-
[BMIm][NTf ₂]	174899-83-3	419,37	99	<40	-
[HMIm][NTf ₂]	382150-50-7	447,42	99	<20	-
[OMIm][NTf ₂]	178631-04-4	475,47	99	<20	-

* Dane opublikowane w (Scheller i in., 2023) ** Dane opublikowane w (Jóźwiak i in., 2023)

Czystość cieczy jonowych została dodatkowo potwierdzona poprzez porównanie uzyskanego w tej pracy współczynnika załamania światła n_D oraz gęstości w temperaturze 298,15 K z danymi literaturowymi.

Pomiaru n_D dokonano przy użyciu refraktometru Abbego (Polskie Zakłady Optyczne). Pomiar temperatury przeprowadzono z niepewnością $\pm 5 \cdot 10^{-2}$ K. Wyniki umieszczone zostały w Tablicy A1 w Dodatku A. Najlepsza zgodność z wartościami literaturowymi została osiągnięta w porównaniu do pracy (Seoane i in., 2012) dla [EMIm][NTf₂] ($RD = 0,005\%$) i dla [HMIm][NTf₂] ($RD = -0,004\%$) oraz w porównaniu do pracy (Andreatta i in., 2010) dla [OMIm][NTf₂] ($RD = 0,001\%$). Najgorszą zgodność z wartościami literaturowymi osiągnięto dla [BMPyr][NTf₂] w porównaniu do pracy (Yebra i in., 2020) ($RD = -1,4\%$) oraz dla [EMIm][SCN] do pracy (Anantharaj & Banerjee, 2011) ($RD = 0,66\%$).

Wartości eksperymentalne i literaturowe umieszczono w Tablicy A2 w Dodatku A. Najgorszą zgodność z danymi literaturowymi uzyskano dla cieczy jonowej [EMIm][N(CN)₂] w porównaniu do pracy (Seki i in., 2012) ($RD = -0,18\%$), dla [EMIm][SCN] w porównaniu do

prac (Freire i in., 2011; Neves i in., 2013) ($RD = -0,16\%$) oraz dla [BMPyr][NTf₂] w porównaniu do prac (Musiał i in., 2019; Zorębski i in., 2017b) ($RD = -0,16\%$). Najlepszą zgodność z wartościami literaturowymi osiągnięto dla cieczy jonowej [HMIm][NTf₂] w porównaniu do pracy (Arosa i in., 2018) ($RD = -0,001\%$)

Nanorurki węglowe, które zostały wybrane do przygotowania nanofluidów jonowych to niedostępne komercyjnie wielościennie nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs syntezowane, przez grupę prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, metodą katalitycznego chemicznego osadzania z fazy gazowej (c-CVD – ang. catalytic Chemical Vapor Deposition). Synteza prowadzona była w temperaturze 1033 K przy ciągłym doprowadzaniu surowca do podgrzewacza o temperaturze 523 K. Głównym źródłem węgla był toluen, prekursorem katalizatora był ferrocen (5,5% wag.), katalizatorem żelazo. Jako gaz nośny użyty został argon o przepływie 1,8 L/min, natomiast surowiec dodawany był przez 16 godzin z szybkością 2,8 mL/h (Kolanowska i in., 2017). Dane dotyczące średnicy, długości oraz czystości nanorurek węglowych in-house 16h zostały umieszczone w Tabelicy 3.

Tablica 3 Charakterystyka in-house 16h MWCNTs (Jóźwiak i in., 2020b).

Średnia długość (μm)	Średnia średnica (nm)	Stosunek długości do średnicy (–)	Powierzchnia właściwa ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Gęstość ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Czystość (% wag.)
770	60–80	11000	22	2,1	98

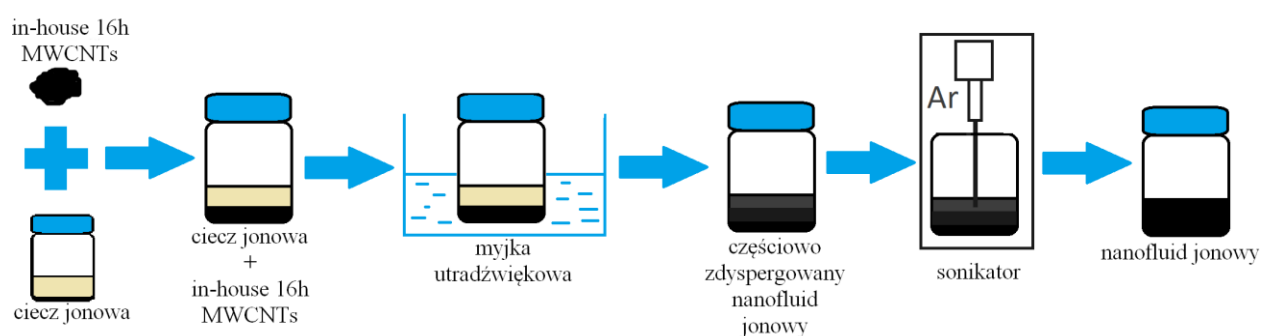
9. Przygotowanie nanofluidów jonowych - metodyka

W niniejszej pracy do przygotowania nanofluidów jonowych została wybrana metoda dwuetapowa metodą dwuetapową. Przygotowane zostały nanofluidy jonowe na bazie dziewięciu cieczy jonowych każdorazowo w ośmiu stężeniach nanorurek węglowych in-house 16h MWCNTs: 0,25% wag, 0,50% wag, 0,75% wag, 1,0% wag, 2,0% wag, 3,0% wag, 4,0% wag oraz 5,0% wag.

Nanofluidy jonowe zostały przygotowane przy użyciu metody dwuetapowej. W pierwszym etapie synteza cieczy jonowych była prowadzona przez producenta, a nanocząstek węglowych przez zespół prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla. Drugi etap został przeprowadzony autorską metodą. Polegał on na odważeniu odpowiednich ilości cieczy jonowych oraz nanorurek węglowych oraz zdyspergowaniu nanocząstek w cieczy bazowej. Ciecz bazowa oraz nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs odważone zostały przy użyciu wagi analitycznej Atilon (Acculab Sartorius Group, Getynga, Niemcy) z dokładnością $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ kg. Każdorazowo przygotowywano 30 ml próbki. Następnie szczelnie zamknięta butelka była umieszczona w myjce ultradźwiękowej Bandelin Sonorex na (Bandelin Electronics GmbH, Berlin, Niemcy) na godzinę, w tym czasie zachodziła wstępna dyspersja materiału węglowego w cieczy. Kolejno próbka była dyspergowana przy użyciu sonikatora Vibra Cells model VCX-130 (Sonics & Materials, Inc., Newtown, USA) w 5-cio minutowych interwałach sonikacji, 10-cio minutowych interwałach chłodzenia w łaźni lodowej w celu uniknięcia przegrzania próbki oraz aparatury. Sonikacja odbywała się w atmosferze argonu, a jej całkowity czas wynosił 30 minut. W tym procesie do próbek została dostarczona średnia energia w ilości $1,9 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0,6 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ energii dla próbek o stężeniach 0,25% wag, 0,50% wag, 0,75% wag., 1,0% wag. i $1,0 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ energii dla próbek o stężeniach 2,0% wag., 3,0% wag., 4,0% wag i 5,0% wag.

Po przygotowaniu próbki pomiędzy prowadzonymi pomiarami przechowywane były w szczelnie zamkniętych szklanych butelkach wypełnionych argonem.

Na Rysunku 8 przedstawiono schemat przygotowania nanofluidu jonowego.



Rysunek 8 Schemat przygotowania nanofluidu jonowego.

10. Opis metodyki pomiarowej nanofluidów jonowych

10.1. Metodyka badań stabilności sedymentacyjnej badanych układów

Próbki zostały umieszczone w szklanych, przezroczystych, szczelnie zamkniętych buteleczkach i przechowywane w trzech miejscach o różnych warunkach. Pierwsza seria próbek w dobrze oświetlonym miejscu w temperaturze otoczenia 295 ± 2 K, druga seria próbek w miejscu bez dostępu światła w temperaturze 295 ± 2 K i trzecia w miejscu bez dostępu światła w temperaturze 353 ± 1 K. Podczas obserwacji po czasie 1, 3, 6 i 8 miesięcy dla układów na bazie piroolidyniowych cieczy jonowych, 1,3,6 i 12 miesięcy dla układów na bazie imidazoliowych cieczy jonowych o kationach zawierających grupę -CN, oraz 1,3,6 miesięcy dla układów na bazie imidazoliowych cieczy jonowych o anionie $[\text{NTf}_2]^-$ została wykonana dokumentacja fotograficzna obrazująca stan dyspersji. Dalsza obserwacja nie została udokumentowana fotograficznie. Dodatkowo do obserwacji zostały wykonane pomiary gęstości nanofluidów jonowych po sześciu miesiącach od przygotowania. Próbka do powtórnego pomiaru została pobrana z górnej warstwy nanofluidu jonowego.

10.2. Metodyka badań stabilności termicznej cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych

Stabilność termiczna cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych została zbadana metodą termogravimetryczną (TGA) analizatorem termogravimetrycznym TGA 55 (TA Instruments, New Castle, USA) w zakresie temperatury 298,15 K do 873,15 K z szybkością ogrzewania wynoszącą $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Wszystkie pomiary termogravimetryczne zostały wykonane przez dr. Sławomira Maślankę z Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

10.3. Metodyka wykonania mikrografii optycznych

Mikrografie zostały wykonane metodą jasnego pola przy użyciu mikroskopu optycznego CH30 (Olympus) z obiektywem MPlan N 50x/0,75 i aparatem 5,1 MP OCD 832 (Kern). Analiza statystyczna wielkości klasterów nanorurek węglowych in-house 16h wykonana została przy użyciu programu ImageJ®. Mikrografie zostały wykonane przez dr inż. Bertranda Józwiaka z Politechniki Śląskiej.

10.4. Metodyka wykonania mikrografii techniką mikroskopii elektronowej w warunkach kriogenicznych

Mikrografie metodą mikroskopii elektronowej w warunkach kriogenicznych zostały wykonane mikroskopem Tecnai F20 TWIN firmy FEI Company zaopatrzoną w działło emisji pola elektrostatycznego pracujące pod napięciem przyspieszenia 200 kV. Mikrografie wykonano aparatem Eagle 4k HS (FEI Company) i opracowano w zintegrowanym programie. Próbkę do badania zostały przygotowane poprzez witrafikację na miedzianej siatce z filmem węglowym Qantifoil R 2/2 (Quantifoil Micro Tools GmbH). Siatka miedziana została aktywowana przez 30 s w plazmie tlenowej oczyszczacza femto plazmowym (Diener Electronic). Dyspersje ($0,021 \text{ cm}^3$) zostały umieszczone na siatce, zabezpieczone dedykowanym filtrem papierowym i zamrożone poprzez szybkie zanurzenie w płynnym etanie używając w pełni automatycznego urządzenia butelkującego Vitrobot Mark IV (FEI Company). Próbkę po witrafikacji przechowywane były w ciekłym azocie w temperaturze 95,15 K. Wszystkie mikrografie zostały wykonane przez dr Heather Greer z Uniwersytetu w Cambridge.

10.5. Metodyka przeprowadzenia pomiarów gęstości

Gęstość została zmierzona w zakresie temperatury od 293,15 K do 343,15 K z krokiem temperaturowym co 5 K. Pomiar gęstości cieczy jonowych został wykonany przy użyciu gęstościomierza oscylacyjnego Anton Paar DMA 5000M z korekcją na lepkość oraz z niepewnością wynoszącą $\pm 0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, natomiast pomiar nanofluidów jonowych został wykonany przy użyciu gęstościomierza oscylacyjnego Anton Paar DMA 5000 z korekcją na lepkość oraz niepewnością wynoszącą $\pm 0,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Oznaczenie gęstości w gęstościomierzach oscylacyjnych odbywa się poprzez pomiar częstotliwości lub okresu drgań szklanej U-rurki wypełnionej badaną cieczą. Adjustacja przyrządu została wykonana dla powietrza oraz świeżo odgazowanej wody destylowanej (przewodnictwo równe $1\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$).

10.6. Opis przeprowadzenia pomiarów lepkości

Dla cieczy jonowych pomiar lepkości został wykonany wiskozymetrem kapilarnym w temperaturach: 298,15 K, 308,15 K, 318,15 K, 328,15 K, 338,15 K i 343,15 K $\pm 0,05 \text{ K}$.

Lepkość zarówno cieczy jonowych jak i nanofluidów została zmierzona wiskozymetrem rotacyjnym w temperaturach wynoszących 298,2 K, 323,2 K, 348,2 K, 373,2 K $\pm 0,1$ K. Pomiar lepkości cieczy jonowych został wykonany przy użyciu wiskozymetrów kapilarnych Ubbelohde'a firmy Xylem Analytics Germany (typ Ic, $K = 0,03033 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$; typ Ia, $K = 0,03461 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) odpowiednio dobranych do lepkości cieczy, z niepewnością wynoszącą $\pm 1\%$. Pomiar lepkości nanofluidów jonowych, ze względu na ich nienewtonowski charakter, został wykonany przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego Brookfield DV2T-RV (Amtek Borookfield, Middleboro, USA) z niepewnością równą $\pm 5\%$. Lepkość próbki wyznaczana jest jako funkcja oporu przepływu (odpowiadającego odkształceniu sprężyny wiskozymetru) proporcjonalnego do szybkości obrotu wrzeczona i zależna od jego rozmiaru i kształtu. Przyrząd został przetestowany przy użyciu dwóch wzorców lepkości S-60 i S-600 firmy Paragon Scientific Ltd zgodnych z normą ISO 17034, a także glicerolu (Fluka, czystość $>99,5\%$ wag.).

10.7. Metodyka pomiarów przewodnictwa cieplnego

Przewodnictwo cieplne zarówno cieczy jonowych jak i nanofluidów jonowych zostało zmierzone w temperaturze 298,15 K, niepewność pomiaru temperatury wynosiła 0,05 K. Pomiar został wykonany przy użyciu przyrządu KD2 Pro™ Thermal Properties Analyzer firmy Decagon Devices, Inc. z sensorem KS-1 o średnicy 1,3 mm i długości 60 mm na Wydziale Chemicznym w Politechnice Śląskiej. Niepewność pomiarowa przyrządu – deklarowana przez producenta – wynosi $\pm 5\%$. Przewodnictwo cieplne wyznaczone zostało metodą gorącego drutu, która polega na przepływie prądu przez, zanurzony w próbce badanej, drut i pomiarze zmiany temperatury próbki w funkcji czasu. Przyrząd został wykalibrowany przy użyciu wzorcowej gliceryny z firmy Decagon Devices Inc. o znanym przewodnictwie cieplnym wynoszącym $0,285 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \pm 5\%$ w temperaturze 293,15 K (Jóźwiak i in., 2020b).

10.8. Opis przeprowadzenia pomiarów izobarycznej pojemności cieplnej

Izobaryczna pojemność cieplna została zmierzona przy użyciu dwóch kalorymetrów: (I) zmodyfikowanego różnicowego skaningowego mikrokalorymetru o wysokiej precyzji Tian-Calvet (TC DSC, Calpersdat, Polska) oraz (II) mikrokalorymetru SETERAM $\mu\text{SC-2c}$ (Setaram, Francja) metodą ciągłą z odnośnikiem z niepewnością wynoszącą $\pm 1\%$ dla kalorymetru (I) oraz $\pm 2\%$ dla kalorymetru (II). Izobaryczna pojemność cieplna próbki badanej określania jest w

stosunku do próbki odniesienia, znajdującej się w komorze kalorymetru w tym samym czasie co próbka badana, mierzony jest strumień ciepła przepływający przez układ. Pomiar w obu przypadkach prowadzony był w trzystopniowej procedurze. Program kalorymetru (I): (1) izotermicznie przez $5 \cdot 10^3$ s w temperaturze 288,15 K, (2) skan temperaturowy o szybkości zmiany temperatury $1 \text{ mK} \cdot \text{s}^{-1}$, (3) izotermicznie przez $5 \cdot 10^3$ s w temperaturze 323,15 K. Program Kalorymetru (II): (1) izotermicznie przez $3,6 \cdot 10^3$ s w temperaturze 288,15 K, (2) skan temperaturowy o szybkości zmiany temperatury $0,3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, (3) izotermicznie przez $3,6 \cdot 10^3$ s w temperaturze 363,15 K. . Podczas wszystkich pomiarów utrzymywana była stała temperatura w pomieszczeniu z dokładnością do ± 1 K. Program temperaturowy został zastosowany dla pustego naczynka, próbki referencyjnej i próbki badanej. Kalibracja obu kalorymetrów została przeprowadzona przy użyciu benzenu (Sigma Aldrich, czystość 99,8% wag.). Wartości izobarycznej pojemności cieplnej benzenu zaczerpnięto z (Páramo i in., 2006). Jako próbka referencyjna w obu przypadkach został zastosowany butan-1-ol (wartości jak w (Zorębski & Góralski, 2007)). Wszystkie pomiary izobarycznej pojemności cieplnej zostały wykonane przez mgr. Krzysztofa Cwynara z Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

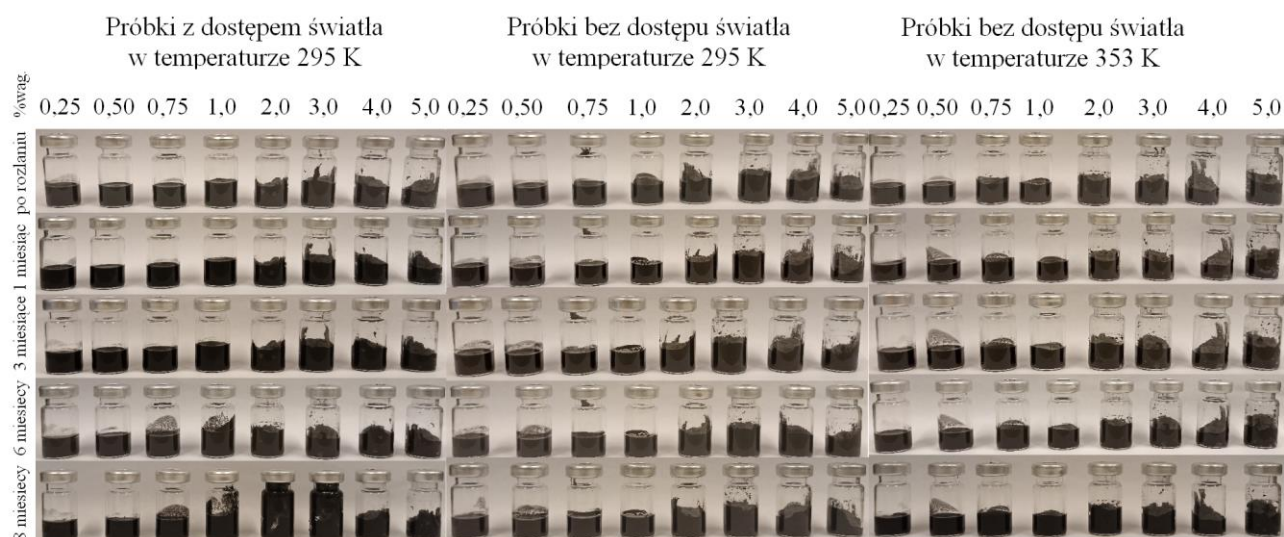
10.9. Metodyka przeprowadzenia pomiarów cytotoksyczności

Badania cytotoksyczności były prowadzone przy użyciu linii komórkowej NDHF (ang. normal dermal human fibroblast - normalne ludzkie fibroblasty skórne). Warunki wzrostu komórek w zmodyfikowanej pożywce Eagla'a (DMDM - Dulbecco's Modified Eagle's Medium) wzbogaconej 15% obj. nieinaktywowanej FBS (ang. fetal bovine serum – płodowa surowica bydlęca) oraz 1% obj. roztworem penicyliny w streptomycynie to: 310,15 K, wysoka wilgotność, 5% CO₂: inkubacja 72 godziny - dyspersja nanofluidu jonowego w ilości 0,5 mg·mL wraz z komórkami – 4000 komórek na dołek – na płytkach 96-dołkowych. Warunki oznaczenie aktywności metabolicznej komórek metodą MTS: pożywka zastąpiona 0,1 mL DMEM bez czerwieni fenylowej i 0,02 mL CellTiter 96AqueousOne Solutions, długość fali 490 nm. Badania te wykonali: dr hab. Anna Mrożek-Wilczkiewicz, prof. UŚ, dr Michał Kuczak i prof. dr hab. Robert Musioł z Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

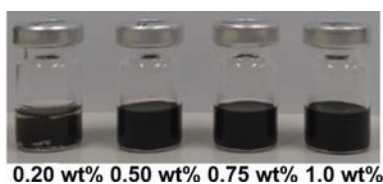
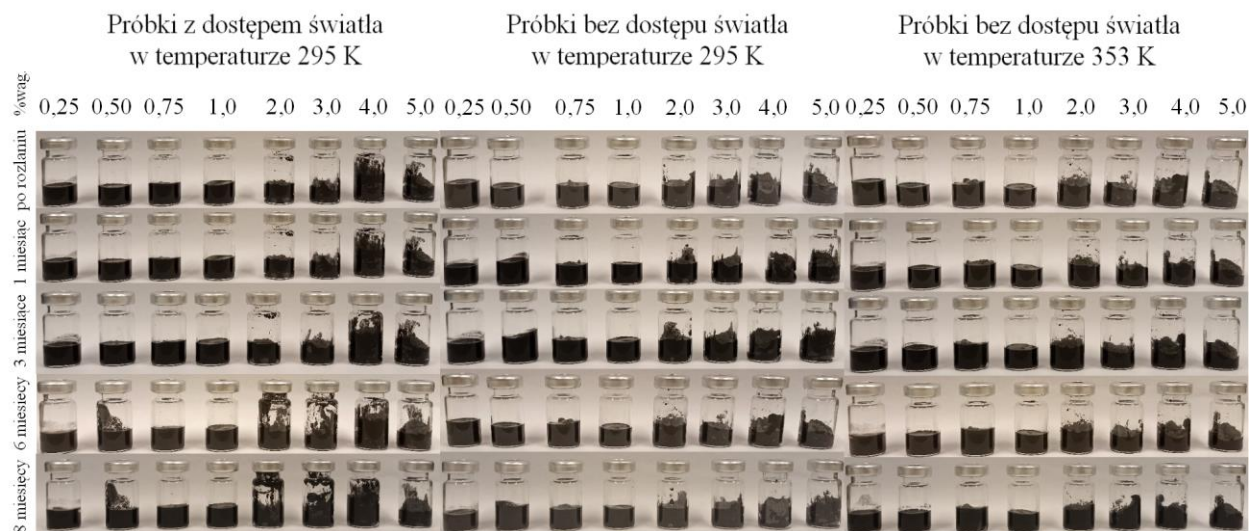
11. Prezentacja oraz omówienie wyników

11.1. Wyniki obserwacji stabilności sedymentacyjnej nanofluidów jonowych

Stabilność sedymentacyjna nanofluidów jonowych została określona na dwa sposoby. Pierwszym sposobem była obserwacja wizualna sedymentacji prowadzona w trzech warunkach: z dostępem światła dziennego w temperaturze 295 ± 2 K, bez dostępu światła w temperaturze 295 ± 2 K oraz bez dostępu światła w temperaturze 353 ± 1 K. Dokumentacja fotograficzna wizualnej obserwacji stabilności sedymentacyjnej nanofluidów jonowych w okresie do 6 miesięcy dla układów na bazie [RMIm][NTf₂], do 8 miesięcy dla układów na bazie [PMPyr][NTf₂] do 12 miesięcy dla układów na bazie [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN)₂] oraz [EMIm][C(CN)₃] oraz do 4 lat dla układów na bazie [BMPyr][NTf₂] została przedstawiona na Rysunkach 8-16. Dalsza obserwacja nie została udokumentowana fotograficznie, ponieważ nie zaobserwowano dalszych zmian w stanie dyspersji. Drugim sposobem określenia stabilności był dwukrotny pomiar gęstości nanofluidów jonowych o stężeniach od 0,25% wag. do 1,0% wag. w temperaturze 298,15 K. Pierwszy pomiar wykonany był od razu po przygotowaniu próbki (ρ_0), a drugi po upływie od sześciu do 12 miesięcy (ρ_t). Dla układów niestabilnych drugi pomiar prowadzony był dla próbki pobranej z górnej warstwy nanofluidu. Wyniki porównawcze pomiarów gęstości przedstawione zostały w Tablicy A3 w Dodatku A.



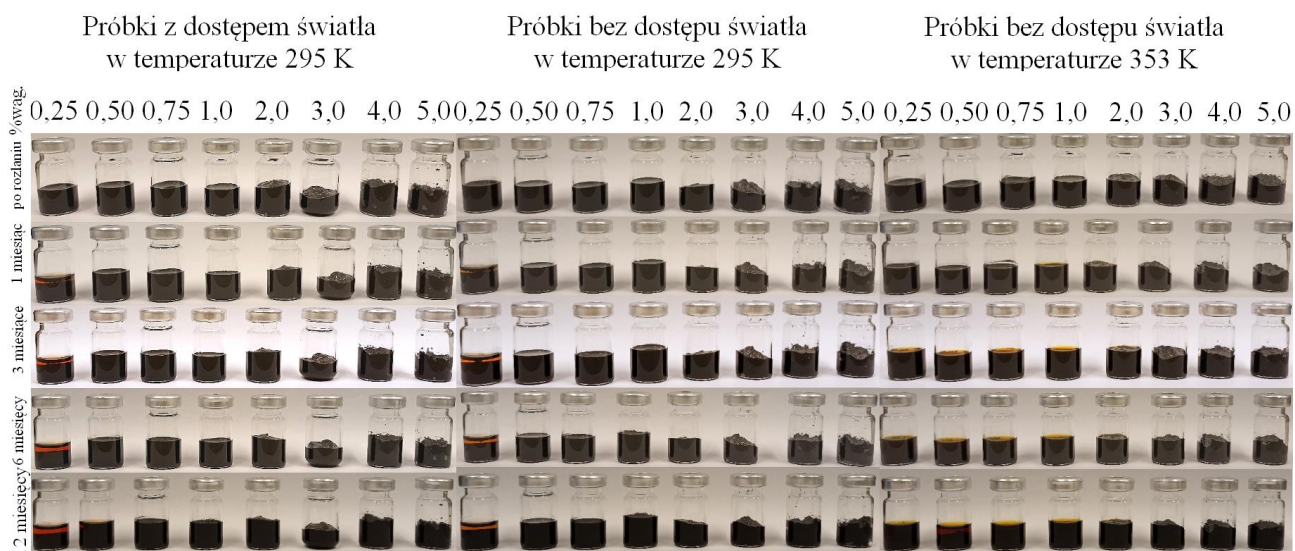
Rysunek 9 Stabilność nanofluidów jonowych [PMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs (Scheller i in., 2023).



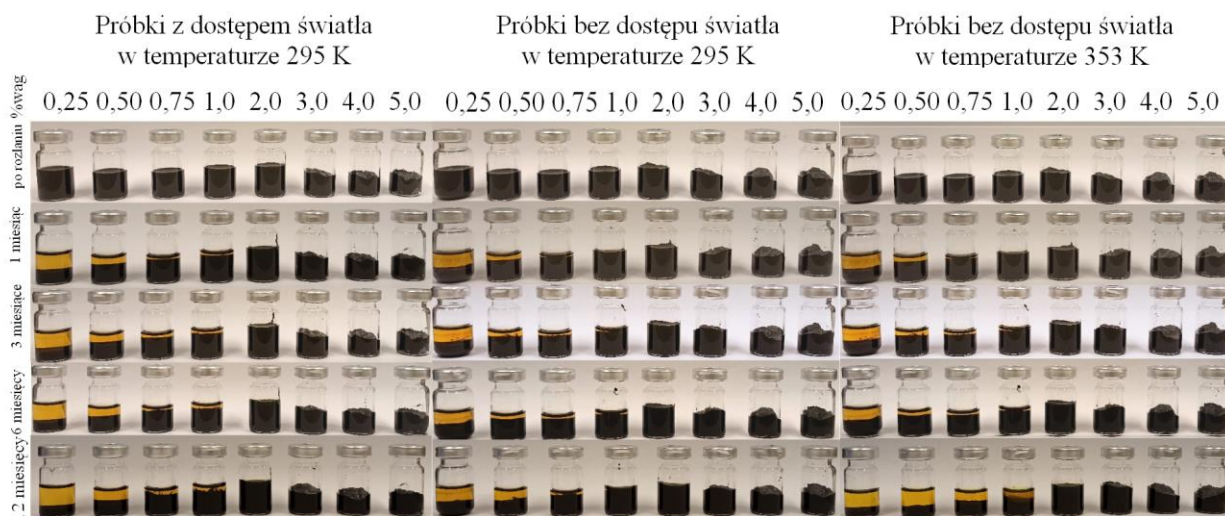
- 4 lata od przygotowania, próbki bez dostępu światła, w temperaturze 353 K.

(zaczepnięto z (Scheller i in., 2023), Copyright Journal of Molecular Liquids, na licencji CC BY-NC 4.0 Deed.)

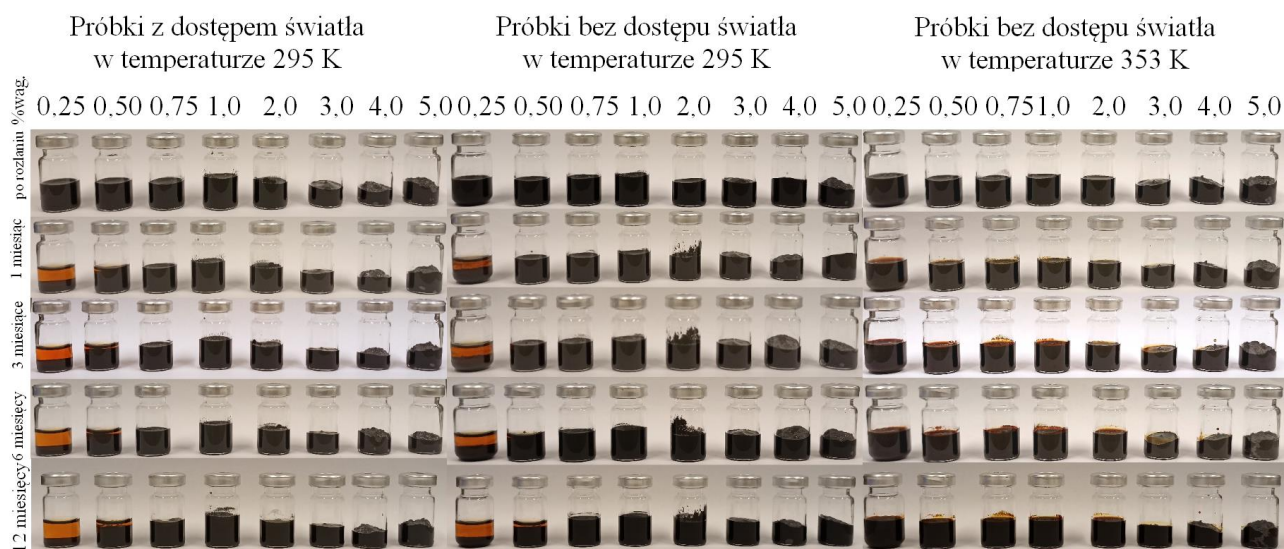
Rysunek 10 Stabilność nanofluidów jonowych [BMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs (Scheller i in., 2023).



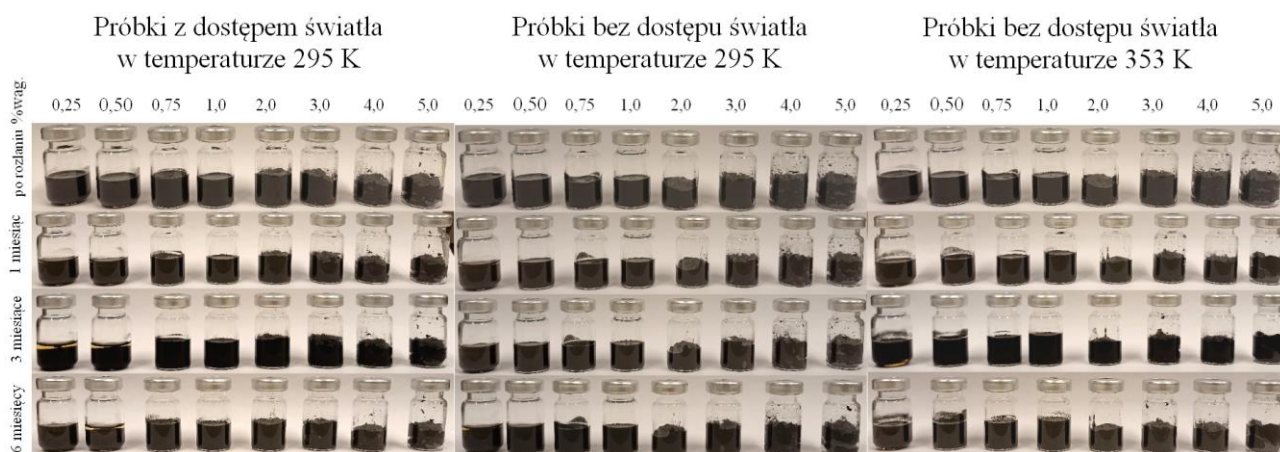
Rysunek 11 Stabilność nanofluidów jonowych [EMIm][SCN] + in-house 16h MWCNTs. (zaczepnięto z (Jóźwiak i in., 2023), Copyright Journal of Molecular Liquids, na licencji CC BY-NC 4.0 Deed.)



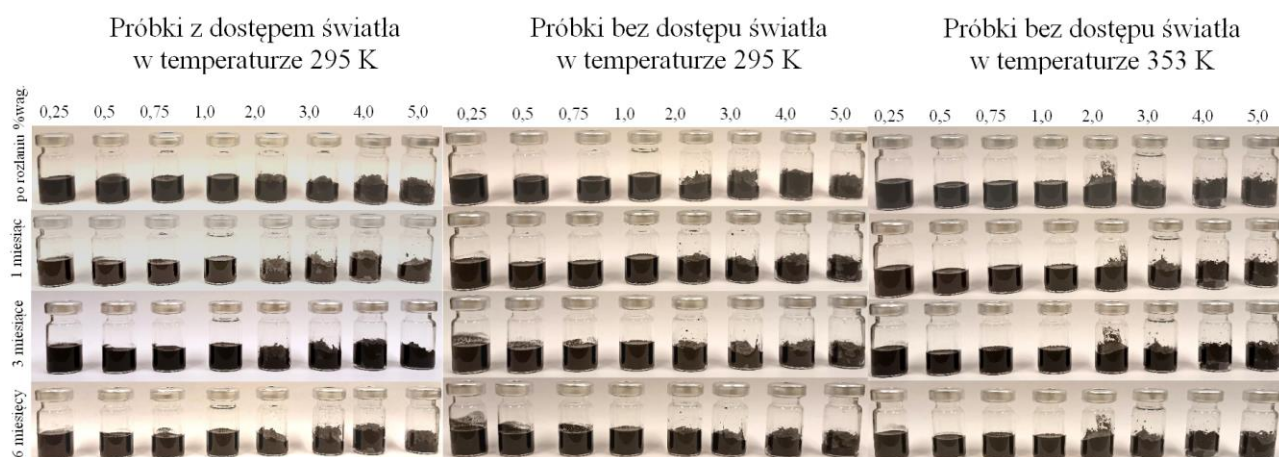
Rysunek 12 Stabilność nanofluidów jonowych [EMIm][N(CN)₂] + in-house 16h MWCNTs (zaczepnięto z (Jóźwiak i in., 2023), Copyright Journal of Molecular Liquids, na licencji CC BY-NC 4.0 Deed.)



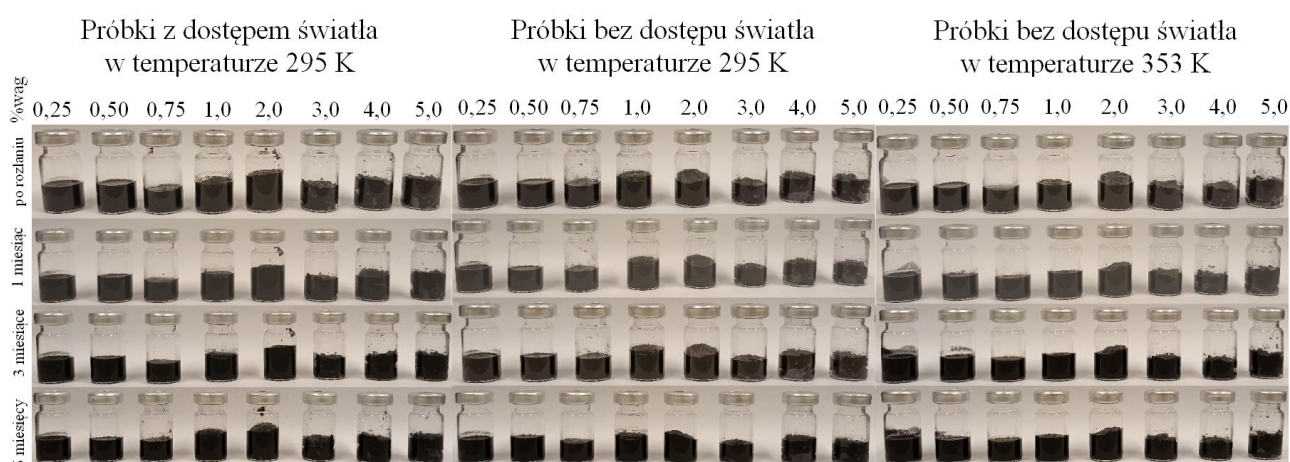
Rysunek 13 Stabilność nanofluidów jonowych [EMIm][C(CN)₃] + in-house 16h MWCNTs (zaczerpnięto z (Jóźwiak i in., 2023), Copyright Journal of Molecular Liquids, na licencji CC BY-NC 4.0 Deed.)



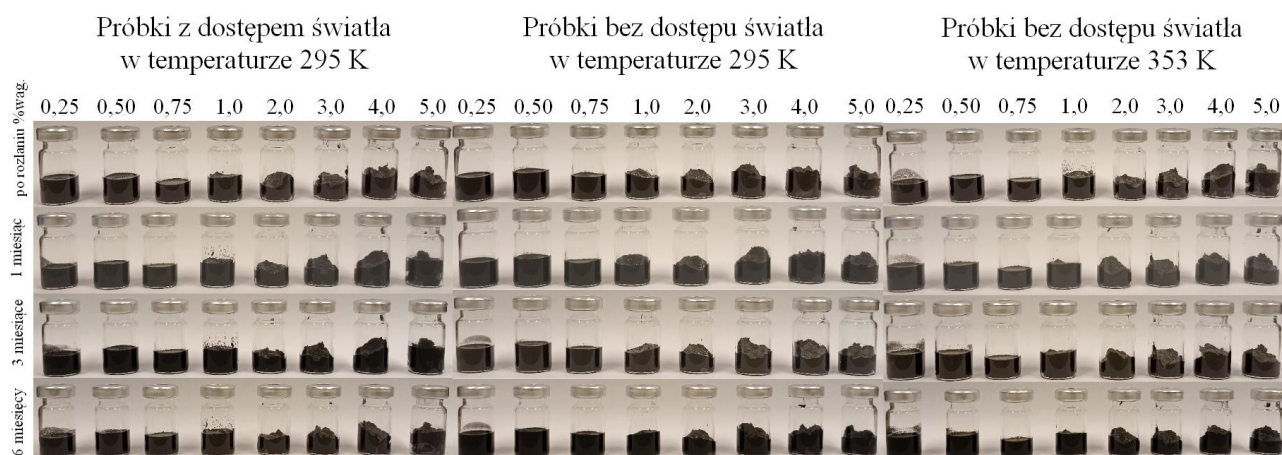
Rysunek 14 Stabilność nanofluidów jonowych [EMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs.



Rysunek 15 Stabilność nanofluidów jonowych [BMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs.



Rysunek 16 Stabilność nanofluidów jonowych [HMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs.

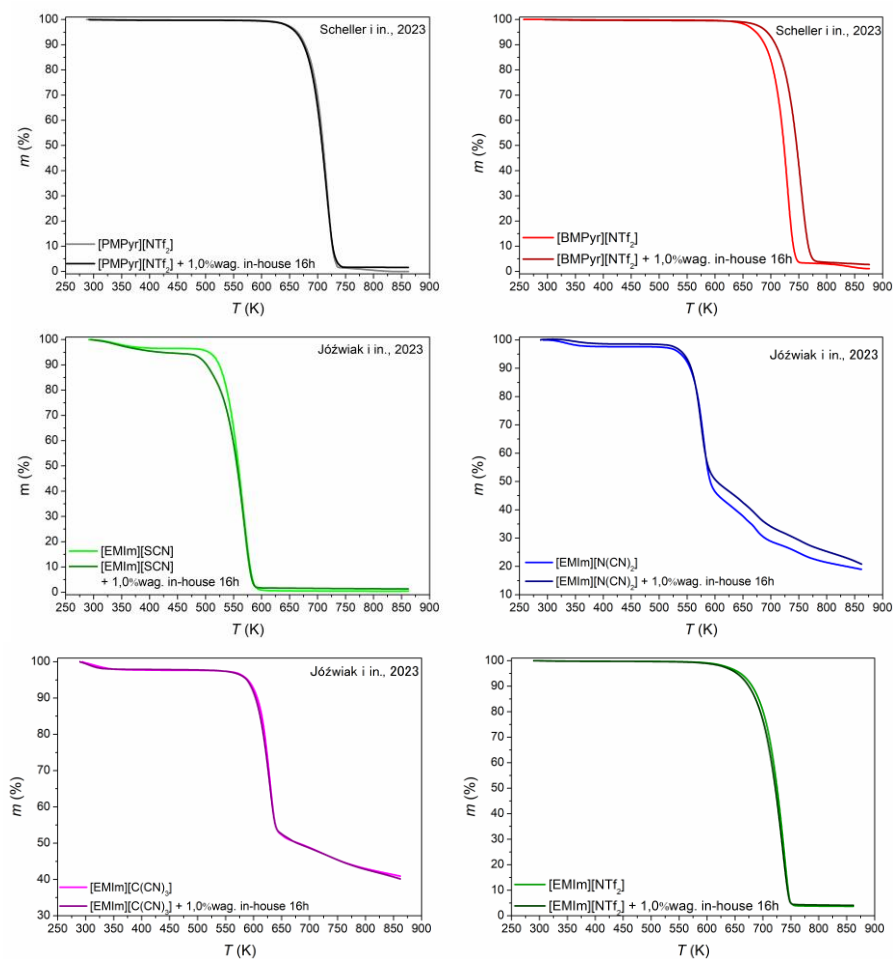


Rysunek 17 Stabilność nanofluidów jonowych [OMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs.

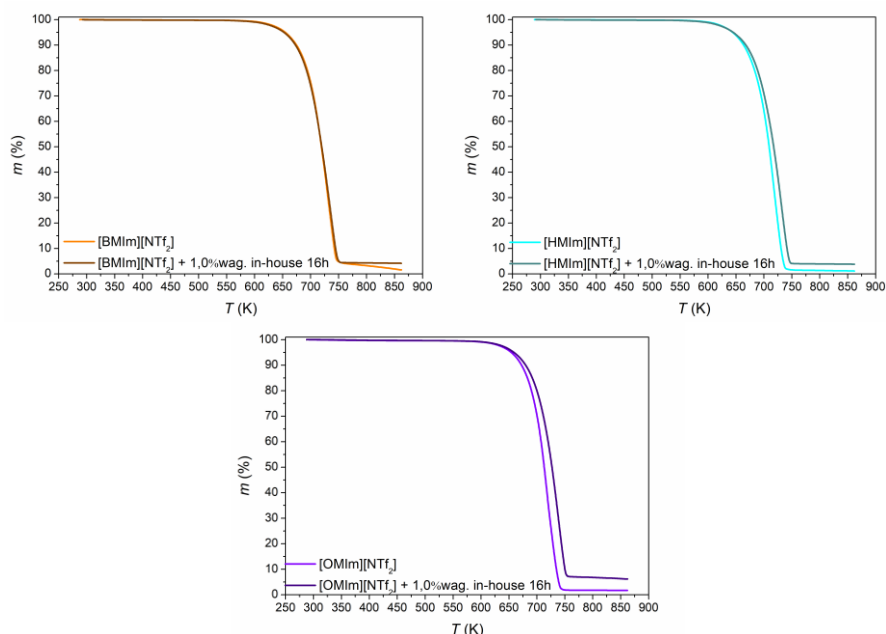
11.2. Przedstawienie wyników badań metodą termogravimetryczną

Stabilność termiczna cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych została określona na podstawie badania metodą termogravimetryczną w zakresie temperatury 298,15 K – 878,15 K. Określona została temperatura początkowa rozkładu (T_{onset}) próbki, a także temperatura w której rozkład zachodził najszybciej (T_{pik}).

Krzywe termogravimetryczne cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych zostały przedstawione na Rysunku 18, natomiast wyznaczone na ich podstawie wartości T_{onset} oraz T_{pik} w Tabelicy A4 w Dodatku A.



6



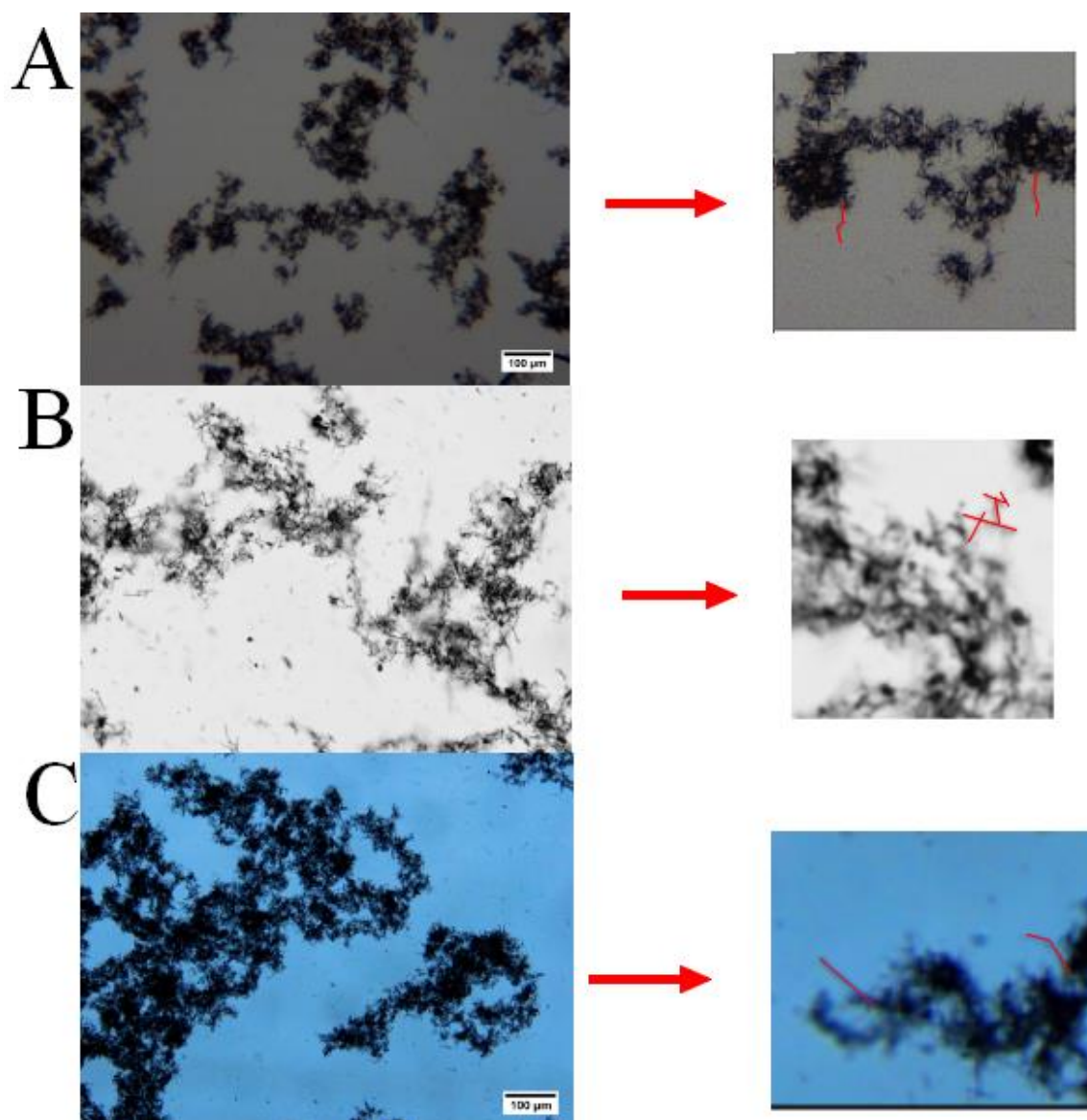
Rysunek 18 Krzywe termograwimetryczne cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych z 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs. Dane dla [BMPyr][NTf₂] i [PMPyr][NTf₂] oraz nanofluidów jonowych na ich bazie zaczerpnięto z (Scheller i in., 2023), natomiast [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN)₂] oraz [EMIm][C(CN)₃] oraz ich nanofluidów jonowych zaczerpnięto z (Jóźwiak i in., 2023).

11.3. Przedstawienie uzyskanych mikrografii optycznych oraz mikrografii cryo-TEM

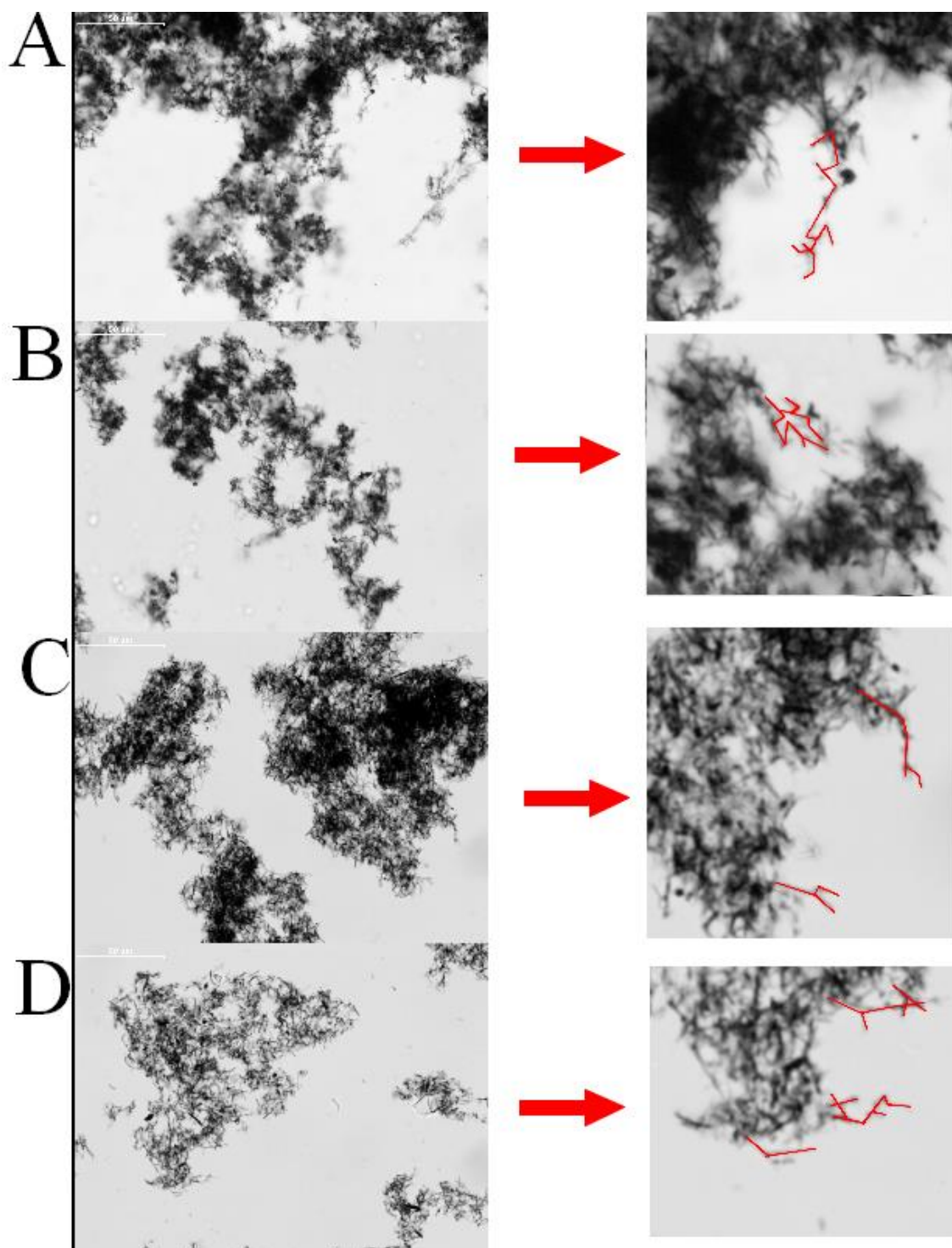
Obraz mikroskopowy wykonany został dla próbek nanofluidów jonowych, o stężeniu 0,2% wag. in-house 16h MWCNTs dla cieczy bazowych [PMPyr][NTf₂], [BMPyr][NTf₂], [EMIm][SCN], [EMIm][C(CN)₃] oraz o stężeniu 0,25%wag. in-house 16h MWCNTs dla cieczy bazowych [EMIm][N(CN)₂] i szeregu cieczy [RMIm][NTf₂]. Stężenie to zostało wybrane, ze względu na optymalną ilość in-house 16h MWCNTs, które pozwoliło na wyraźne zaobserwowanie struktury nanofluidu. Większe stężenie MWCNTs mogłoby zablokować strumień światła przechodzący przez próbkę, uniemożliwiając obserwację. Obrazy mikroskopem optycznym wykonane zostały w Politechnice Śląskiej przez dr. inż. Bertranda Jóźwiaka.

Zastosowanie mikroskopii elektronowej w warunkach kriogenicznych pozwala na obserwację rzeczywistej struktury nanofluidów jonowych w zupełnie niespotykanej wcześniej rozdzielczości. Mikrografie cryo-TEM, dla układów na bazie [BMPyr][NTf₂], [EMIm][SCN],

[EMIm][N(CN)₂], [EMIm][C(CN)₃] oraz [EMIm][NTf₂] o stężeniu in-house 16h MWCNTs 1,0% wag., wykonane zostały w Uniwersytecie Cambridge w Wielkiej Brytanii przez dr Heather Greer.

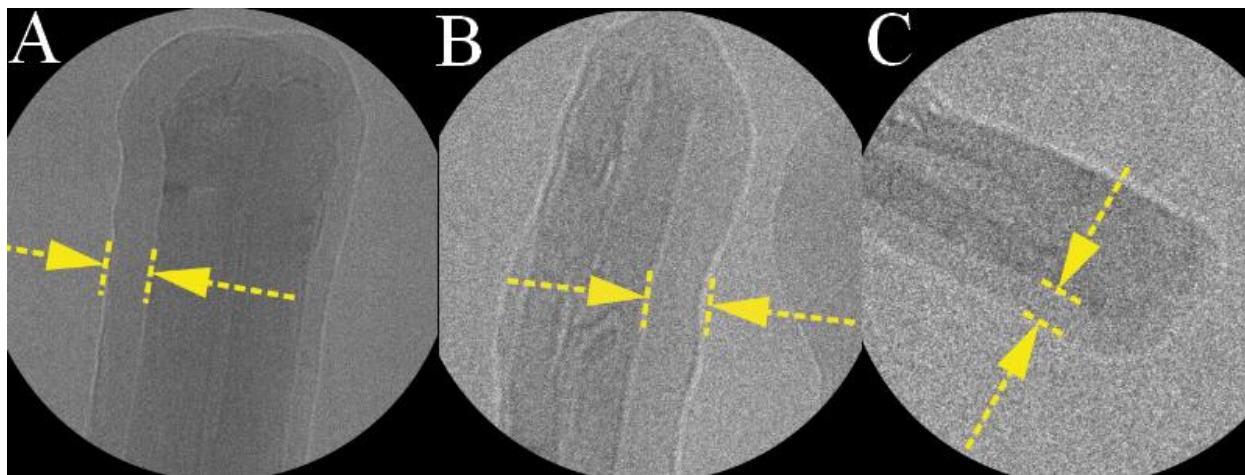


Rysunek 19 Obrazy z mikroskopu optycznego obrazujące fazę objętościową nanofluidów jonowych A) [EMIm][SCN] + 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs, B) [EMIm][N(CN)₂] + 1,0% in-house 16h MWCNTs, C) [EMIm][C(CN)₃] + 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs. (zaczepnięto z (Musiał i in.), publikacja w przygotowaniu)

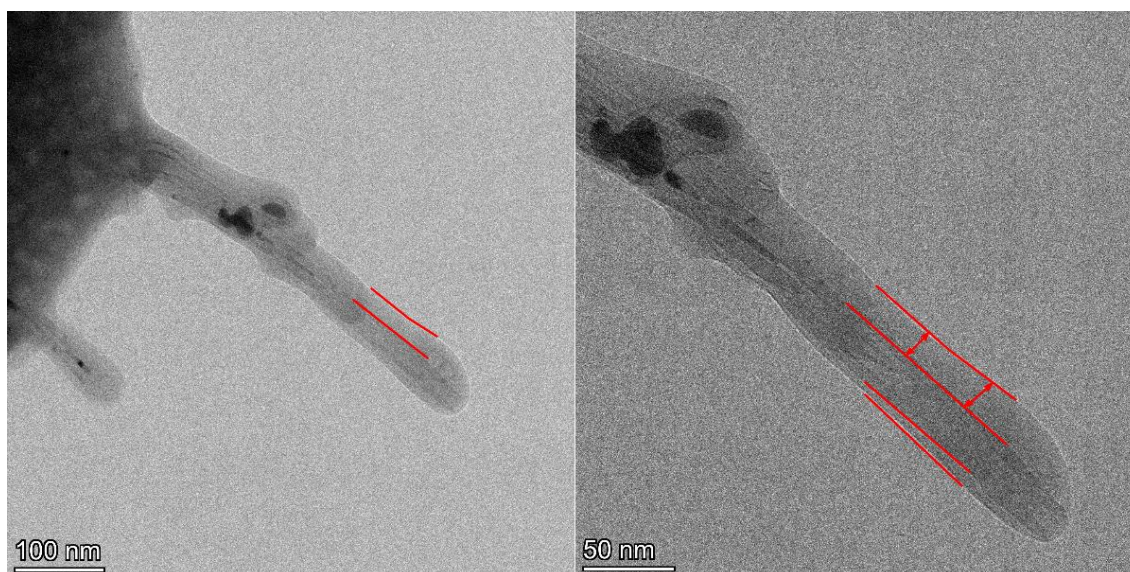


Rysunek 20 Obrazy z mikroskopu optycznego nanofluidów jonowych o stężeniu 0,25% wag in-house 16h MWCNTs na bazie cieczy jonowych: A) [EMIm][NTf₂], B) [BMIm][NTf₂],

C) [HMIIm][NTf₂], D) [OMIm][NTf₂]. Na czerwono zaznaczone zostały mostki węglowe tworzone przez MWCNTs.



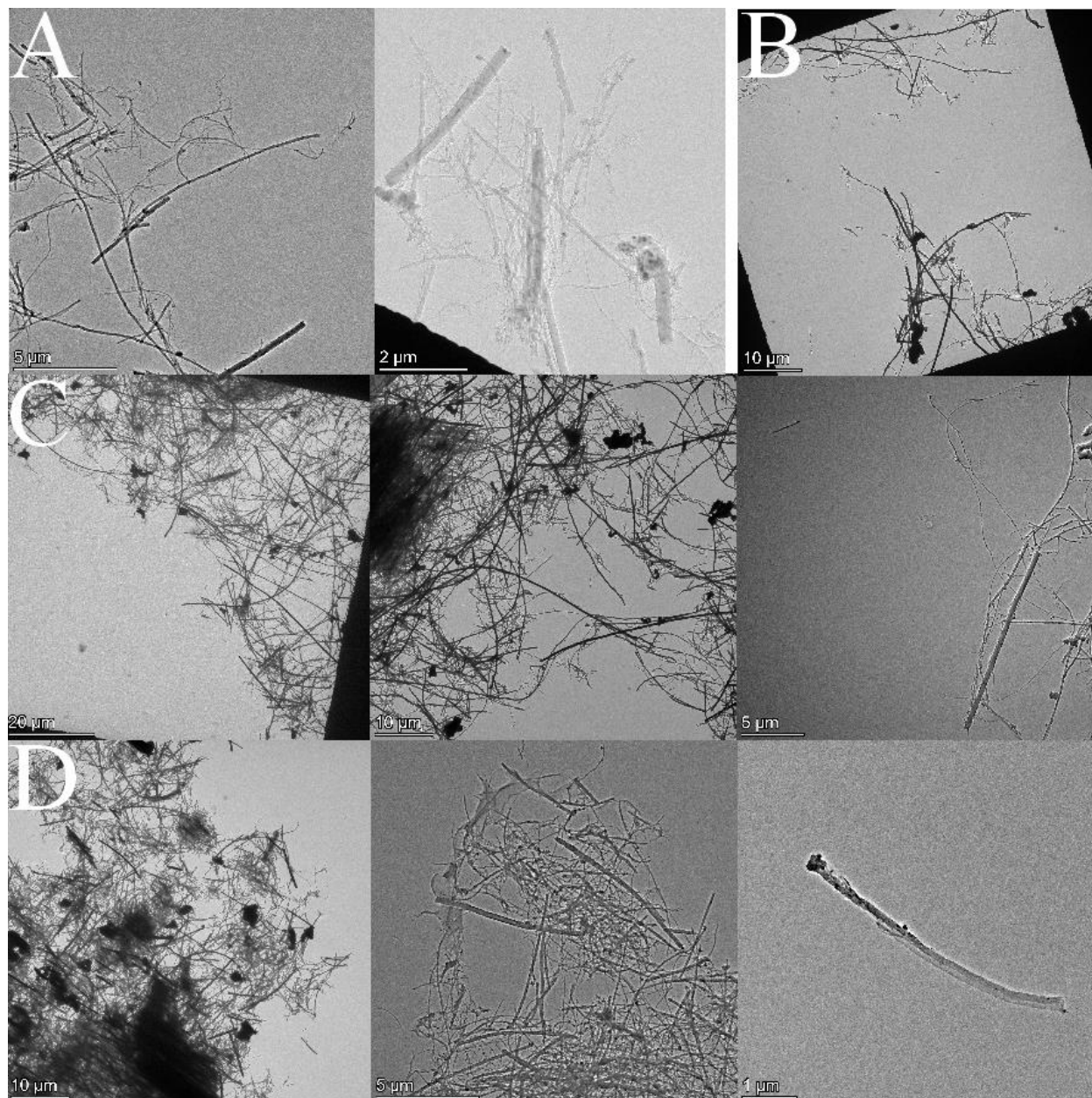
Rysunek 21 Mikrografie cryo-TEM obrazujące nanowarstwę cieczy jonowej na powierzchni MWCNTs (żółte zaznaczenia) dla układów A) [EMIm][SCN] + 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs, B) [EMIm][N(CN)₂] + 1,0% in-house 16h MWCNTs, C) [EMIm][C(CN)₃] + 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs. (zaczepnięto z (Musiał i in.), publikacja w przygotowaniu)



Rysunek 22 Mikrografie cryo-TEM nanofluidu jonowego [EMIm][NTf₂] + 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs. Na czerwono zaznaczona została nanowarstwa cieczy jonowej zaadsorbowana na powierzchni nanorurki węglowej. Grubość nanowarsty jest zmienna i zawiera się w zakresie 7-21 nm.

W celu określenia jak proces sonikacji wpływa na długość wielościennych nanorurek węglowych in-house 16h nanofluidy jonowe na bazie szeregu bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych zostały odwirowane, a następnie uzyskany osad

został kilkakrotnie przemyty acetonem. Mikrografie tak przygotowanego ciała stałego zostały wykonane w Uniwersytecie w Cambridge w Wielkiej Brytanii przez dr Heather Greer.



Rysunek 23 Mikrografie TEM in-house 16h MWCNTs odmytych z nanofluidów jonowych na bazie: A) [EMIm][NTf₂], B) [BMIm][NfF₂], C) [HMIm][NTf₂], D) [OMIm][NTf₂].

11.4. Przedstawienie wyników pomiarów gęstości

Pomiary gęstości nanofluidów jonowych oraz bazowych cieczy jonowych zostały wykonane dla układów o zawartości in-house 16h MWCNTs od 0,25% wag. do 1,0%wag. Ograniczony zakres pomiarowy spowodowany został przez żelowanie się próbek o wyższym stężeniu in-house 16 h MWCNTs, co uniemożliwiało poprawne wykonanie pomiaru gęstości przy użyciu gęstościomierza oscylacyjnego. Gęstość cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych zmierzono w zakresie temperatury od 293,15 K do 343,15 K.

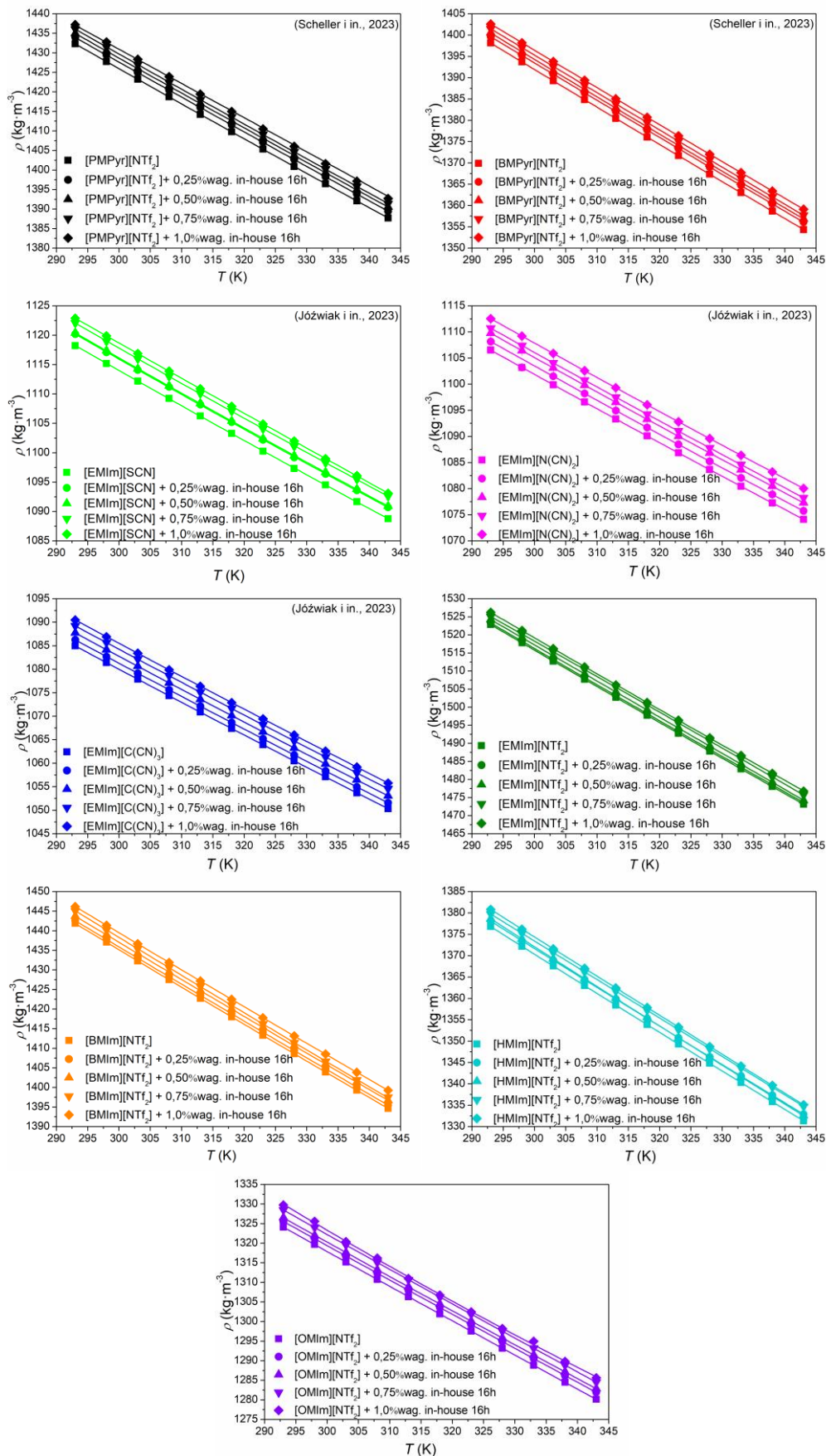
Wyniki pomiarów gęstości badanych cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych zostały umieszczone w Dodatku A w Tablicy A5. Równaniem 11 opisano przybliżoną zależność temperaturową gęstości nanofluidów jonowych oraz cieczy bazowych:

$$\rho = \sum_{i=0}^2 a_i T^i \quad (11)$$

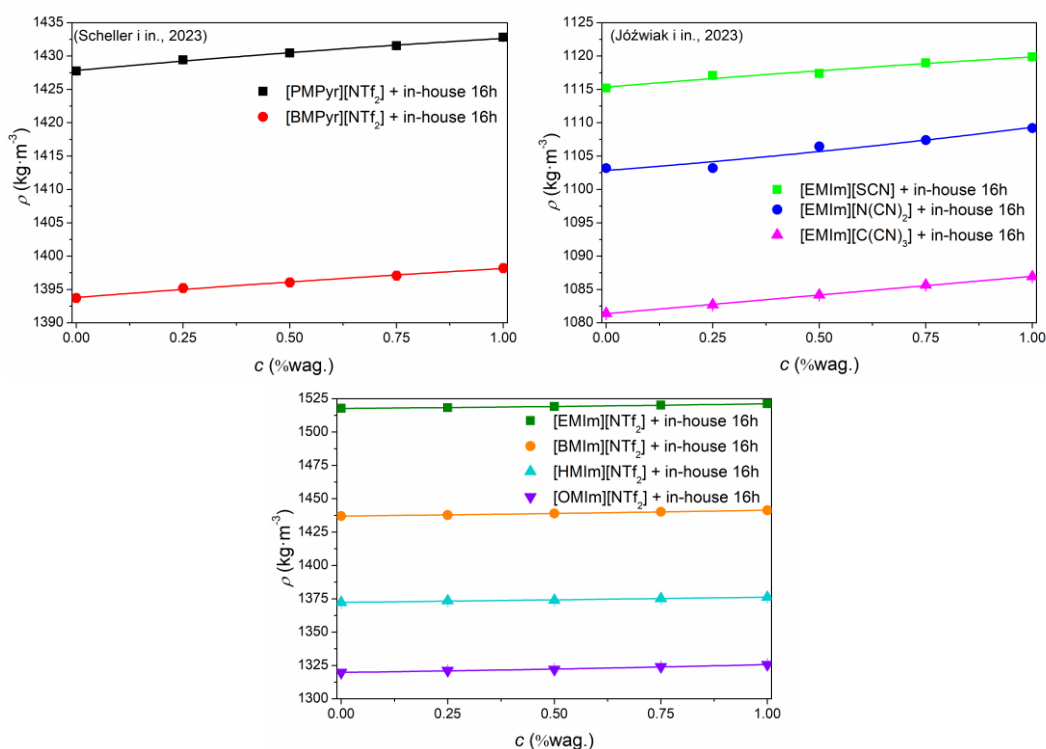
gdzie,

ρ - gęstość, a_i – parametry dopasowania, T – temperatura.

Parametry powyższego wielomianu a_i zostały obliczone metodą najmniejszych kwadratów, a następnie umieszczone w Dodatku A w Tablicy A6 wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji. Uzyskane wyniki pomiarów zostały zestawione z danymi na temat gęstości nanofluidów jonowych z nanocząstkami węglowymi obecnymi w literaturze. Porównanie to umieszczone zostało w Dodatku A w Tablicy A2 oraz skomentowane w rozdziale numer 6 niniejszej rozprawy doktorskiej. Uzyskane dane eksperymentalne wraz z obliczoną zależnością temperaturową zobrazowano na Rysunku 24, natomiast Rysunek 25 przedstawia zmianę gęstości nanofluidów jonowych wraz ze wzrostem dodanych MWCNTs.



Rysunek 24. Gęstość nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs oraz ich cieczy bazowych w funkcji temperatury. Część danych uprzednio opublikowana była w (Józwiak i in., 2023; Scheller i in., 2023). Linie na rysunku przedstawiają zależność temperaturową gęstości.



Rysunek 25. Gęstość nanofluidów jonowych zawierających in-house 16h MWCNTs oraz czystych cieczy bazowych w funkcji MWCNTs w temperaturze 298,15 K. Dane dla układów na bazie [PMPyr][NTf₂], [BMPyr][NTf₂], [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN)₂], [EMIm][C(CN)₃] uprzednio opublikowane (Jóźwiak i in., 2023; Scheller i in., 2023). Linie na rysunku są interpolacją wartości eksperymentalnych.

11.5. Prezentacja wyników pomiarów lepkości

Pomiar lepkości cieczy jonowych został wykonany wiskozymetrem kapilarnym w zakresie temperatury 298,15 K – 338,15 K w odstępach co 10 K oraz 343,15 K. Lepkość nanofluidów jonowych została zmierzona wiskozymetrem rotacyjnym, w dwóch zakresach szybkości ścinania $18,6\text{ s}^{-1} - 186\text{ s}^{-1}$ oraz $5,60\text{ s}^{-1} - 56,0\text{ s}^{-1}$, zależnych od użytego wrzeciona pomiarowego. Różnice w szybkości ścinania oraz zakres stężeń dla pomiaru lepkości nanofluidów jonowych spowodowane zostały przez ograniczone możliwości pomiarowe wiskozymetru rotacyjnego wykorzystanego do badań. Tablica 4 przedstawia zestawienie wartości temperatury oraz zakresy szybkości ścinania w których zostały zmierzone wartości lepkości dla poszczególnych nanofluidów jonowych.

Tablica 4 Zestawienie warunków pomiarowych lepkości nanofluidów jonowych

Ciecz bazowa	$\dot{\gamma}(\text{s}^{-1})/T(\text{K})$							
	Stężenie in-house 16h MWCNTs							
	0,25 % wag.	0,50% wag.	0,75 % wag.	1,0 % wag.	2,0 % wag.	3,0 % wag.	4,0 % wag.	5,0 % wag.
[PMPyr][NTf ₂]	18,6 – 186				5,6 – 56			
	298,2	298,2	298,2	298,2				
	323,2	323,2	323,2	323,2				
		348,2	348,2	348,2	348,2			
			373,2	373,2	373,2			
[BMPyr][NTf ₂]	18,6 – 186				5,6 – 56			
	298,2	298,2	298,2	298,2				
	323,2	323,2	323,2	323,2				
		348,2	348,2	348,2	348,2			
		348,2	373,2	373,2	373,2	373,2		
[EMIm][SCN]	18,6 – 186				5,6 – 56			
	298,2	298,2	298,2	298,2	298,2			
	323,2	323,2	323,2	323,2	323,2	323,2		
			348,2	348,2	348,2	348,2	348,2	
				373,2	373,2	373,2	373,2	373,2
[EMIm][N(CN) ₂]	18,6 – 186				5,6 – 56			
	298,2	298,2	298,2	298,2				
			323,2	323,2	323,2	323,2		
					348,2	348,2	348,2	
					373,2	373,2	373,2	
[EMIm][C(CN) ₃]	18,6 – 186				5,6 – 56			
	298,2	298,2	298,2	298,2	298,2	298,2		
	323,2	323,2	323,2	323,2	323,2	323,2	323,2	
					348,2	348,2	348,2	
					373,2	373,2	373,2	373,2
[EMIm][NTf ₂]	18,6 – 186				5,6 – 56			
	298,2	298,2	298,2	298,2				
		323,5	323,2	323,2				
			348,2	348,2	348,2	348,2		
				373,2	373,2	373,2		
[BEMIm][NTf ₂]	18,6 – 186				5,6 – 56			

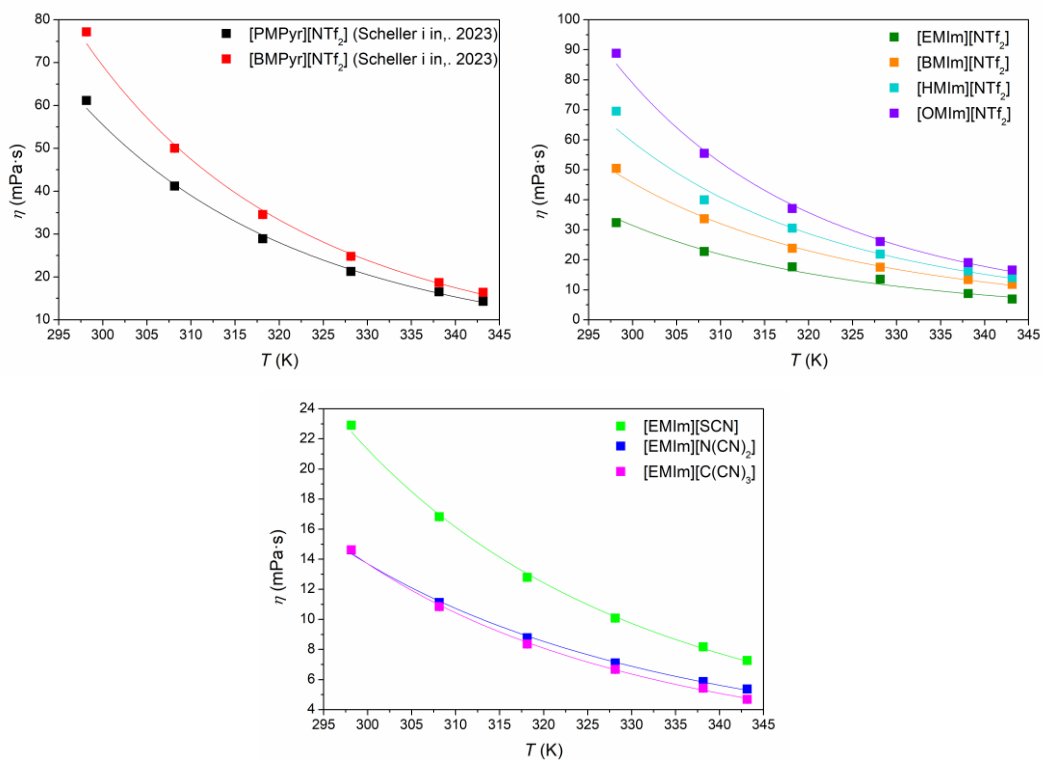
	298,2	298,2	298,2	298,2	298,2	
	323,2	323,2	323,2	323,2	323,2	
		348,2	348,2	348,2	348,2	
			373,2	373,2	373,2	373,2
	18,6 – 186				5,6 – 56	
[HMIm][NTf ₂]	298,2	298,2	298,2			
	323,2	323,2	323,2	323,2		
		348,2	348,2	348,2		
			373,2	373,2	373,2	373,2
	18,6 – 186				5,6 – 56	
[OMIm][NTf ₂]	298,2	298,2	298,2			
	323,2	323,2	323,2			
		348,2	348,2	348,2	348,2	
			373,2	373,2	373,2	

Temperaturowa zależność zmian lepkości bazowych cieczy jonowych w niniejszej pracy została opisana Równaniem 12:

$$\eta = \eta_{0,\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

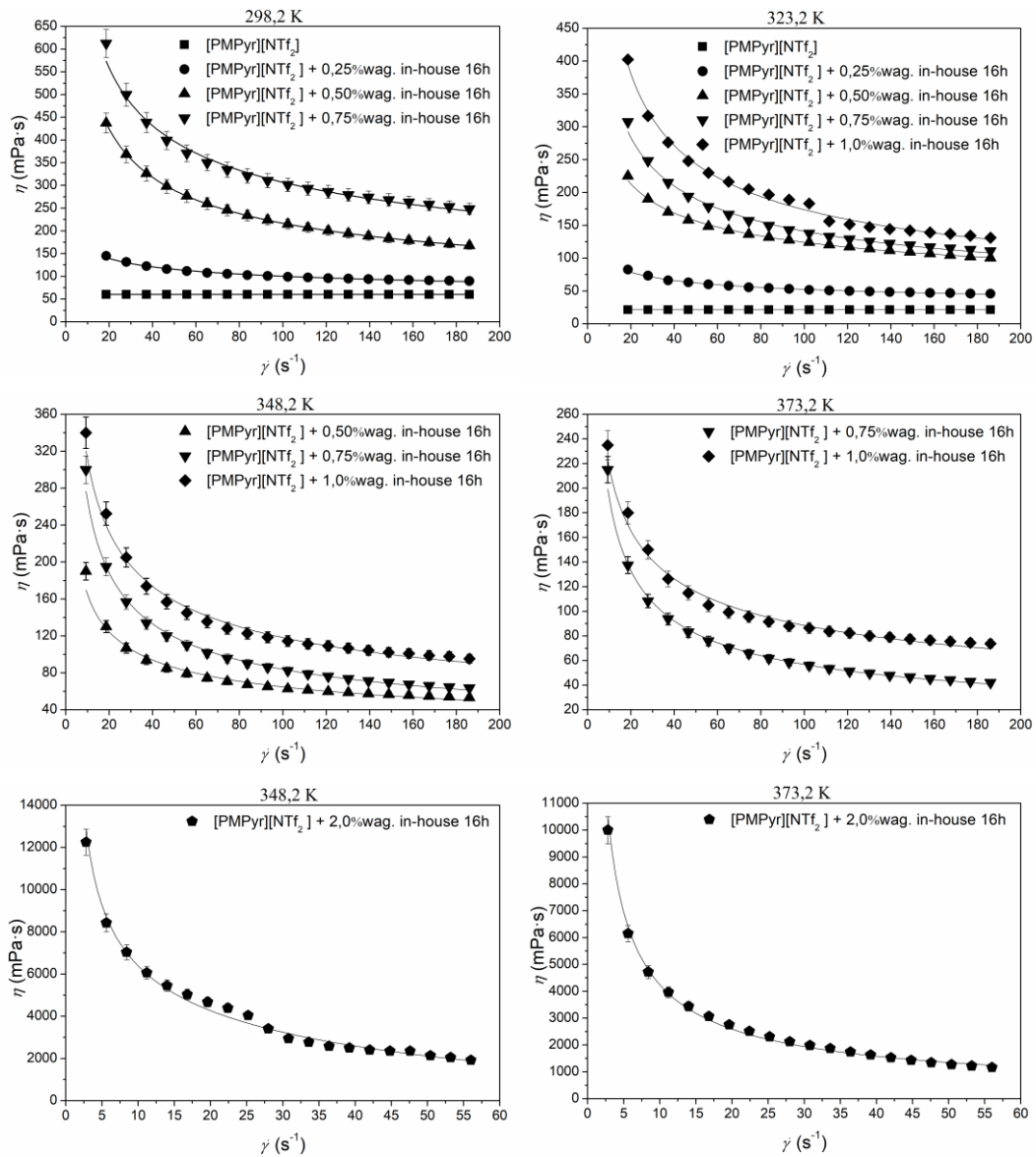
Współczynniki powyższego Równania przedstawiono w Tabelicy A9 w Dodatku A

Dane eksperymentalne uzyskane podczas pomiarów lepkości cieczy jonowych zostały umieszczone w Dodatku A w Tabelicy A7 oraz zobrazowane na Rysunku 26.

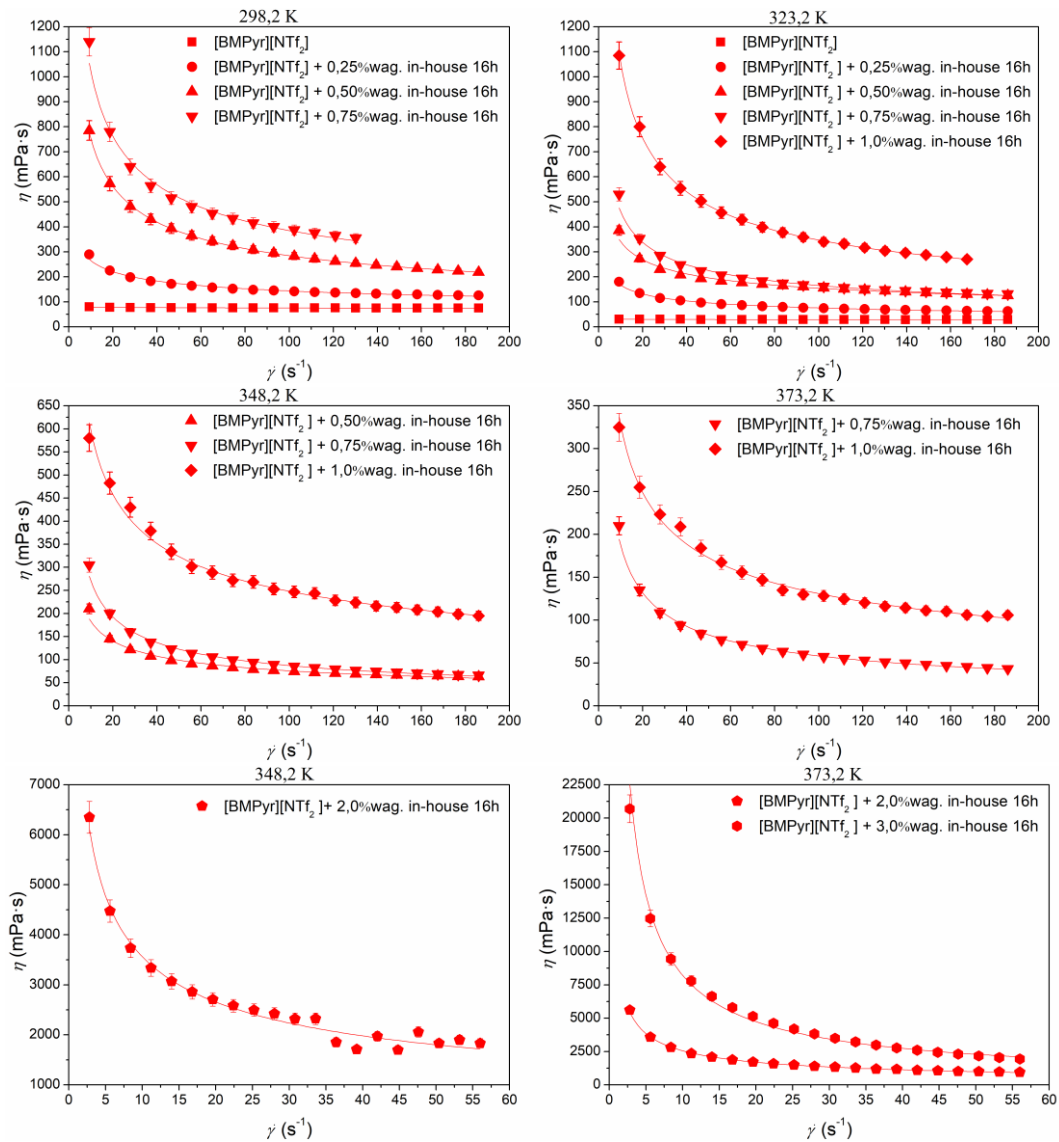


Rysunek 26 Lepkość bazowych cieczy jonowych w zależności od temperatury. Dane dla cieczy jonowych [PMPyr][NTf₂] oraz [BMPyr][NTf₂] uprzednio opublikowano w (Scheller i in., 2023). Linie na rysunku przedstawiają zależność opisaną Równaniem 12.

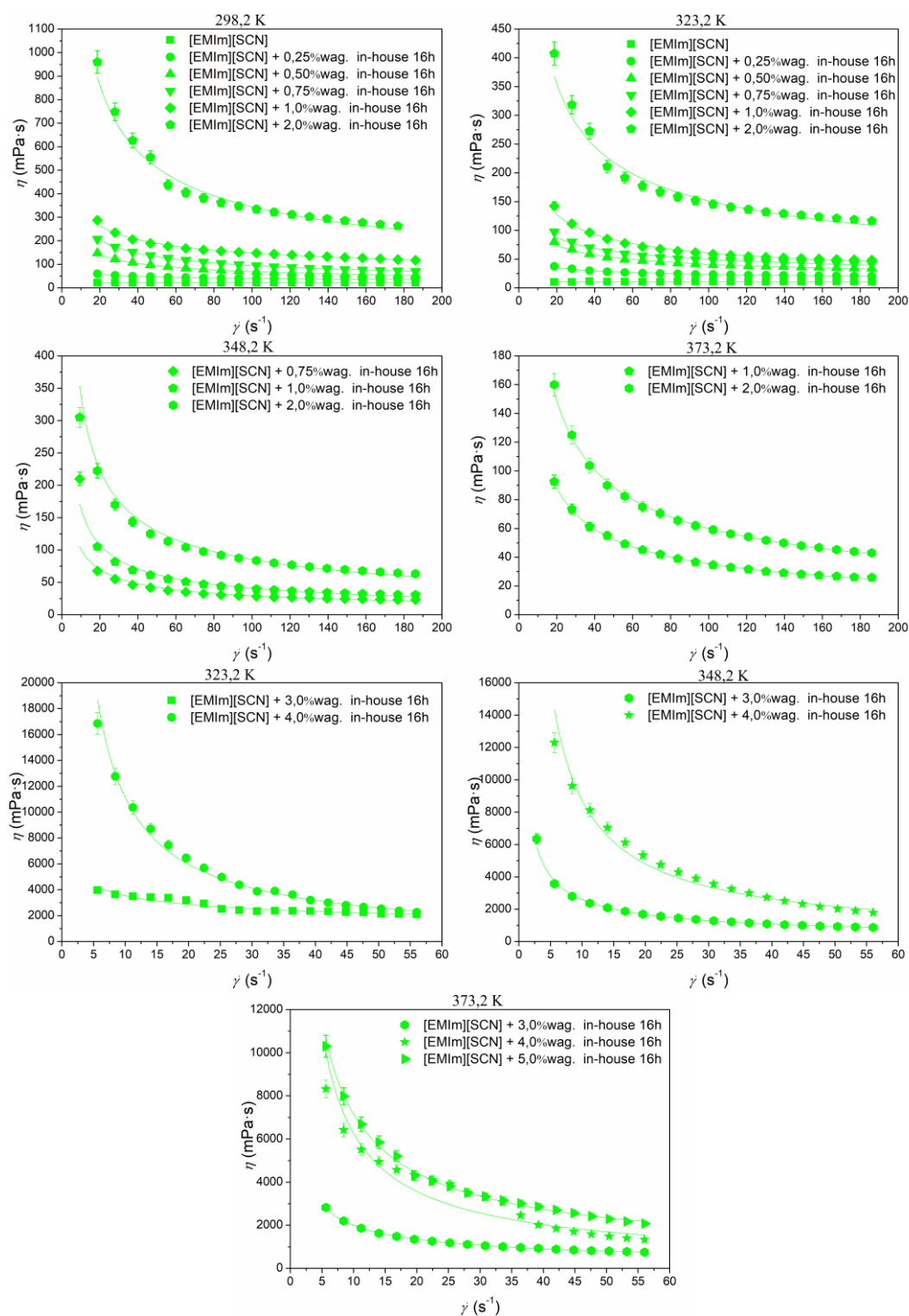
Uzyskane eksperymentalnie dane lepkości nanofluidów jonowych zostały umieszczone w Dodatku A w Tablicach A10 – A18 oraz zobrazowane graficznie na Rysunkach 27 – 36 w głównym tekście dysertacji..



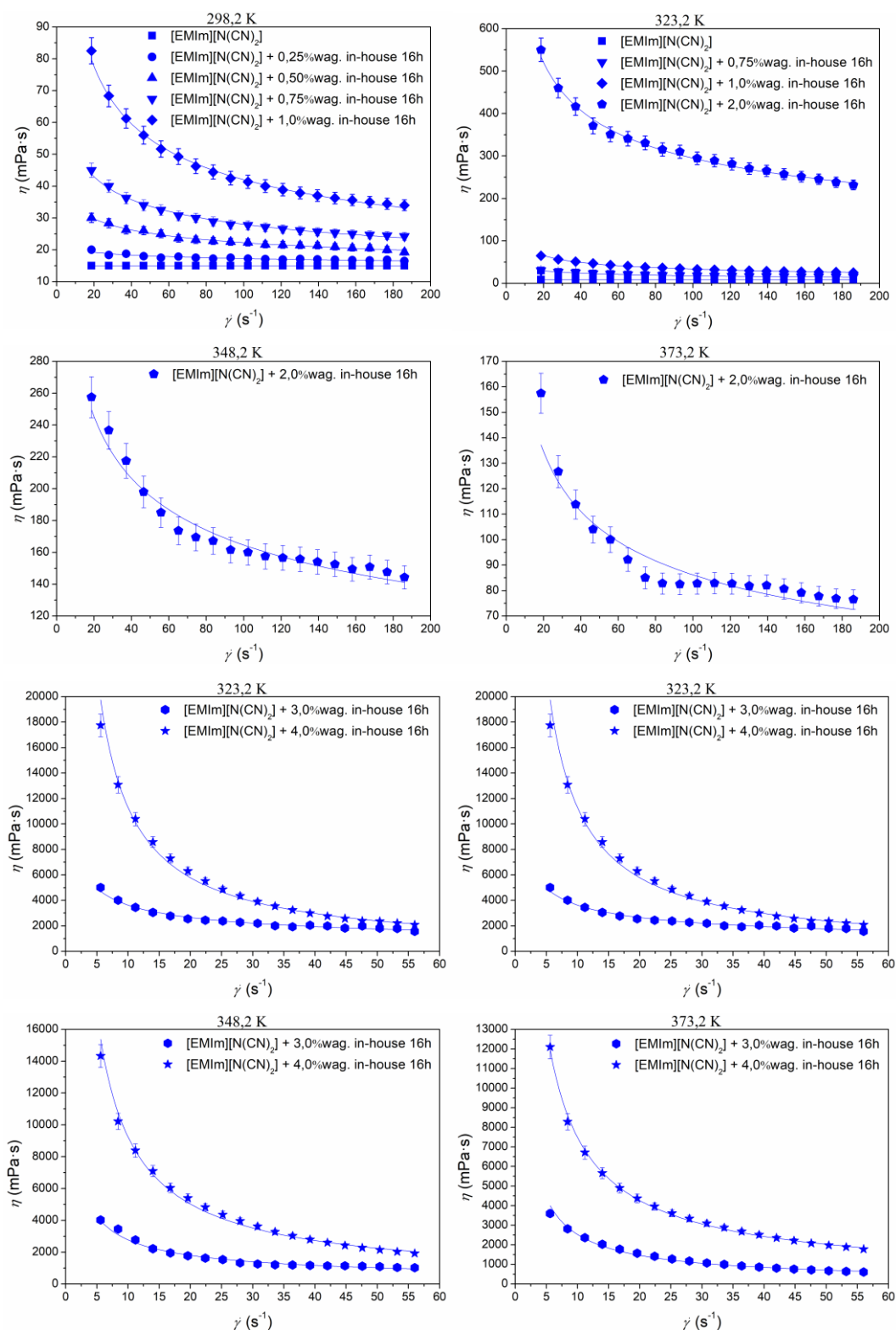
Rysunek 27 Lepkość [PMPyr][NTf₂] i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w funkcji szybkości ścinania. Dane uprzednio opublikowano w (Scheller i in., 2023). Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.



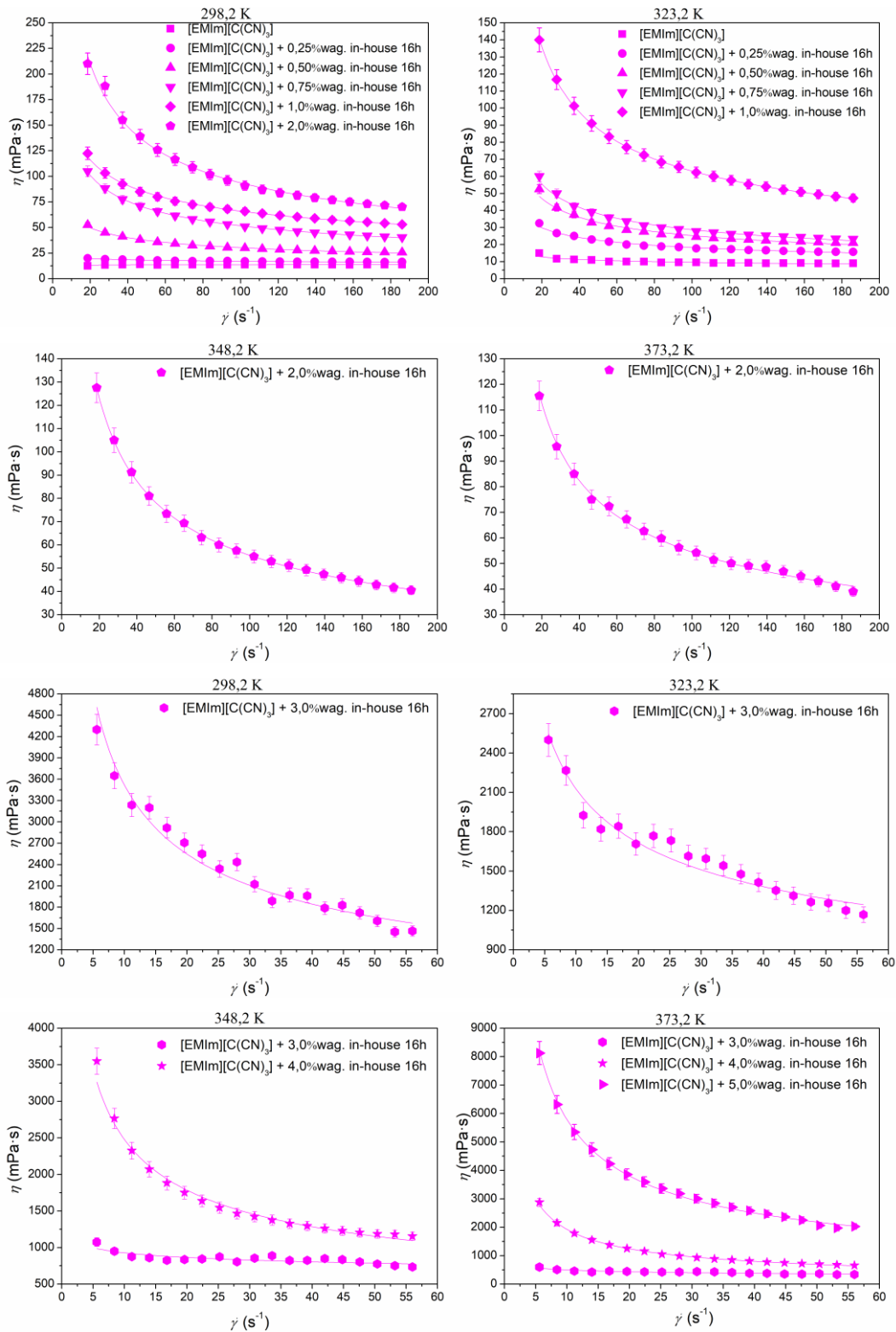
Rysunek 28 Lepkość cieczy jonowej [BMPyr][NTf₂] oraz nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jej bazie w funkcji szybkości ścinania. Dane uprzednio opublikowano w (Scheller i in., 2023). Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.



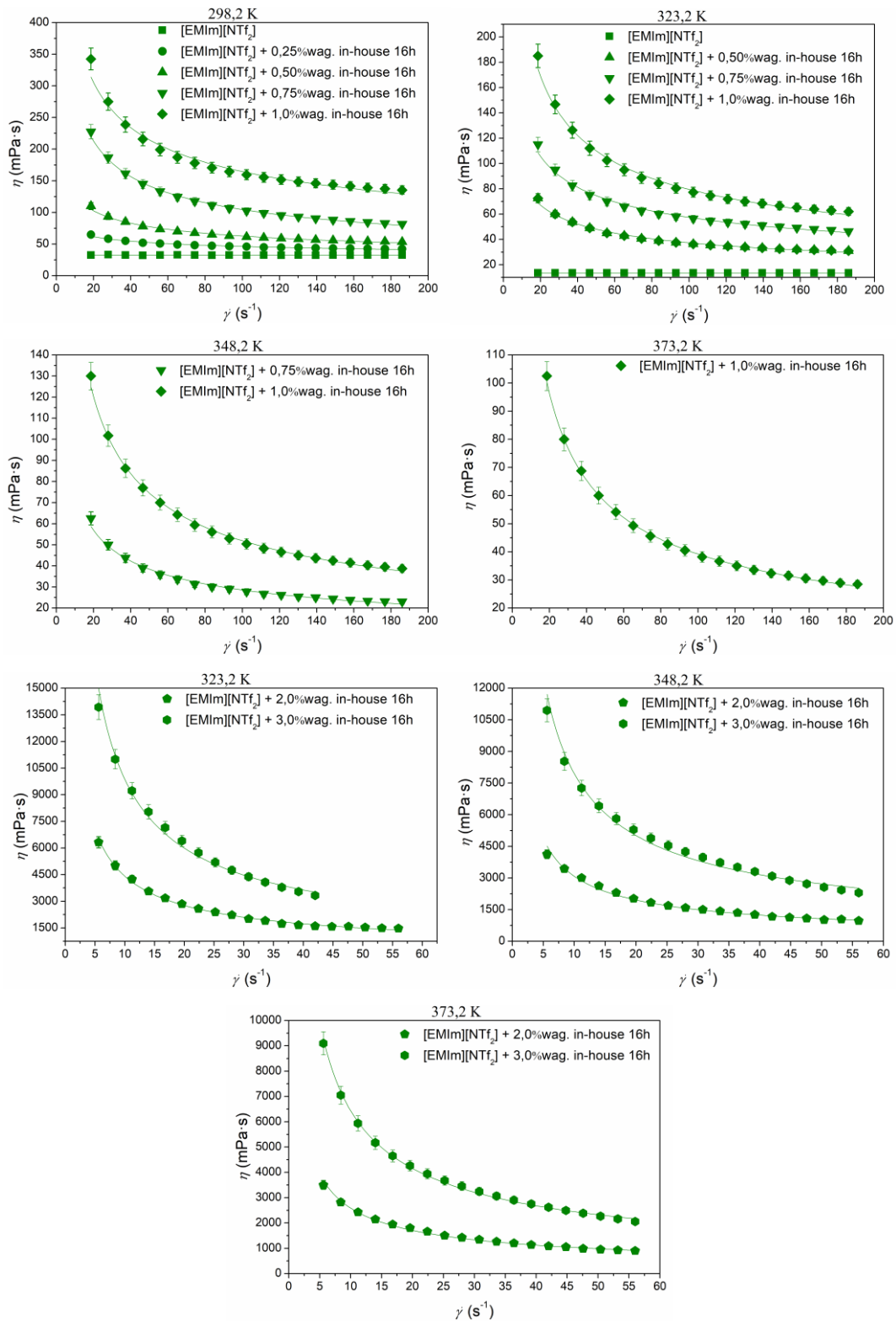
Rysunek 29 Lepkość cieczy jonowej [EMIm][SCN] i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jej bazie w funkcji szybkości ścinania. Dane uprzednio opublikowano w (Jóźwiak i in., 2023). Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.



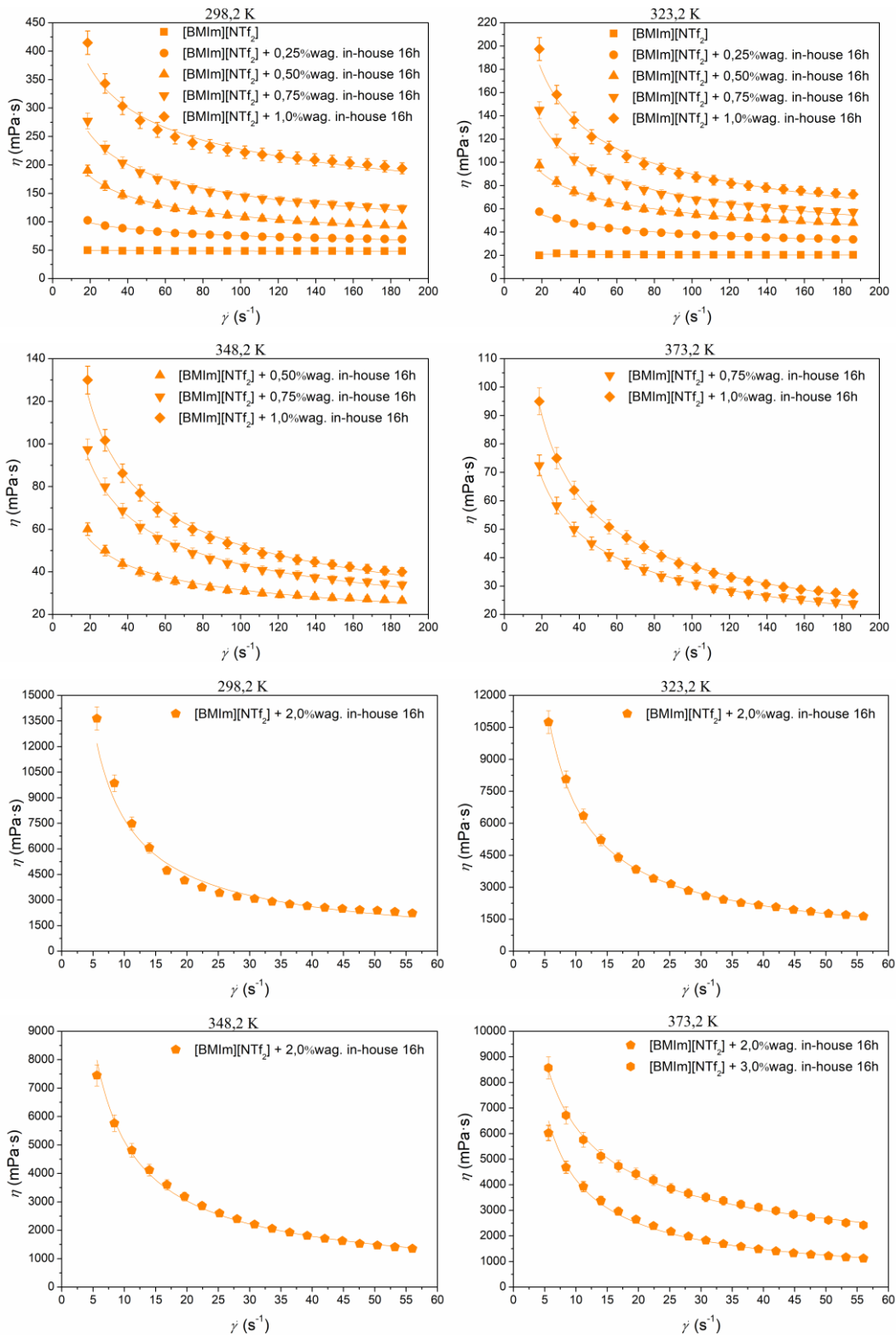
Rysunek 30 Lepkość cieczy jonowej [EMIm][N(CN)₂] i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jej bazie w funkcji szybkości ścinania. Dane uprzednio opublikowano w (Jóźwiak i in., 2023). Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.



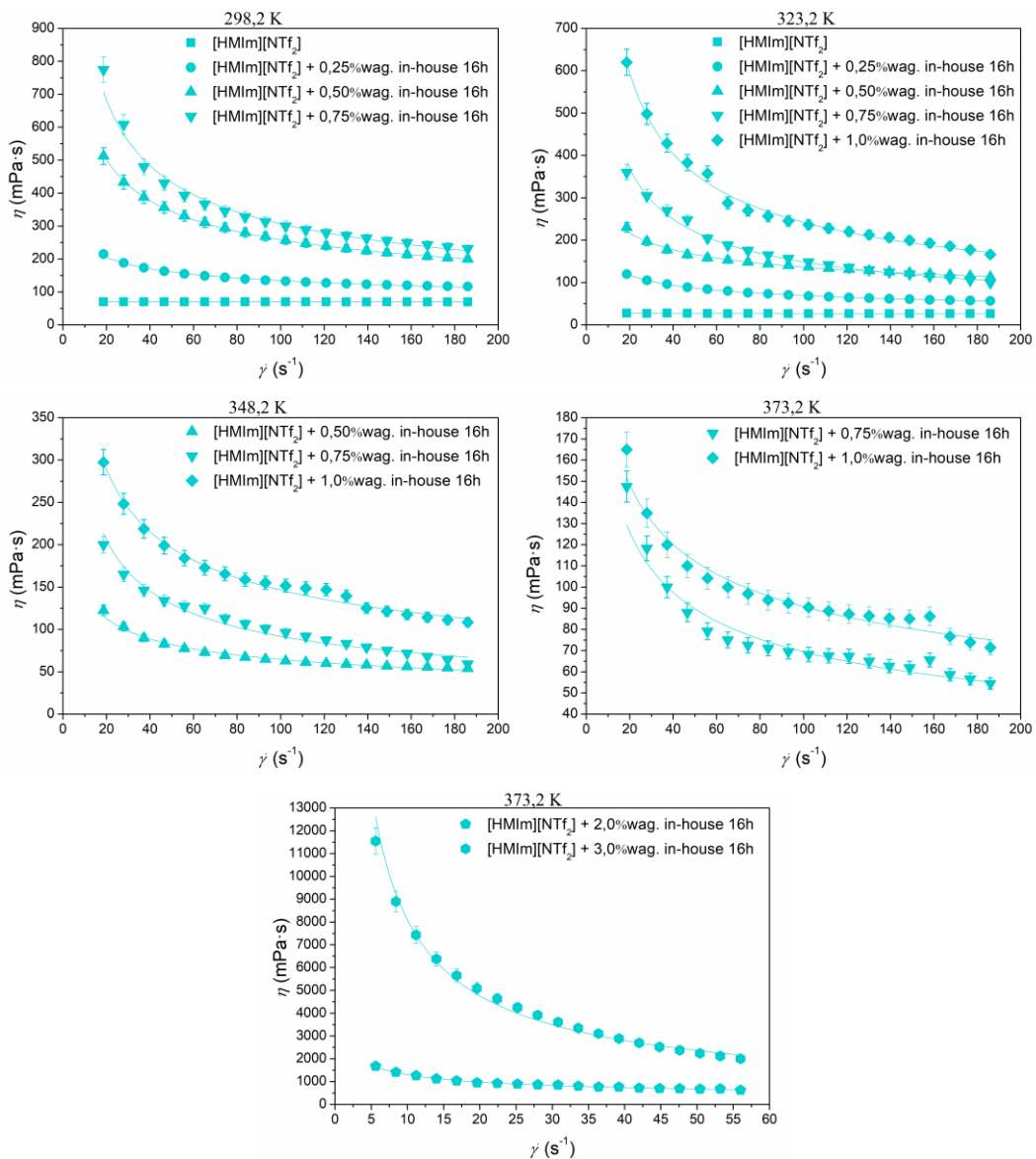
Rysunek 31 Lepkość cieczy jonowej [EMIm][C(CN)₃] i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jej bazie w funkcji szybkości ścinania. Dane uprzednio opublikowano w (Jóźwiak i in., 2023). Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.



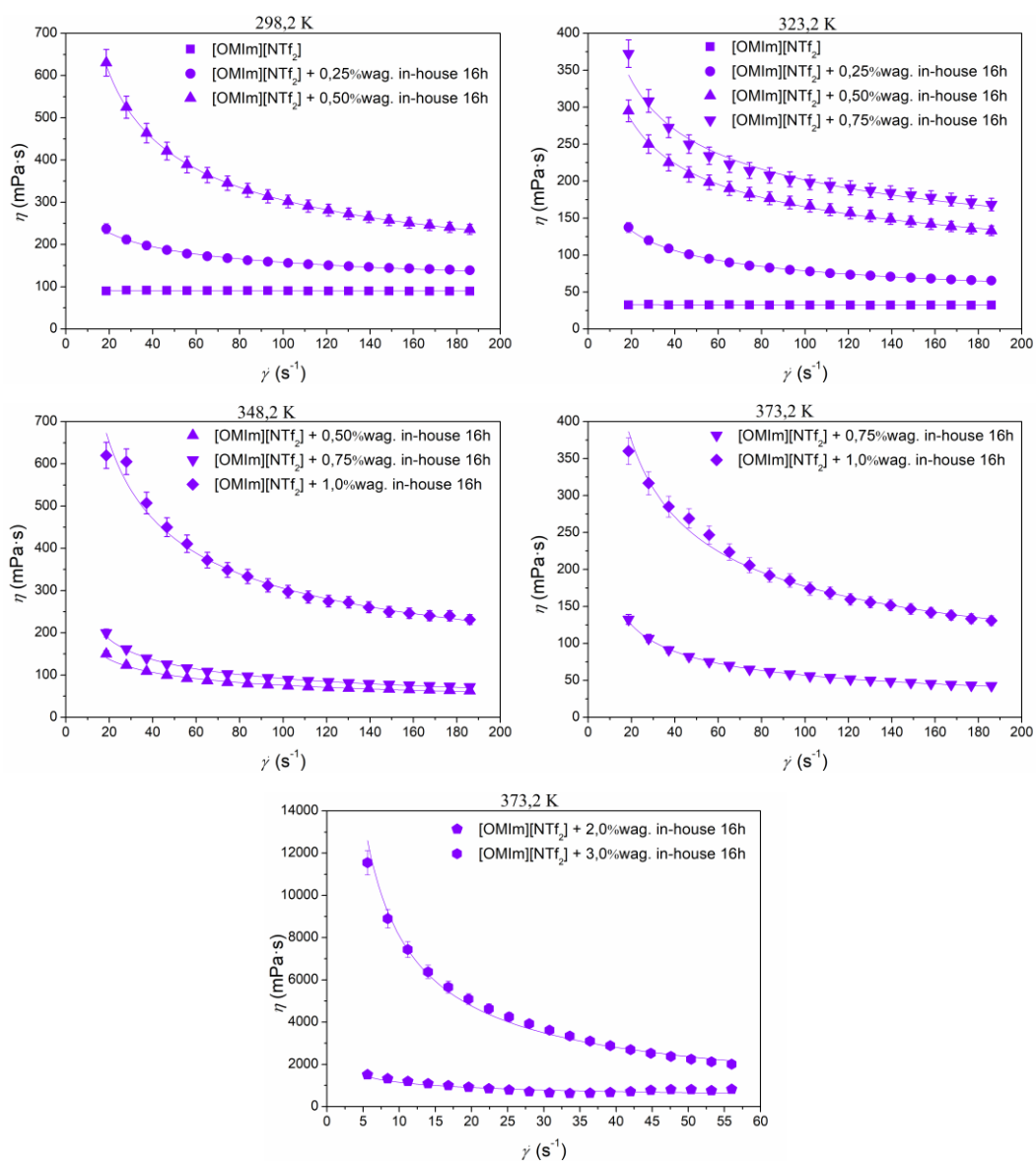
Rysunek 32 Lepkość cieczy jonowej [EMIm][NTf₂] i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jej bazie w funkcji szybkości ścinania. Linie na rysunku przedstawiają są liniami pomocniczymi.



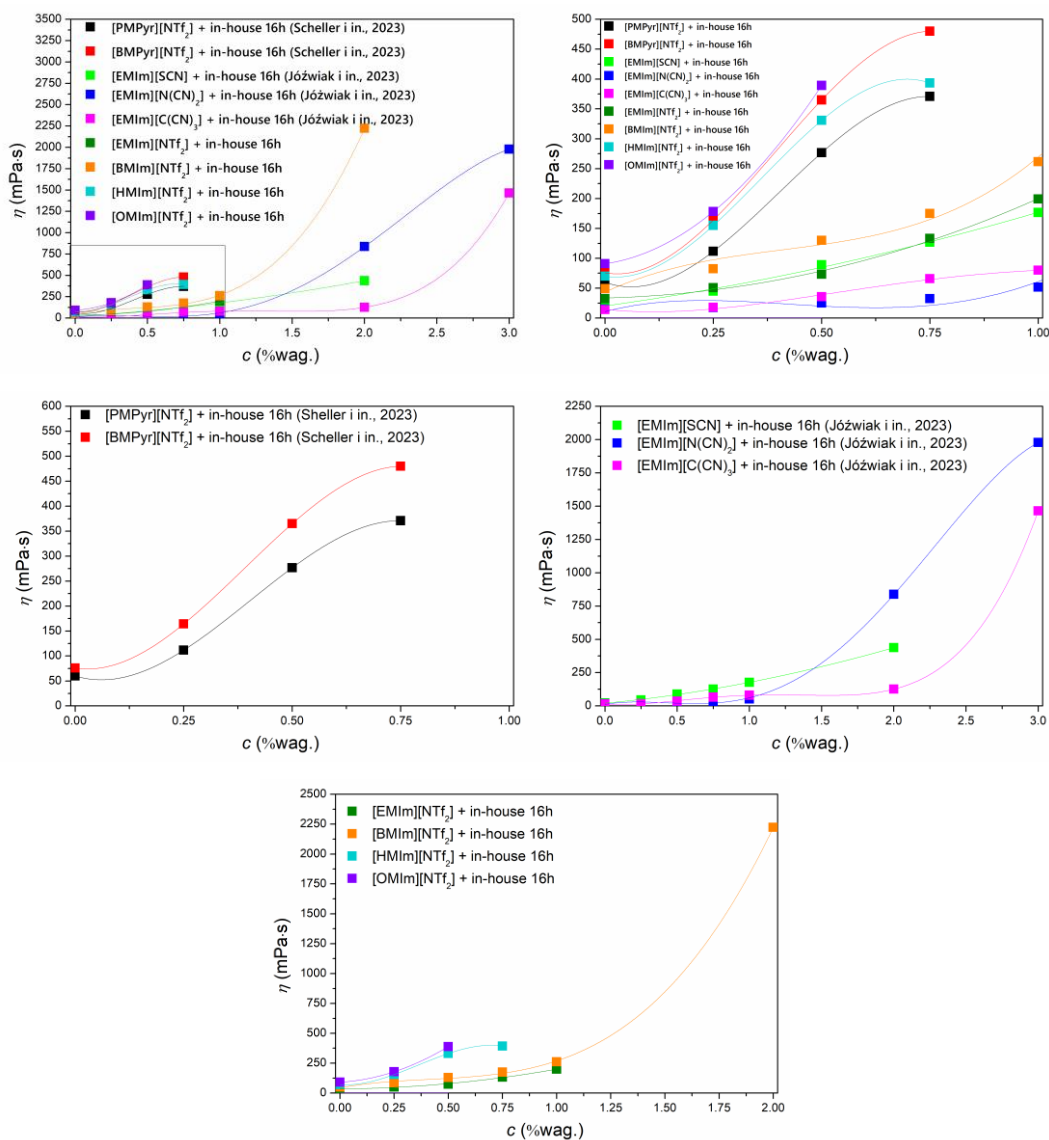
Rysunek 33 Lepkość cieczy jonowej [BMIm][NTf₂] i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jej bazie w funkcji szybkości ścinania. Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.



Rysunek 34 Lepkość cieczy jonowej [HMIm][NTf₂] i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jej bazie w funkcji szybkości ścinania. Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.



Rysunek 35 Lepkość cieczy jonowej [OMIm][NTf₂] i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs na jej bazie w funkcji szybkości ścinania. Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.



Rysunek 36 Lepkość nanofluidów jonowych w funkcji stężenia in-house 16h MWCNTs w temperaturze 298,2 K. Dane dla układów na bazie [PMPyr][NTf₂] i [BMPyr][NTf₂] oraz ich bazowych cieczy jonowych zaczerpnięto z (Scheller i in., 2023), dla układów na bazie [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN)₂] i [EMIm][C(CN)₃] oraz ich bazowych cieczy jonowych zaczerpnięto z (Jóźwiak i in., 2023). Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.

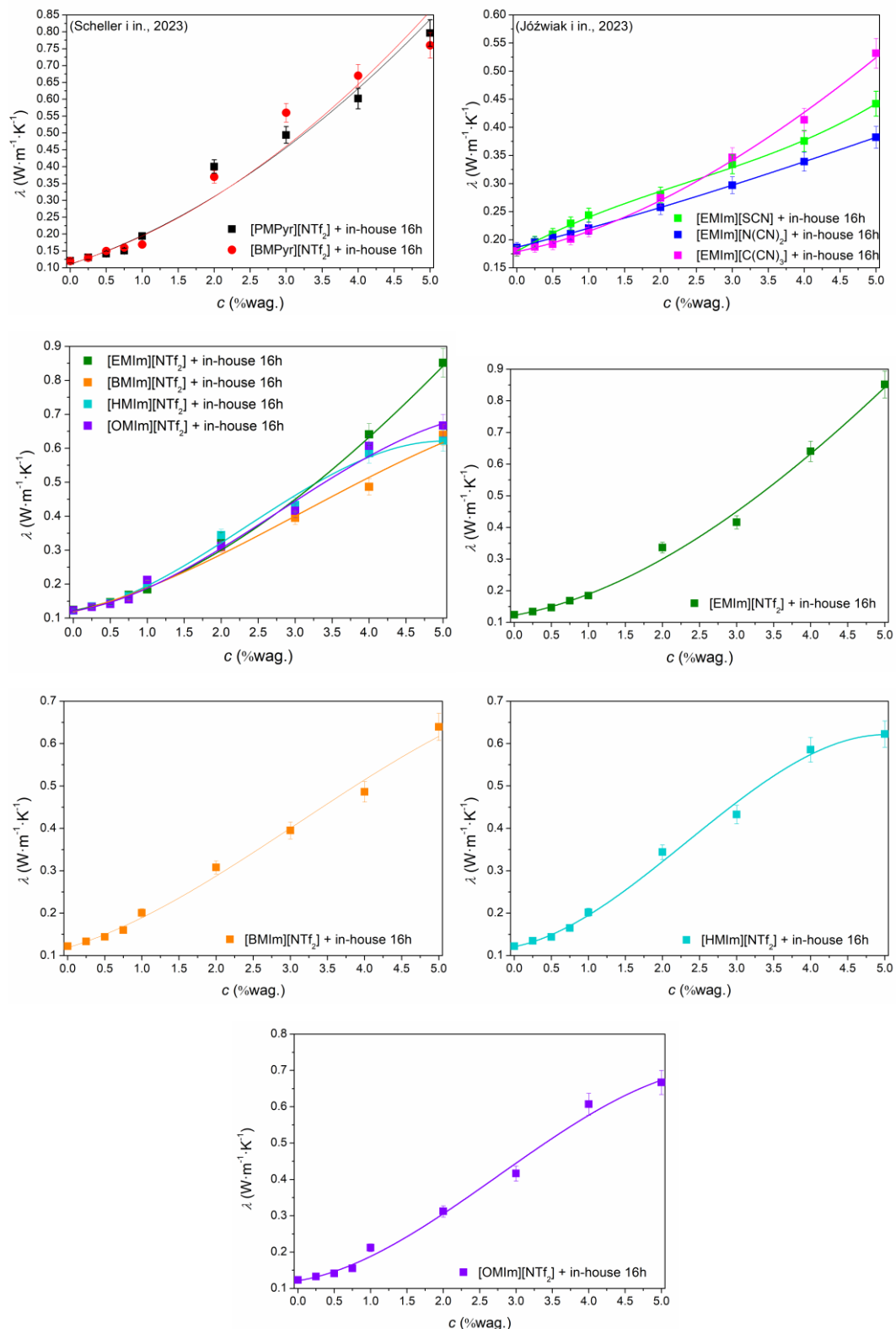
Eksperymentalnie uzyskane w trakcie badań do niniejszej pracy wartości lepkości nanofluidów jonowych w temperaturze 298,15 K zostały porównane z literaturą. Najlepszą zgodność uzyskano z pracą (Neves i in., 2013) dla [EMIm][N(CN)₂] ($RD = 0,07\%$). Najgorszą zgodność otrzymano dla [EMIm][C(CN)₃] z pracami (Vataščin & Dohnal, 2015) ($RD = 4,2\%$) oraz (Gouveia i in., 2016) ($RD = 2,9\%$). Niską zgodność otrzymane wyniki wykazały również

z pracami: (Seki i in., 2010) – [EMIm][SCN] ($RD = 3,6\%$), (Klein i in., 2020) i (Liu i in., 2020) – [PMPyr][NTf₂] (odpowiednio $RD = 2,9\%$ i $RD = 2,6\%$) i (Tokuda i in., 2006) – [OMIm][NTf₂] ($RD = -1,3\%$). Szczegółowe porównanie lepkości uzyskanej eksperymentalnie w niniejszej pracy z literaturą znajduje się w Dodatku A w Tablicy A8.

11.6. Przewodnictwo cieplne cieczy jonowych i nanofluidów jonowych

Przewodnictwo cieplne cieczy jonowych i nanofluidów jonowych zostało zmierzone tylko w temperaturze 298,15 K, ponieważ przewodnictwo cieplne cieczy jonowych nie wykazuje istotnej zmiany wraz ze wzrostem temperatury (Fox i in., 2013). Wyniki pomiarów zostały przedstawione w Dodatku A w Tablicy A19 oraz na Rysunku 37.

Uzyskane wartości przewodnictwa cieplnego cieczy jonowych zostały porównane z wartościami znajdującymi się w literaturze. Z uwagi na bardzo słabą zależność temperaturową przewodnictwa cieplnego lub jej brak, cieczy jonowych porównane zostały wartości stałe w wąskim zakresie temperatury zawierającym 298,15 K. Najlepszą zgodność uzyskano z pracą (Hosseinghorbani i in., 2020) dla cieczy jonowej [BMIm][NTf₂] oraz pracą (Fröba i in., 2010) dla cieczy jonowej [HMIm][NTf₂] (w obu przypadkach identyczne wartości). Najsłabsza zgodność wartości eksperymentalnej i literaturowej przewodnictwa cieplnego wykazała ciecz [EMIm][N(CN)₂] ($RD = -10,9\%$) z pracą (Fröba i in., 2010), również była to jedyna dana obecna w literaturze dla tej cieczy. Szczegółowe porównanie wartości eksperymentalnych z literaturą znajduje się w Dodatku A w Tablicy A20.



Rysunek 37 Przewodnictwo cieplne cieczy jonowych i nanofluidów jonowych w funkcji stężenia in-house 16h MWCNTs w temperaturze 298,15 K (Józwiak i in., 2023; Scheller i in., 2023) Linie na rysunku są interpolacją wartości eksperymentalnych.

11.7. Prezentacja wyników pomiarów właściwej izobarycznej pojemności cieplnej

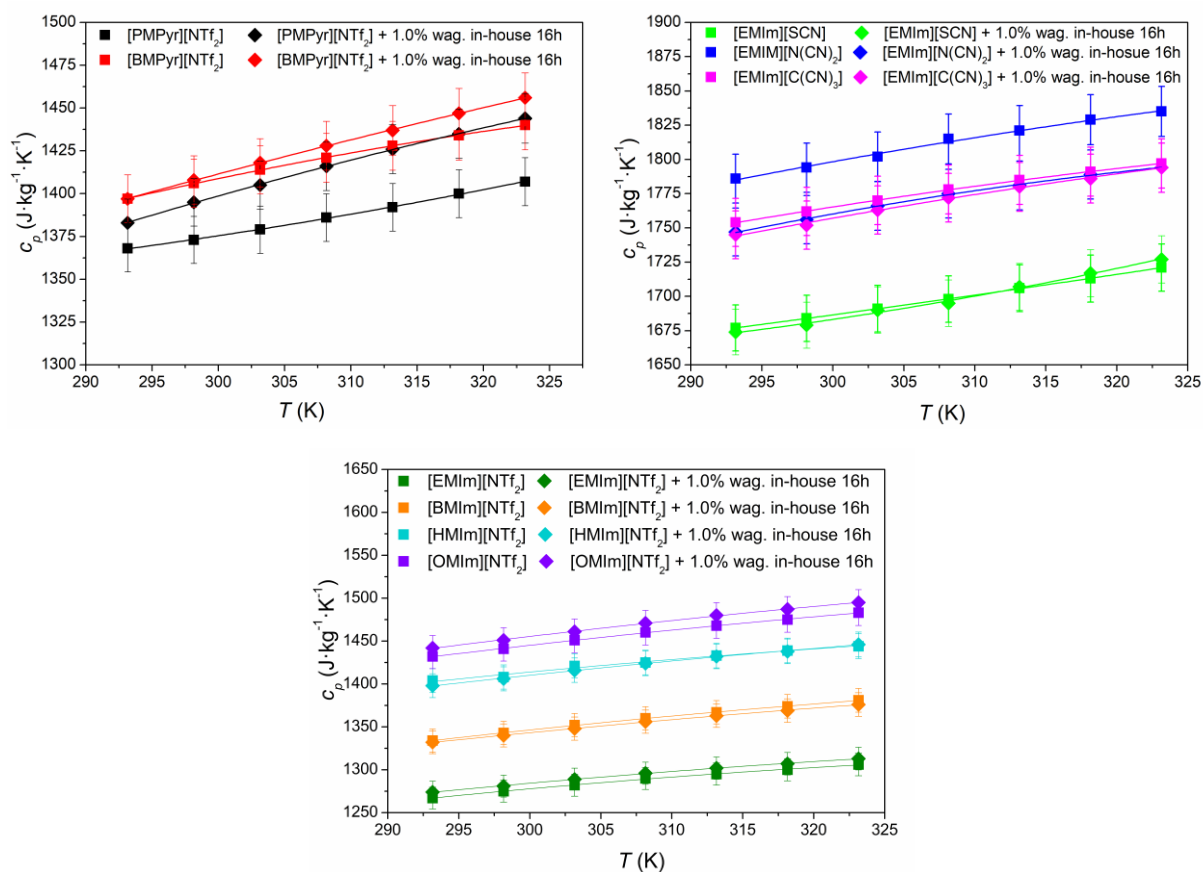
Właściwa izobaryczna pojemność cieplna cieczy bazowych oraz nanofluidów jonowych została zmierzona w zakresie temperatury wynoszącym 293,15 – 323,15 K.

Pomiary wykonano dla bazowych cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych o stężeniu 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs w zakresie temperatury. Decyzja ta została podjęta w konsekwencji: nieznaczących efektów w tym stężeniu oraz wysokiej lepkości próbek o wyższych stężeniach, co znacząco utrudniałoby wykonanie rzetelnie pomiarów.

Zależność zmiany izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury została zobrazowana na Rysunku 38 oraz opisana Równaniem 13:

$$c_p = \sum_{i=0}^2 a_i \left(\left[\frac{T - 293,15}{100} \right] \right)^i \quad (13)$$

Parametry wielomianu a_i zostały umieszczone w Tabelicy A23 znajdującej się w Dodatku A. Wyniki pomiarów zostały przedstawione w Dodatku A w Tabelicy A21.



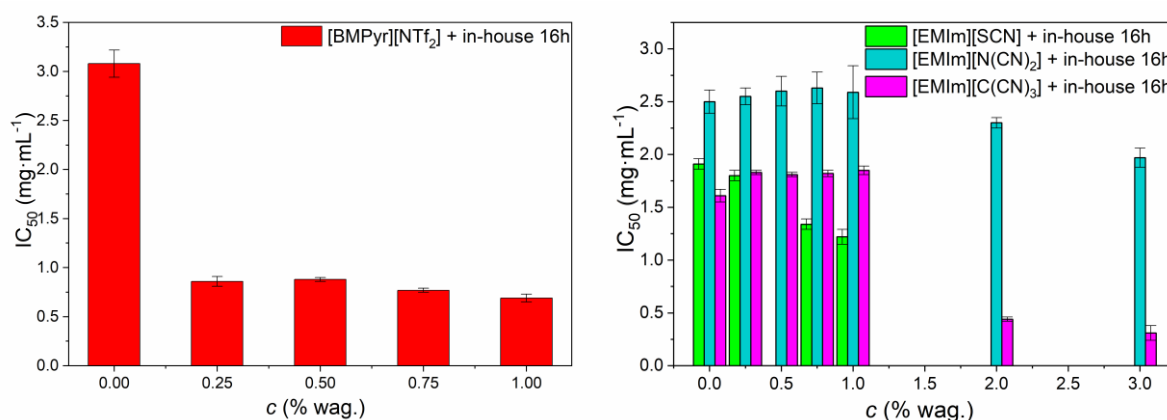
Rysunek 38 Izobaryczna pojemność cieplna cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych z in-house 16 MWCNTs w funkcji temperatury (dane zaczerpnięte z (Cwynar i in., 2023)) Linie na rysunku są odwzorowaniem zależności z Równania 13.

Uzyskane eksperymentalnie wyniki izobarycznej pojemności cieplnej cieczy jonowych zostały porównane z wartościami znajdującymi się w literaturze przedmiotu. Za dobrą zgodność z wartościami literaturowymi przyjęto $RD \leq 5\%$. Największą zgodność uzyskano z pracą (Rocha i in., 2012) dla cieczy jonowej [HMIm][NTf₂] ($RD = 0,07\%$), również c_p innych cieczy jonowych wykazało wysoką zgodność z wynikami w tej pracy [EMIm][NTf₂] – $RD = -0,70\%$, [BMIm][NTf₂] $RD = -0,45\%$, [OMIm][NTf₂] – $RD = -0,76\%$. Najmniejszą zgodność z literatura uzyskano dla cieczy jonowej [EMIm][C(CN)₃] ($RD = 4,3\%$ - (Zorębski i in., 2018), $RD = -5,7$ - (Musiał i in., 2020)), jednakże wartość uzyskana w tej pracy znajduje się pośrodku pomiędzy dwoma wartościami literaturowymi. Szczegółowe porównanie eksperymentalnych wartości izobarycznej pojemności cieplnej z literatura znajduje się w Dodatku A w Tabelicy A22.

11.8. Prezentacja wyników pomiarów cytotoksyczności

Cytotoksyczność cieczy jonowych i nanofluidów jonowych została zbadana dla wybranych układów: [BMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs o stężeniach od 0,25% wag. do 1,0% wag, [EMIm][SCN] + in-house 16h MWCNTs o stężeniach 0,25% wag., 0,75% wag, 1,0% wag., [EMIm][N(CN)₂] + in-house 16h MWCNTs o stężeniach od 0,25% wag. do 3,0% wag. oraz [EMIm][C(CN)₃] + in-house 16h MWCNTs o stężeniach od 0,25% wag do 3% wag. Do badań zostały wybrane trzy cieczy o wysokiej rozpuszczalności w wodzie oraz jedna ciecz hydrofobowa.

Cytotoksyczność wybranych cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych wyrażona jako IC₅₀ została przedstawiona w Dodatku A w Tabelicy A25 oraz na Rysunku 39. Porównanie wartości IC₅₀ badanych układów z literaturą nie było możliwe.



Rysunek 39 Cytotoksyczność wybranych cieczy jonowych i nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs.(zaczepnięto z (Musiał i in..)publikacja w przygotowaniu).

12. Wnioski uzyskane z otrzymanych wyników badań

Uzyskane dane eksperymentalne pozwalają na opis właściwości fizykochemicznych, struktury oraz stabilności nanofluidów jonowych. Dyskusja wyników ma zarówno charakter opisowy jak i aplikacyjny. W opisowej części dyskusji wyniki nanofluidy jonowe zostaną scharakteryzowane pod kątem wpływu budowy cieczy jonowej, budowy MWCNTs, temperatury oraz działania światła na ich właściwości fizykochemiczne oraz stabilność, natomiast w części aplikacyjnej zostaną przedstawione potencjale zastosowania nanofluidów jonowych.

12.1. Dyskusja na temat wpływu budowy cieczy jonowych na właściwości nanofluidów jonowych

Charakter jonów tworzących ciecz jonową określa jej właściwości makroskopowe. Właściwości takie jak kształt, rozmiar, geometria i masa jonu oraz oddziaływania kation-kation, kation-anion, anion-anion, określają fizykochemiczne parametry opisujące ciecz jonową. Aby zrozumieć właściwości fizykochemiczne nanofluidów jonowych takie jak gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne, izobaryczna pojemność cieplna niezbędne jest spojrzenie na budowę molekularną cieczy bazowej.

Wpływ budowy anionu cieczy jonowej na właściwości nanofluidów jonowych przeanalizowano na podstawie danych uzyskanych dla nanofluidów jonowych na bazie czterech z dziewięciu cieczy jonowych badanych w niniejszej rozprawie. Wybrane cieczy bazowe składają się z tego samego kationu $[EMIm]^+$, oraz różnych anionów: $[SCN]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$ oraz $[NTf_2]^-$. Aniony te różnią się między sobą kształtem i wielkością, rozłożeniem ładunku oraz zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych.

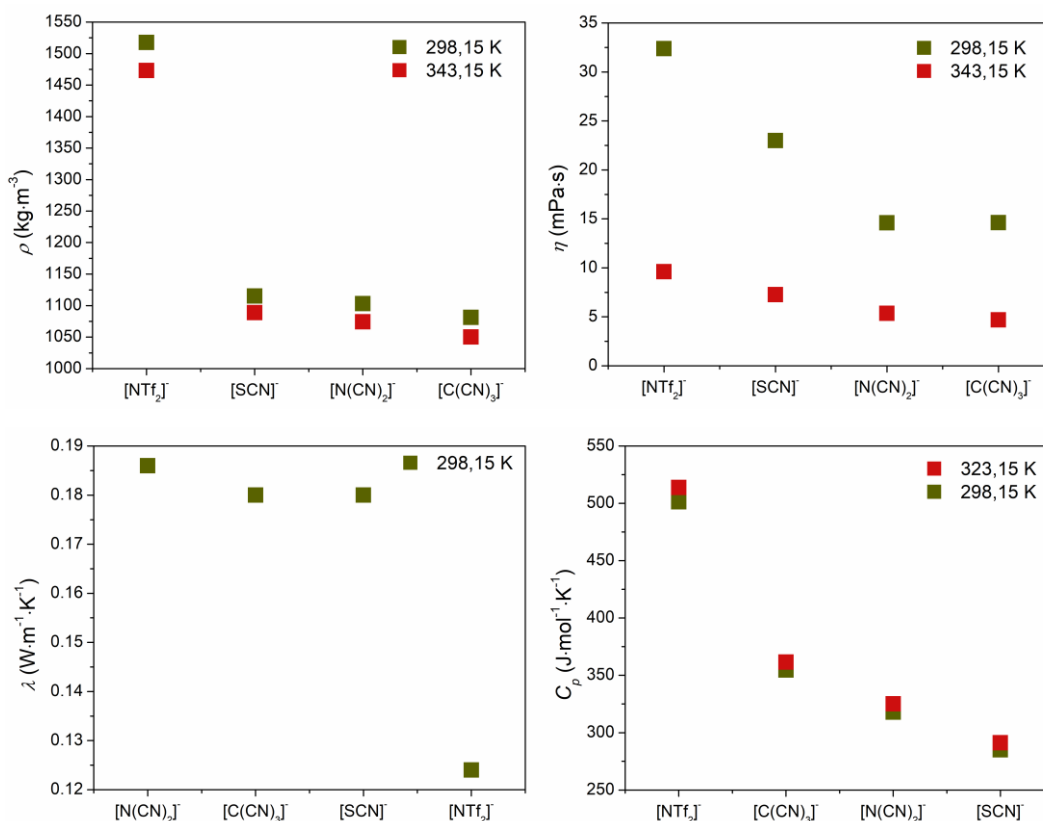
Anionem o największej, wśród powyższych, zdolności do tworzenia wiązań wodorowych jest anion $[SCN]^-$, a pozostałe w kolejności malejącej zdolności tworzenia wiązań wodorowych można uszeregować następująco: $[N(CN)_2]^- > [NTf_2]^- > [C(CN)_3]^-$, gdzie anion $[C(CN)_3]^-$ nie tworzy wiązań wodorowych z kationem $[EMIm]^+$ (Hunt i in., 2015). Anion $[C(CN)_3]^-$ składa się z centralnego, ujemnie naładowanego atomu węgla oraz trzech równocennych grup cyjankowych w których atomy węgla posiadają cząstkowy ładunek dodatni. Konkurencja pomiędzy równoważnymi grupami oraz wysoka symetria tego anionu, tłumaczy jego słabe oddziaływanie z kationem (V. Chaban, 2015). Złożoność strukturalna anionu powoduje zmniejszenie siły pojedynczych wiązań wodorowych, rozproszenie ładunku jonu, jednakże tworzy się większa, bardziej złożona, sieć wiązań wodorowych. Wiele wiązań wodorowych może się tworzyć pomiędzy jedną parą kation-anion (Hunt i in., 2015).

Pod względem gęstości wybrane cztery cieczy jonowe, a także nanofluidy jonowe na ich bazie, układają się w następujący sposób: $[NTf_2]^- > [SCN]^- > [N(CN)_2]^- > [C(CN)_3]^-$. Niska gęstość $[EMIm][C(CN)_3]$ i $[EMIm][N(CN)_2]$ wynika z dużej symetrii anionu, a zatem konkurujących ze sobą grup cyjankowych osłabiających oddziaływania między kationem i anionem. Podobnie lepkość wybranych cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych na ich bazie, układu się w szereg: $[NTf_2]^- > [SCN]^- > [N(CN)_2]^- \approx [C(CN)_3]^-$. Jest on tożsamy z

szeregiem dotyczącym gęstości z wyjątkiem zaniedbywalnej różnicy lepkości w temperaturze 298,15 K dla [EMIm][C(CN)₃] oraz [EMIm][N(CN)₂]. Jednak przy wzroście temperatury spadek lepkości tej pierwszej cieczy jest większy niż drugiej. Lepkość cieczy jonowych zależna jest od wiązań wodorowych, gdzie mniejsza liczba tych oddziaływań powoduje spadek lepkości. Wyższa lepkość [EMIm][NTf₂] może wynikać z wyraźnie większego rozmiaru anionu [NTf₂]⁻ w porównaniu do pozostałych porównywanych anionów (Silva i in., 2020). Przyczyną podobieństw, pomiędzy powyższymi szeregami, prawdopodobnie są oddziaływania kation-anion, które warunkują gęstość i lepkość w cieczach jonowych. Lepkość cieczy jonowych, a zatem również nanofluidów jonowych, zależy bardziej od geometrii anionu niż od jego masy atomowej (Seki i in., 2010).

Pod względem przewodnictwa cieplnego wybrane ciecze jonowe, układają się w szereg: [N(CN)₂]⁻ > [C(CN)₃]⁻ ≈ [SCN]⁻ > [NTf₂]⁻. 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe ciecze jonowe o anionach zawierających grupę -CN tj. [SCN]⁻, [N(CN)₂]⁻, [C(CN)₃]⁻, wykazują zdecydowanie wyższe przewodnictwo cieplne niż ciecz o anionie [NTf₂]⁻. Podobnie właściwa izobaryczna pojemność cieplna wybranych cieczy jonowych układu się w szereg: [N(CN)₂]⁻ > [C(CN)₃]⁻ > [SCN]⁻ > [NTf₂]⁻. Jednym wyjątkiem jest to, że różnica w przewodnictwie cieplnym [EMIm][C(CN)₃] i [EMIm][SCN], w temperaturze 298,15 K, jest zaniedbywalna, a różnica w izobarycznej pojemności cieplnej jest wyraźnie większa niż błąd pomiaru. Zauważalna jest zależność, że ciecze jonowe o mniejszej lepkości mają wyższe przewodnictwo cieplne oraz właściwą izobaryczną pojemność cieplną. Jeśli tę ostatnią odniesie się do jednego mola wybranych cieczy jonowych z kationem [EMIm]⁺ to układu się ona następująco, biorąc pod uwagę budowę anionu: [NTf₂]⁻ > [C(CN)₃]⁻ > [N(CN)₂]⁻ > [SCN]⁻ (Tablica A32, Dodatek A). W tym przypadku, można zauważyć, że im większy anion tym wyższe molowe *C_p*. Pozwala to na wnioskowanie, iż większa liczba atomów w cząsteczce zwiększa jej możliwość magazynowania energii (Zorębski i in., 2018).

Zmiana właściwości fizykochemicznych i termicznych cieczy jonowych zależnie od wykorzystanego anionu znajduje się na Rysunku 40.



Rysunek 40 Gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne oraz molowa izobaryczna pojemność ciepła cieczy jonowych o kationie [EMIm]⁺ będących przedmiotem niniejszej pracy. Dane gęstości, lepkości i przewodnictwa dla anionów [SCN]⁻ zaczerpnięto z (Jóźwiak i in., 2020b), dla [N(CN)₂]⁻ [C(CN)₃]⁻ z (Jóźwiak i in., 2023) natomiast dane właściwej izobarycznej pojemności cieplnej dla wszystkich jonów z (Cwynar i in., 2023).

Wpływ budowy kationu na właściwości cieczy jonowych, a zarazem nanofluidów jonowych został zbadany na podstawie sześciu cieczy jonowych o anionie [NTf₂]⁻ i kationach [PMPyr]⁺, [BMPyr]⁺, [EMIm]⁺, [BMIm]⁺, [HMIm]⁺ oraz [OMIm]⁺. Taki dobór cieczy jonowych pozwoli na określenie, jak obecność pierścienia aromatycznego oraz długość podstawnika węglowego w kationie wpływa na właściwości fizykochemiczne nanofluidów jonowych.

Pod względem gęstości wybrane ciecze jonowe, a także nanofluidy jonowe na ich bazie, układają się w szereg: [EMIm]⁺ > [BMIm]⁺ > [PMPyr]⁺ > [BMPyr]⁺ > [HMIm]⁺ > [OMIm]⁺. Należy zauważyć, że wraz z wydłużaniem się podstawnika alkilowego gęstość cieczy jonowych maleje. Pod względem lepkości, wybrane ciecze jonowe, a także nanofluidy jonowe na ich bazie, układają się w szereg: [OMIm]⁺ > [HMIm]⁺ > [PMPyr]⁺ > [BMPyr]⁺ > [BMIm]⁺ >

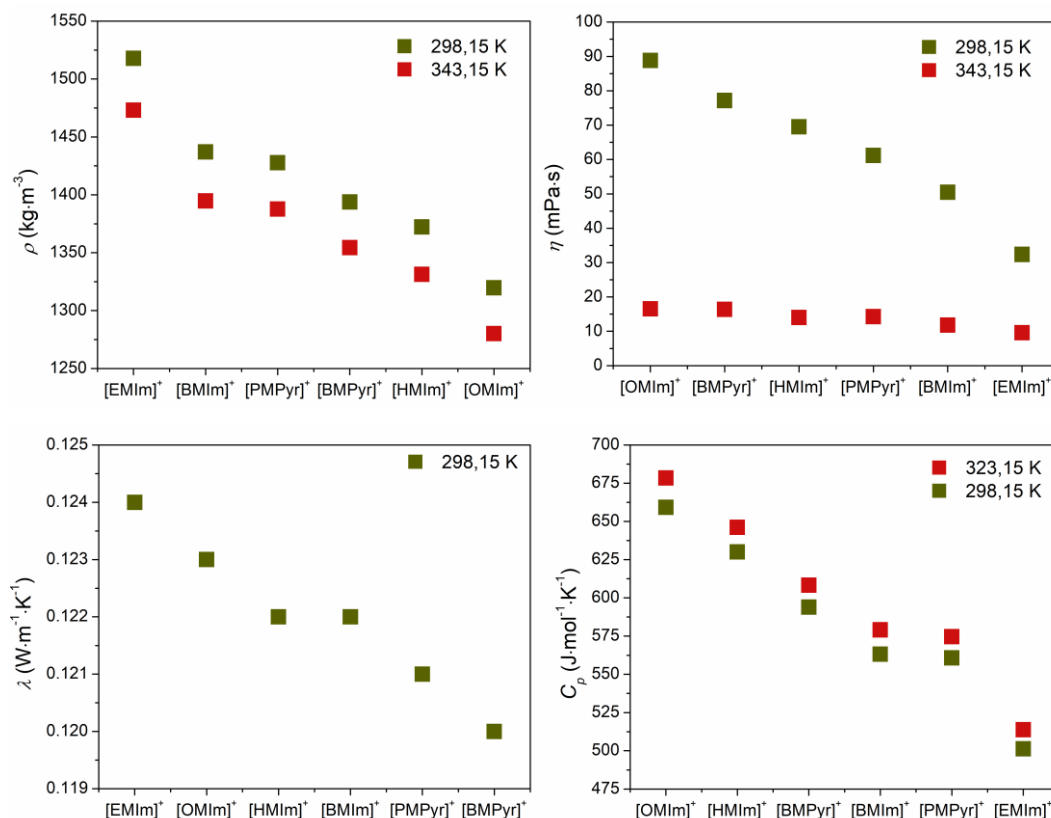
[EMIm]⁺. Należy zauważyć, że w szeregu cieczy o kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym lepkość zachowuje się odwrotnie do gęstości i rośnie wraz z wydłużającym się podstawnikiem alkilowym. Natomiast zmiana ta nie zachodzi w cieczach o kationie 1-alkilo-1-metylopirolidyniowym, lepkość tak samo jak gęstość maleje wraz z wydłużaniem się łańcucha węglowego. Obserwowane trendy dla [RMPyr]⁺ zostały zaobserwowane tylko na podstawie dwóch kolejnych homologów. Szersze badania szeregu homologów [RMPyr]⁺, łańcuch alkilowy o długości trzech, czterech, sześciu oraz ośmiu atomów węgla, opublikował zespół Dzidy w 2019r (Musiał i in., 2019). Autorzy uzyskali przy wydłużaniu się łańcucha alkilowego zaobserwowali spadek gęstości cieczy jonowej. Gęstość cieczy jonowych zależy głównie od kształtu kationu, a nie jego masy molowej (Seki i in., 2010). Dłuższy łańcuch węglowy przy kationie zwiększa rozmiar cząsteczki, jej promień molekularny, co powoduje mniejsze upakowanie cząsteczek w danej objętości, a zatem spadek gęstości. Lepkość cieczy jonowych jest, przede wszystkim, warunkowana przez kształt cząsteczki (Seki i in., 2010). Dodatkowo, zwiększenie lepkości może być powodowane wzrostem udziału oddziaływań van der Waalsa w cząsteczce (Silva i in., 2020).

Pod względem przewodnictwa cieplnego wybrane ciecze jonowe, a także nanofluidy jonowe na ich bazie, zawierają się w zakresie 0,120 – 0,124 W·m⁻¹·K⁻¹. Różnice te znajdują się w zakresie błędu pomiarowego, zatem można wnioskować, że zmiana w długości łańcucha alkilowego w kationie, a także zmiana pierścienia w kationie z alifatycznego na aromatyczny nie wpływa istotnie na przewodnictwo cieplne cieczy jonowych.

Pod względem właściwej izobarycznej pojemności cieplnej wybrane ciecze jonowe, a także nanofluidy jonowe na ich bazie, układają się w szereg: [OMIm]⁺ > [HMIm]⁺ > [BMPyr]⁺ > [PMPyr]⁺ > [BMIm]⁺ > [EMIm]⁺. Natomiast pod względem molowej izobarycznej pojemności cieplnej tworzy się szereg: [OMIm]⁺ > [HMIm]⁺ > [BMPyr]⁺ > [BMIm]⁺ > [PMPyr]⁺ > [EMIm]⁺. Szereg c_p jest tożsamy z szeregiem dotyczącym gęstości cieczy jonowych. Rozważając molową oraz właściwą izobaryczną pojemność cieplną zauważyć można, że rośnie ona wraz z wydłużającym się łańcuchem alkilowym w kationie. Tak samo jak w przypadku anionu, przyczyną prawdopodobnie jest zwiększenie liczby atomów w cząsteczce. Taki sam trend, tj. wzrost c_p podczas wydłużania się łańcucha alkilowego w kationie, dla szeregu homologów [RMPyr]⁺ uzyskany został w pracy (Musiał i in., 2019). Porównując [BMPyr][NTf₂] i [BMIm][NTf₂] można określić wpływ aromatyczności pierścienia w kationie na izobaryczną pojemność cieplną. Molowe C_p [BMPyr][NTf₂] jest wyższe, zatem

aromatyczność pierścienia aromatycznego obniża izobaryczną pojemność cieplną, co wynika prawdopodobnie ze zdelokalizowania ładunku oraz obniżenia energii wewnętrznej pierścienia.

Zmiana właściwości fizykochemicznych i termicznych cieczy jonowych zależnie od kationu znajduje się na Rysunku 41.



Rysunek 41 Gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne, molowa izobaryczna pojemność cieplna cieczy jonowych o anionie [NTf₂]⁻ będących przedmiotem niniejszej rozprawy. Dane gęstości, lepkości i przewodnictwa dla kationów [PMPyr]⁺ i [BMPyr]⁺ zaczerpnięto z (Scheller i in., 2023) natomiast dane właściwej izobarycznej pojemności cieplnej dla wszystkich jonów z (Cwynar i in., 2023).

12.2. Dyskusja na temat wpływu in-house 16h MWCNTs na właściwości fizykochemiczne nanofluidów jonowych

Wpływ dodatku in-house 16h MWCNTs na właściwości fizykochemiczne nanofluidów jonowych został zbadany na bazie szeregu 8 stężeń MWCNTs od 0,25% wag. do 5,0% wag. oraz porównania ich z właściwościami bazowych cieczy jonowych. Wyniki eksperymentalne

uzyskane w niniejszej pracy zostały również porównane z literaturą, jednakże z nanofluidami jonowymi zawierającymi inne wielościennie nanorurki węglowe, ponieważ użyte w tej pracy nie są dostępne komercyjnie. Pozwala to na określenie wpływu morfologii MWCNTs tj. długości, średnicy oraz stosunku tych dwóch wielkości do siebie, na zmianę właściwości nanofluidów jonowych.

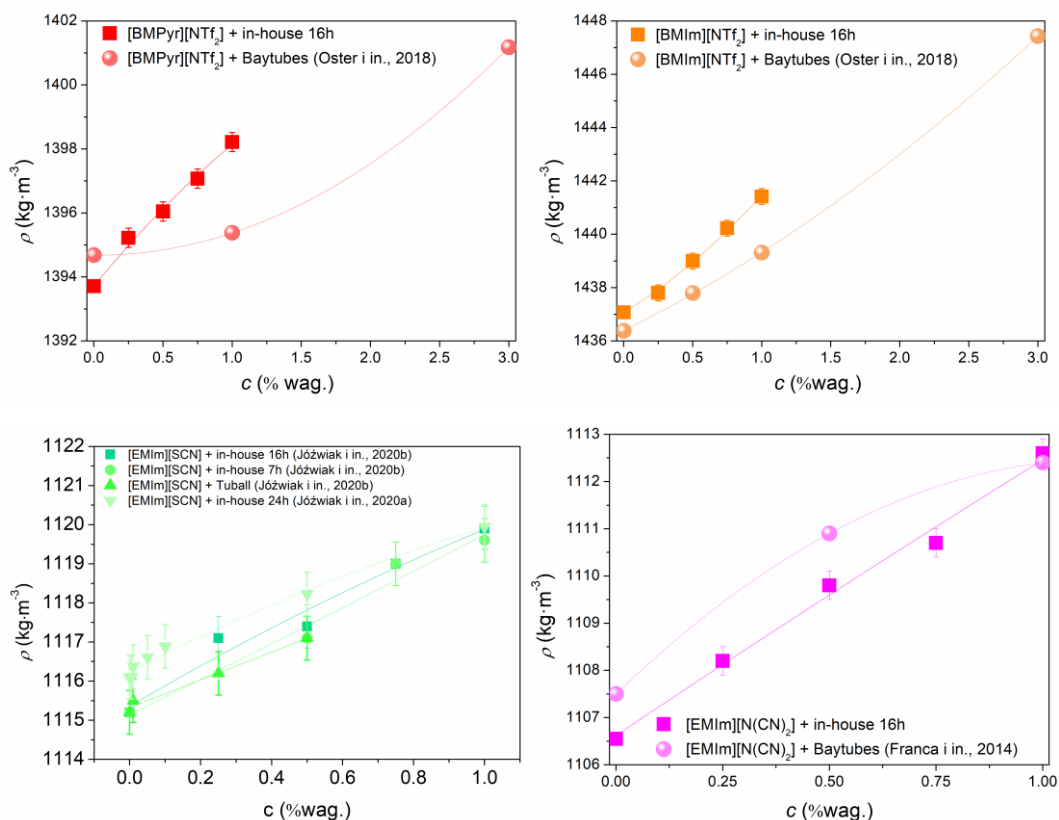
12.2.1. Analiza danych gęstości nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs

Gęstość wszystkich nanofluidów jonowych wzrosła wraz ze wzrostem stężenia in-house 16h MWCNTs. Wzrost ten jest liniowy dla wszystkich rodzajów nanofluidów jonowych.

Otrzymane wyniki dla nanofluidów na bazie [BMPyr][NTf₂], [BMIm][NTf₂], [EMIm][SCN] i [EMIm][N(CN)₂] zostały porównane z literaturą i przedstawione na Rysunku 43. Pozostałe nanofluidy jonowe nie zostały porównane ze względu na brak danych literaturowych. Wielościennie nanorurki węglowe użyte w nanofluidach jonowych w literaturze to Baytubes[®] C150 HP MWCNTs o nominalnych średnicy 13-16 nm, i długości 1-10 μm. Są to znacząco mniejsze wymiary niż używane w niniejszej pracy in-house 16h MWCNTs (średnica 60-80 nm, długość nominalna 770 μm). Zależność gęstości od stężenia MWCNTs dla Baytubes[®] jest wyraźnie różna od zależności dla in-house 16h w nanofluidach na bazie [BMPyr][NTf₂] i [EMIm][N(CN)₂]. Jednakże może to wynikać z małej liczby punktów pomiarowych w literaturze, ponieważ różnica w przebiegu krzywej $\rho(c)$, jest znacznie mniej widoczna dla nanofluidu jonowego na bazie [BMIm][NTf₂]. Dane dla nanofluidu jonowego na bazie [EMIm][SCN] porównane zostały z wynikami dla trzech różnych nanorurek węglowych: in-house 7h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 440$ μm), in-house 24h MWCNTs-COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μm, funkcjonalizowane grupą -COOH) oraz TuballTM SWCNTs ($d = 2,0$ nm, $l = 5$ μm)(Jóźwiak i in., 2020b, 2020a).

Gęstość cieczy jonowej, a zatem nanofluidów jonowych ma znaczenie dla stabilności układu. Nanofluidy jonowe na bazie cieczy jonowych o większej gęstości, wykazują dłuższą stabilność sedymentacyjną (França i in., 2018). Wpływ wielościennych nanorurek węglowych in-house 16h na gęstość nanofluidów jonowych jest znikomy w porównaniu do wpływu cieczy bazowej na tę właściwość. Dodatek 1% wag. in-house 16h MWCNTs, w zależności od cieczy bazowej

powoduje względny wzrost gęstości od 0,22% do 0,55% w badanym zakresie temperatury od 293,15 K do 343,15 K. Pomimo dużej różnicy w gęstości pomiędzy cieczą jonową – od ok. 1100 do ok. 1500 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a nanorurkami węglowymi ok. 2100 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, udział wagowy wielościennych nanorurek węglowych w nanofluidzie jonowym jest niewielki, zatem nie powoduje on dużego wzrostu gęstości mieszaniny w stosunku do cieczy bazowej. .



Rysunek 42 Porównanie z literaturą gęstości w funkcji stężenia nanocząstek dla nanofluidów jonowych [BMPyr][NTf₂], [BIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs z nanofluidami zawierającymi Baytubes MWCNTs (Oster i in., 2018b) i nanofluidów jonowych [EMIm][SCN] + in-house 16h MWCNTs z nanofluidami zawierającymi in-house 7h MWCNTs, Tuball SWCNTs, in-house 24h MWCNTs (Jóźwiak i in., 2020a, 2020b) w temperaturze 298,15 K oraz [EMIm][N(CN)₂] + in-house 16h MWCNTs z nanofluidami zawierającymi Baytubes MWCNTs (França i in., 2014) w temperaturze 293,15 K. Linie na wykresie są liniami pomocniczymi.

12.2.2. Dyskusja wyników lepkości nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs

Dodatek wielościennych nanorurek węglowych in-house 16h wyraźnie zmienia lepkość nanofluidów jonowych. W badanym zakresie szybkości ścinania oraz temperatury cieczy jonowe wykazują charakter cieczy newtonowskich, a ich lepkość wyraźnie spada wraz ze wzrostem temperatury. Natomiast nanofluidy jonowe wykazują właściwości nienewtonowskie już przy stężeniu in-house 16h MWCNTs równym 0,25% wag. i są one coraz silniejsze wraz z dodatkiem większej ilości wielościennych nanorurek węglowych. Efekt rozrzedzania ścinaniem jest zdecydowanie bardziej widoczny w nanofluidach jonowych zawierających wyższe stężenia MWCNTs. Przy wzrastającej szybkości ścinania obserwowane jest zmierzanie krzywej płynięcia nanofluidów jonowych do plateau. Na tej podstawie można podejrzewać, że pod działaniem dużej siły ścinającej nanofluidy jonowe mogą zachowywać się jak płyny newtonowskie. Przy wysokiej szybkości ścinania, powyżej 100 s^{-1} , różnica pomiędzy lepkością nanofluidów jonowych o różnych stężeniach, przy tej samej cieczy bazowej i temperaturze, jest znacznie mniejsza niż przy niskiej sile ścinającej. Przykładowo dla nanofluidów jonowych na bazie [EMIm][C(CN)₃], w temperaturze 323,2 K, różnica w lepkości układu i stężeniu 0,25% wag. i 2,0% wag. in-house 16h MWCNT wynosiła: dla wartości uzyskanych przy szybkości ścinania $18,6 \text{ s}^{-1}$ – 125 mPa·s, natomiast przy 186 s^{-1} tylko 38,3 mPa·s. Rozrzedzanie ścinaniem nanofluidów jonowych jest spowodowane rozbijaniem się pod wpływem siły ścinającej agregatów MWCNTs oraz porządkowaniem ułożenia MWCNTs względem kierunku działającej siły (Józwiak & Boncel, 2020).

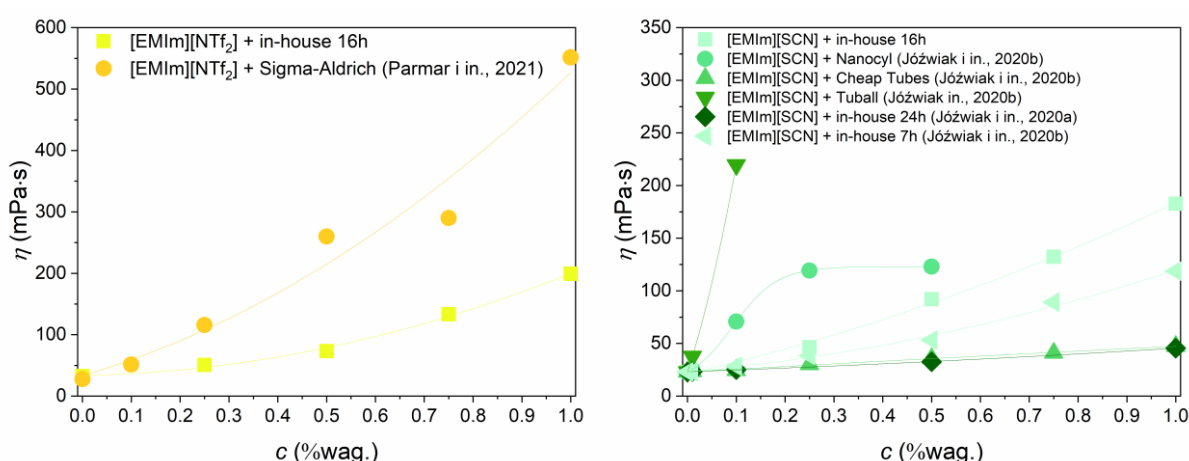
Dla nanofluidów na bazie cieczy jonowych [EMIm][N(CN)₂], [EMIm]C(CN)₃ i [BMIm][NTf₂], w temperaturze 298,2 K, wzrost lepkości w funkcji dodatku in-house 16h MWCNTs do stężenia MWCNTs wynoszącego 2,0% wag. jest niemalże wprost proporcjonalny, jednakże po przekroczeniu tego stężenia następuje gwałtowny wzrost lepkości. Dla układu na bazie [EMIm][N(CN)₂] + in-house 16h MWCNTs lepkość do stężenia 1,0% wag. MWCNTs rośnie o ok. 30% ($\dot{\gamma} = 56 \text{ s}^{-1}$, $T = 298,2 \text{ K}$) dla każdego wzrostu stężenia o 0,25% wag. MWCNTs (łącznie ok. 140% wzrostu), natomiast przy dodatek kolejnego 1% wag. MWCNTs powoduje wzrost lepkości o ponad 700%. W nanofluidach jonowych na bazie pozostałych cieczy jonowych, opierając się na danych w wyższych temperaturach, również następuje gwałtowny wzrost lepkości w stężeniach równych i wyższych 2,0% wag. MWCNTs. Stężenie, przy którym dla danego nanofluidu jonowego występuje to zjawisko jest tożsame ze stężeniem, w którym obserwowane jest żelowanie się nanofluidu jonowego i tworzenia tzw. „bucky gels”.

Wysoki wzrost lepkości nanofluidów jonowych w stosunku do cieczy bazowej spowodowany jest tworzeniem się agregatów wielościennych nanorurek węglowych (Jóźwiak & Boncel, 2020). Wzrost temperatury powoduje spadek lepkości i zwiększenie płynności nanofluidów jonowych. Oddziaływania pomiędzy MWCNTs i cieczą jonową słabną w wyższej temperaturze, i obserwowany spadek lepkości wynika nie tylko z rozrzedzenia cieczy bazowej lecz również mniejszej liczby agregatów MWCNTs (Pamies i in., 2019).

Ze względu na ograniczoną liczbę badań w literaturze dotyczących nanofluidów jonowych z wielościennymi nanorurkami węglowymi pod względem lepkości nie jest możliwe porównanie z nimi wszystkich badanych układów. Porównanie z dostępnymi pozycjami literaturowymi znajduje się na Rysunku 43. W pracy (Pamies i in., 2019) autorzy zbadali lepkość nanofluidów jonowych na bazie [EMIm][N(CN)₂] z dodatkiem 1,0% wag. MWCNTs. Wykorzystali oni dwa rodzaje wielościennych nanorurek węglowych: niezorientowane przestrzennie (ang. Non-aligned multi-walled carbon nanotubes – na-MWCNTs) 1225YJS MWCNTs (średnica zewnętrzna - 8nm, długość – 0,5-2 μm) oraz jednakowo zorientowane przestrzennie (ang. Aligned mutli-walled carbon nanotubes – a-MWCNTs) 1215NMGA (średnica – 10-20 nm, długość – 5-15 μm). Pamies i in. również zaobserwowali nienewtonowski charakter nanofluidów jonowych. Pamies z zespołem postulują wpływ uporządkowania przestrzennego MWCNTs na charakter nienewtonowski badanych przez nich układów. Nanofluidy zawierające na-MWCNTs były rozrzedzane ścinaniem z plateau przy wysokich szybkościach ścinania (powyżej 50-100 s^{-1} zależnie od temperatury, w wyższej temperaturze plateau osiągnęte było wcześniej), a nanofluidy jonowe zawierające a-MWCNTs przy szybkości ścinania mniejszej niż 1 s^{-1} autorzy zaobserwowali efekt zagęszczenia ścinaniem jednak po przekroczeniu tej bariery przy wyższej szybkości ścinania następuje rozrzedzanie próbki. Efekt minimalnego zagęszczenia, jak podają autorzy, spowodowany jest tworzeniem się agregatów wywołanych przyłożoną siłą ścinającą, co powoduje większy opór mechaniczny próbki, jednakże przy wyższych szybkościach ścinania opór ten jest przełamany, a agregaty rozbijane. W zakresie ścinania zbadanym w niniejszej rozprawie doktorskiej tj. 5,6 s^{-1} -186 s^{-1} , dla obu wrzecion, nie został zaobserwowany obszar zagęszczenia ścinaniem nanofluidów jonowych, jednakże nie jest on również spodziewany ze względu na niskie uporządkowanie przestrzenne in-house 16h MWCNTs w nanofluidach jonowych.

W pracy (Parmar i in., 2021) zbadana została lepkość nanofluidów jonowych na bazie [EMIm][NTf₂] zawierające wielościenne nanorurki węglowe z firmy Sigma-Aldrich (średnica 6-9 nm, długość 5 μm). W pracy (Jóźwiak i in., 2020b) lepkość układów na bazie [EMIm][SCN]

z wielościennymi nanorurkami węglowymi Nanocyl NC7000TM MWCNTs (średnica 9,5 nm, długość 1,5 μm), Cheap Tubes MWCNTs (średnica 20-40 nm, długość 10-30 μm) in-house 7h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 440$ μm) oraz jednościennymi nanorurkami węglowymi TuballTM SWCNTs ($d = 2,0$ nm, $l = 5,0$ μm), a w pracy (Jóźwiak i in., 2020a) na bazie tej samej cieczy jonowej z funkcjonalizowanymi grupą -COOH in-house 24h MWCNTs-COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μm). We wszystkich trzech pracach ciecze jonowe były płynami newtonowskimi, a nanofluidy jonowe płynami nienewtonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem. Nanofluidy jonowe z Sigma-Aldrich MWCNTs oraz Nanocyl MWCNTs miały wyższą lepkość, przy tym samym stężeniu nanocząstek, co nanofluidy jonowe z in-house 16h MWCNTs. Na podstawie powyższych nanofluidów jonowych należy zauważyć, że krótsze MWCNTs powodują większy wzrost lepkości, zatem mają one większą zdolność do zbijania się w agregaty w nanofluidach jonowych. Dodatek jednościennych nanorurek węglowych TuballTM SWCNTs przy ich niewielkim stężeniu (0,1% wag.) powoduje gwałtowny wzrost lepkości nanofluidu jonowego, oraz tworzenie się „bucky gel”. TuballTM SWCNTs są bardzo krótkie i posiadają małą średnicę, co może być przyczyną tworzenia się dużych agregatów. Wnioski te wspiera również wyjątkowo wysokie przewodnictwo cieplne układów [EMIm][SCN] + TuballTM SWCNTs. Nanofluidy jonowe z Cheap Tubes MWCNTs miały mniejszą lepkość od nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs. Dodatek Cheap Tubes MWCNTs nie miał wplywu również na przewodnictwo cieplne nanofluidów jonowych, co pozwala spekulować, że w przypadku krótkich nanorurek węglowych agregacja MWCNTs nie występuje w takim samym stopniu, jak przypadku długich in-house 16h MWCNTs.



Rysunek 43 Porównanie z literaturą lepkości w funkcji stężenia nanocząstek dla nanofluidów jonowych na bazie: [EMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs (ta praca), [EMIm][NTf₂] + Sigma-Aldrich MWCNTs (Parmar i in., 2021) i [EMIm][SCN] + in-house 16h MWCNTs (ta

praca), [EMIm][SCN] + NanaocylTM NC700 MWCNTs, Chep Tubes MWCNTs, Tuball SWCNTs, in-house 24h MWCNTs oraz in-house 7h MWCNTs (Jóźwiak i in., 2020a, 2020b) w temperaturze 298,2 K oraz szybkości ścinania 52 s⁻¹. Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.

12.2.3. Analiza wyników przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych z in-house 16 h MWCNTs

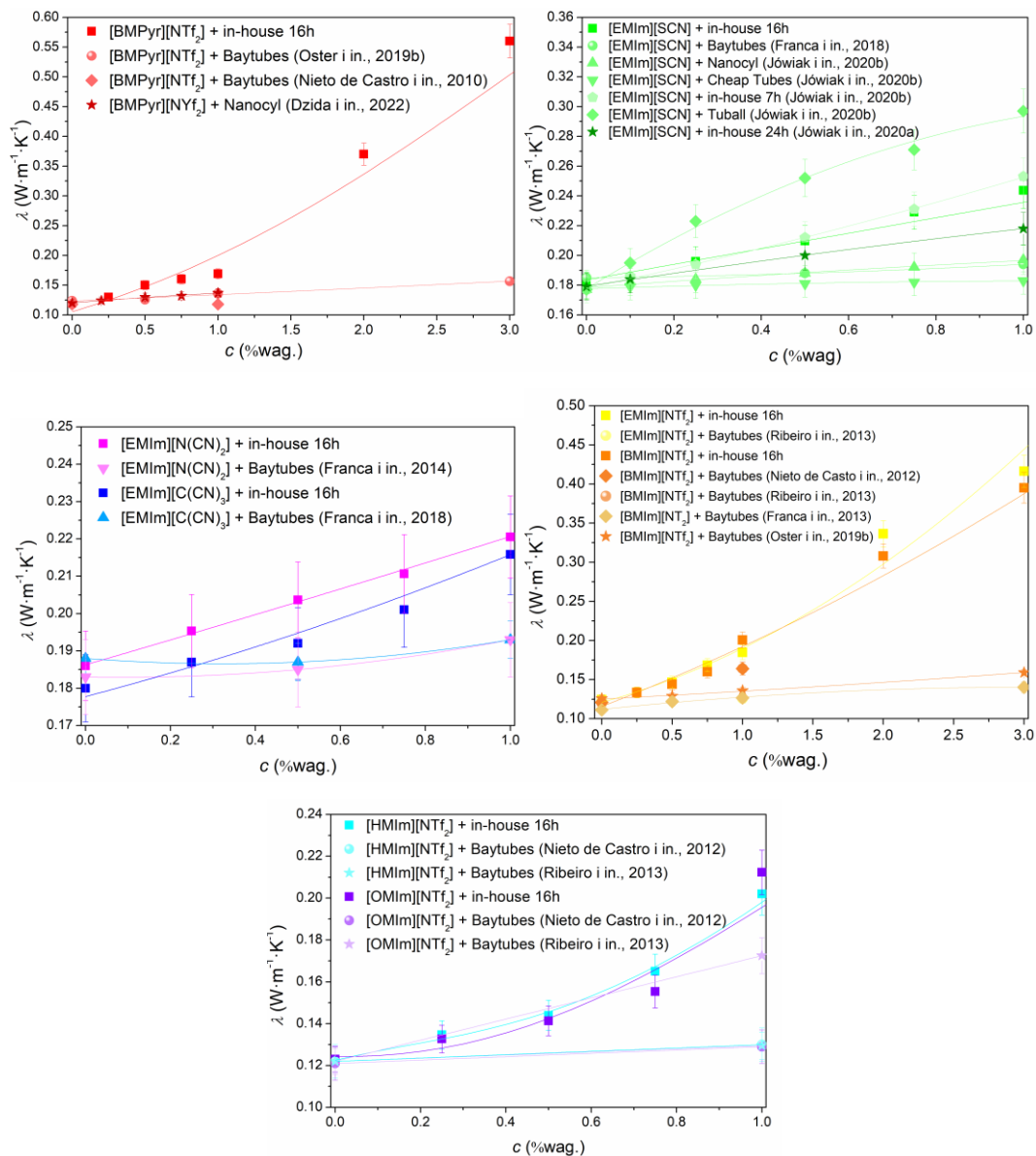
Dodatek wielościennych nanorurek węglowych in-house 16h MWCNTs powoduje wysoki, niespotykany dotychczas w literaturze, wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych w stosunku do cieczy bazowej. Najniższy wzrost przewodnictwa został uzyskany dla cieczy jonowych o kationie [EMIm]⁺ i anionach zawierających grupę cyjankową: [N(CN)₂]⁻, [SCN]⁻, [C(CN)₃]⁻, odpowiednio wzrost ten, dla stężenia 5,0% wag. in-house 16h MWCNTs, w temperaturze 298,15 K wynosił 106%, 146% i 196% (Jóźwiak i in., 2023). Nanofluidy jonowe na bazie cieczy jonowych z anionem [NTf₂]⁻, przy tym samym stężeniu in-house 16h MWCNTs, wykazały o wiele większy wzrost przewodnictwa cieplnego. Największy wzrost, ponad 500%, wystąpił, w nanofluidach an bazie cieczy jonowych [PMPyr][NTf₂] – 560%, [BMPyr][NTf₂] – 540% (Scheller i in., 2023) i [EMIm][NTf₂] – 585% temperaturze 298,15. Dla pozostałych nanofluidów [BMIm][NTf₂], [HMIm][NTf₂] i [OMIm][NTf₂] + 5,0% wag. in-house 16h MWCNTs, otrzymany został wzrost przewodnictwa cieplnego odpowiednio wynoszący 424%, 410 i 442% temperaturze 298,15. Układy o wysokim przewodnictwie cieplnym charakteryzują się też wysoką lepkością oraz długoterminową stabilnością. W literaturze proponowane jest kilka mechanizmów odpowiadających za przewodnictwo w nanofluidach: ruchy Browna nanocząstek, tworzenie się warstwy cieczy na powierzchni nanocząstki, przewodzenie ciepła wewnątrz nanocząstki oraz efekt tworzenia się klasterów nanocząstek (Kebliński i in., 2002).

Jak zauważono powyżej ciecz bazowa ma istotny wpływ na wzrost przewodnictwa nanofluidu jonowego wraz ze zwiększającym się dodatkiem in-house 16h MWCNTs. Zmiana przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych z in-house 16h MWCNTs w funkcji zawartości nanocząstek została przedstawiona na Rysunku 44. Nanofluidy jonowe na bazie cieczy jonowych [EMIm][SCN] oraz [EMIm][N(CN)₂], wykazują, zbliżony do wprost proporcjonalnego, wzrost przewodnictwa cieplnego wraz ze zwiększającym się, w danym zakresie, stężeniem MWCNTs. Natomiast dla nanofluidów jonowych na bazie

[EMIm][C(CN)₃] przy dodatku in-house 16h MWCNTs powyżej 1,0% wag. następuje nagły wzrost przewodnictwa cieplnego. . Podobnie dla pozostałych nanofluidów jonowych z anionem [NTf₂]⁻ widoczny jest nagły wzrost przewodnictwa cieplnego powyżej 1,0% wag in-house 16h MWCNTs, co koreluje z momentem żelowania się nanofluidu. Jednakże zauważyć można też, że dla cieczy jonowych o kationach zawierających łańcuchy alkilowe o liczbie atomów węgla równej i większej niż cztery, wzrost przewodnictwa cieplnego przy stężeniu MWCNTs powyżej 3% wag. nie jest już tak gwałtowny, różnice wartości pomiędzy kolejnymi stężeniami są mniejsze (Rysunek 37). . Dla cieczy jonowych o łańcuchach alkilowych w kationie o tej długości, następuje tworzenie się domen o różnej polarności. Powstaje trójwymiarowa sieć, w której następuje separacja mikrofazy pomiędzy domeny polarne zbudowane z pierścieni imidazoliowych i anionów oraz niepolarne zbudowane z agregujących się łańcuchów alkilowych. Oddziaływanie pomiędzy tak zbudowaną bazą i wielościennymi nanorurkami węglowymi będzie niejednorodne (Nieto de Castro i in., 2010). MWCNTs będą preferować oddziaływanie z domenami niepolarnymi, co w efekcie może powodować szybsze wysycenie się układu i osiągnięcie granicy wzrostu przewodnictwa cieplnego. Mikroklastery złożone z MWCNTs i domen niepolarnych, prawdopodobnie będą od siebie oddzielone poprzez bardziej polarne domeny, co spowoduje utrudnienie powstawania mostków węglowych pomiędzy klastrami w efekcie hamując wzrost przewodnictwa cieplnego. Efekt tworzenia się domen polarnych i niepolarnych może być przyczyną mniejszego wzrostu przewodnictwa w nanofluidach jonowych na bazie [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN)₂] oraz [EMIm][C(CN)₃].

Dane literaturowe umożliwiają porównanie wszystkich układów wybranych w niniejszej pracy doktorskiej, jednakże tylko w ograniczonym zakresie stężeń: do 3,0% wag. dla nanofluidów jonowych na bazie [BMPyr][NTF₂] oraz [BMIm][NTF₂] i do 1,0% wag. dla pozostałych układów. Nanofluidy jonowe z którymi porównywano próbki z in-house 16h MWCNTs zawierały: Baytubes MWCNTs, Nanocyl NC7000 MWCNTs, CheapTubes MWCNTs, in-house 7h MWCNTs, in-house 24h MWCNTs-COOH oraz Tuball™ SWCNTs – o wymiarach podanych w poprzednim podrozdziale. W każdym przypadku nanofluidy jonowe zawierające in-house 16h MWCNTs charakteryzowały się wyższym przewodnictwem cieplnym niż nanofluidy jonowe z innymi wielościennymi nanorurkami węglowymi, włącznie z funkcjonalizowanymi nanorurkami węglowymi in-house 24h MWCNTs-COOH. Jedynie nanofluidy jonowe [EMIm][SCN] + Tuball™ SWCNTs, wykazały wyższe przewodnictwo niż układy na bazie tej samej cieczy jonowej co w niniejszej pracy. Nanofluidy jonowe [EMIm][SCN] + in-house 7h MWCNTs oraz [EMIm][SCN] + in-house 16h MWCNTs

wykazały zbliżone przewodnictwo cieplne, w zadanym zakresie stężeń. Oba rodzaje nanorurek węglowych mają taką samą średnicę, ale in-house 7h MWCNTs są niemalże dwukrotnie krótsze od in-house 16h MWCNTs. Brak istotnej różnicy w przewodnictwie tych dwóch układów może wynikać z łamania się nanorurek węglowych podczas przygotowania nanofluidu jonowego (Jóźwiak i in., 2021b). Z powyższych rozważań wynika, że dłuższe wielościenne nanorurki węglowe powodują wyższy wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych, oraz że jednościenne nanorurki węglowe są najefektywniejsze w podnoszeniu przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych. Biorąc pod uwagę proponowane mechanizmy przenoszenia ciepła w nanofluidach, dłuższe MWCNTs mogą łatwiej tworzyć mostki węglowe łączące ze sobą niepolarne domeny zawierające klastery MWCNTs oddzielone od siebie domenami polarnymi, co zwiększa wyraźnie przewodnictwo cieplne układu.



Rysunek 44 Porównanie z literaturą przewodnictwa cieplnego w funkcji stężenia nanorurek węglowych (in-house16h MWCNTs, Baytubes MWCNTs, NanocylTM NC7000 MWCNTs, Cheap Tubes MWCNTs, in-house 7h MWCNTs, Tuball SWCNTs) dla nanofluidów jonowych na bazie [BMPyr][NTf₂] (Dzida i in., 2022; Nieto de Castro i in., 2010; Oster i in., 2019b), [BMIm][NTf₂] (França i in., 2013; Nieto de Castro i in., 2012; Oster i in., 2019b; Ribeiro i in., 2013), [EMIm][SCN] (França i in., 2018; Jóźwiak i in., 2020a, 2020b), [EMIm][N(CN)₂] i [EMIm][C(CN)₃] (França i in., 2014, 2018), [RMIm][NTf₂] (França i in., 2013; Nieto de Castro i in., 2012; Oster i in., 2019b; Ribeiro i in., 2013). Linie na rysunku są liniami pomocniczymi.

12.2.4. Dyskusja danych właściwej izobaryczną pojemność cieplną nanofluidów jonowych.

Dodatek wielościennych nanorurek węglowych in-house 16h MWCNTs do większości badanych układów nie powoduje istotnej zmiany właściwej izobarycznej pojemności cieplnej (Cwynar i in., 2023). Zmiana właściwej izobarycznej pojemności cieplnej, dla wszystkich układów poza jednym, mieści się w granicy niepewności pomiaru równej 1%. Jedynym układem, gdzie otrzymana po dodatku 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs zmiana izobarycznej pojemności cieplnej jest większa niż 1% to nanofluid jonowych na bazie [EMIm][N(CN)₂]. W tym przypadku otrzymano spadek właściwej izobarycznej pojemności cieplnej w zakresie 2,0 - 2,2 %. Jednakże spadek ten jest niewielki oraz praktycznie niezależny od temperatury. Wielościenne nanorurki węglowe, jako ciało stałe, mają znacząco niższe c_p niż ciecze jonowe (ok. 800 J·kg⁻¹·K⁻¹ dla MWCNTs i ok. 1500-2000 J·kg⁻¹·K⁻¹ dla cieczy jonowych (Cwynar i in., 2023)) zatem spodziewanym wynikiem, wynikającym z addytywności właściwości składników układu, jest niższa izobaryczna pojemność cieplna nanofluidów jonowych w porównaniu do cieczy jonowej. Dla nanofluidów na bazie cieczy molekularnych proponowany jest mechanizm wzrostu izobarycznej pojemności cieplnej opierający się o tworzenie się nanowarstwy na powierzchni nanocząstki (Hentschke, 2016; Shin & Banerjee, 2011). Na podstawie 21 układów na bazie 10 cieczy jonowych, z czego 9 nanofluidów jonowych jest przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, stwierdzono, że dodatek niefunkcjonalizowanych wielościennych nanorurek węglowych nie ma istotnego, powtarzalnego, wpływu na właściwą izobaryczną pojemność cieplną nanofluidów jonowych (Cwynar i in., 2023).

Izobaryczna pojemność cieplna nanofluidów jonowych otrzymanych w toku niniejszej pracy doktorskiej, porównana została dla siedmiu z dziewięciu układów. Dane literaturowe nie są dostępne zgodnie z wiedzą autorki, dla układów na bazie cieczy jonowych, [EMIM][N(CN)₂] oraz [EMIm][C(CN)₃], za wyjątkiem danych publikowanych w (Cwynar i in., 2023), które są przedstawione również w niniejszej rozprawie. W literaturze brakuje jednoznacznych danych dotyczących izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych z wielościennymi czy jednościennymi nanorurkami węglowymi. Autorzy publikacji otrzymują dla nanofluidów jonowych zarówno wzrost, spadki jak i brak zmian izobarycznej pojemności cieplnej. Dla nanofluidów jonowych na bazie [BMIm][NTf₂] porównano wyniki z dwiema pozycjami literaturowymi (Oster i in., 2018b) oraz (Parmar i in., 2022). W niniejszej rozprawie, dla tego

układu, nie uzyskano istotnej zmiany izobarycznej pojemności cieplnej, Oster i in., dla stężenia 1,0% wag. Baytubes MWCNTs, uzyskali wzrost c_p o 6,4% w 293 K, a Parmar i in., dla stężenia 1,0% wag. Sigma Aldrich MWCNTs, uzyskali spadek izobarycznej pojemności cieplej o 0,50%.w tej samej temperaturze Dla nanofluidu jonowego [HMIm][NTf₂] + MWCNTs wyniki uzyskane w tej pracy porównane zostały również z wynikami uzyskanymi przez dwa zespoły: (Boldoo i in., 2021, 2022b; Parmar i in., 2022). Boldoo i in. dwukrotnie badali nanofluid jonowy [HMIm][NTf₂] + MWCNTs w różnych zakresach temperatury: 303 – 348 K i 303 – 363 K, dwukrotnie otrzymali spadek izobarycznej pojemności cieplnej o 15% w temperaturze 303 K. Dla tego samego układu, z innymi MWCNTs, zarówno w tej pracy jak i u (Parmar i in., 2022) nie uzyskano znaczącej zmiany izobarycznej pojemności cieplnej. Parmar i in., (Parmar i in., 2022) zmierzili izobaryczną pojemność cieplną dla nanofluidów jonowych na bazie szeregu cieczy jonowych o anionie [NTf₂]⁻ oraz kationie imidazoliowym o długości podstawnika alkilowego od 2 do 12 atomów węgla. Autorzy otrzymali wyniki wskazujące na spadek izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych, przy stężeniu MWCNTs 1,0% wag. Sigma-Aldrich MWCNTs, w stosunku do cieczy bazowej, o ok.1,0% dla [BMIm][NTf₂], [HMIm][NTf₂] i [OMIm][NTf₂] i ok. 2,0% dla [EMIm][NTf₂] w badanym zakresie temperatury (293 – 343 K). Ten sam zespół wykonał również badania dla nanofluidu jonowego [EMIm][NTf₂] + MWCNTs dla większej liczby stężeń, w zakresie 0 – 1,0% wag. (Parmar i in., 2021). W tej pracy autorzy, również nie uzyskali wzrostu izobarycznej pojemności cieplnej, a maksymalny spadek tej wielkości wynosił 1,9%. Wyniki te zbliżone są do otrzymanych w niniejszej pracy, gdzie również nie zauważono dla tego szeregu nanofluidów jonowych zmiany w izobarycznej pojemności cieplnej powyżej 1,0%. Natomiast Oster i in. (Oster i in., 2018b) dla nanofluidów jonowych na bazie [BMPyr][NTf₂], przy tym samym stężeniu Baytubes MWCNTs, otrzymali wzrost c_p wynoszący 8%. Wynik ten wyraźnie odbiega od uzyskanego niniejszej pracy i opublikowanego w (Cwynar i in., 2023) . Wielościenne nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs nie wpływają znacząco na zmianę właściwej izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych w stosunku do cieczy bazowej. Na podstawie 43 układów na bazie 13 cieczy jonowych zawierających zarówno SWCNTs, MWCNTs jak i funkcjonalizowane MWCNTs, stwierdzono, że dodatek nanorurek węglowych nie powoduje powtarzalnej, istotnej zmiany właściwej izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych (Cwynar i in., 2023).

12.3. Opis struktury wewnętrznej nanofluidów jonowych

Właściwości fizykochemiczne układu wynikają bezpośrednio z jego struktury wewnętrznej. Zatem podczas rozważań o charakterystyce tych układów należy poświęcić również część miejsca na zbadanie i opis ich struktury. Przed rozpoczęciem badań do niniejszej pracy doktorskiej w 2019 roku obecne w literaturze były tylko pojedyncze, niewyraźne mikrografie TEM nanofluidów jonowych (Fox i in., 2013; Ribeiro i in., 2013) lub obliczenia dynamiki molekularnej.

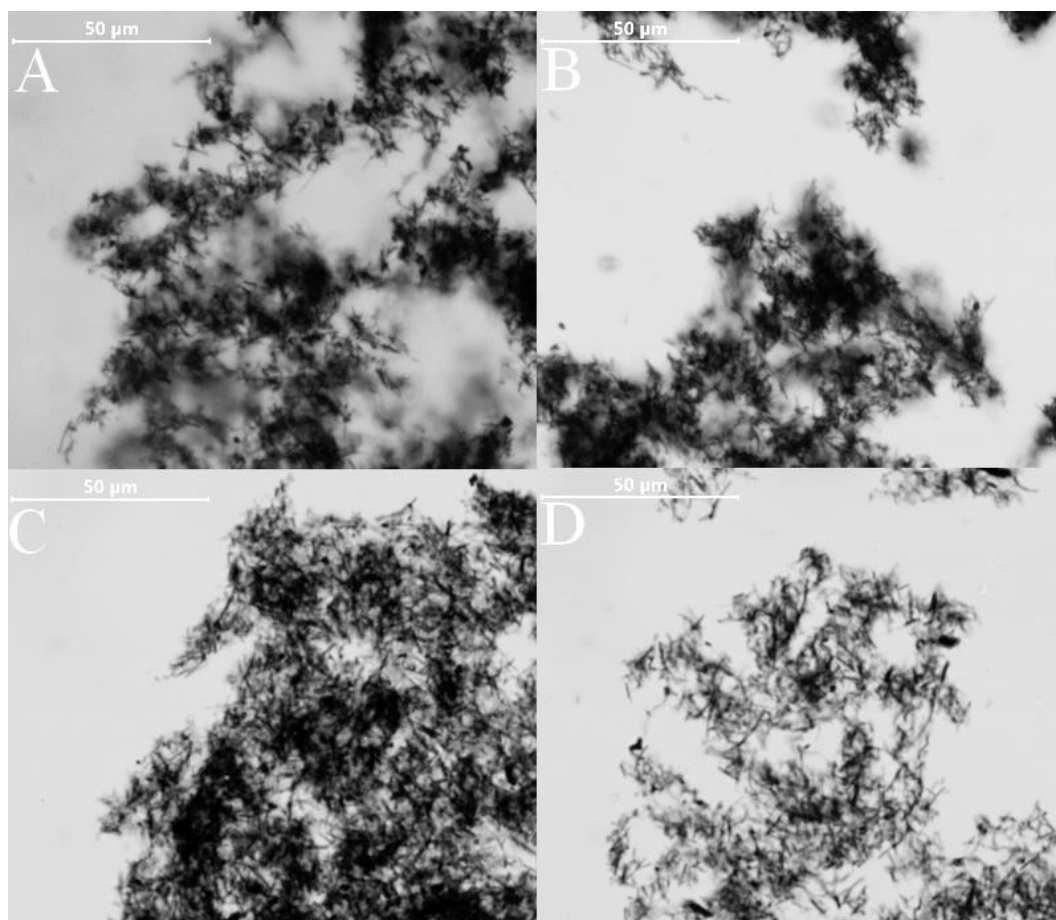
Wpływ ultradźwięków podczas przygotowania nanofluidów jonowych na ich strukturę został zbadany poprzez obserwację pod mikroskopem próbek układów: [PMPyr][NTF₂], [BMPyr][NTf₂], [EMIm][SCN] oraz [EMIm][C(CN)₃] o stężeniu 0,20% wag. in-house 16h MWCNTs, po różnym czasie sonikacji wynoszącym 1 min, 3 min, 10 min oraz 30 minut (Jóźwiak i in., 2021b). Jest to pierwsza praca w literaturze opisująca to zagadnienie. Analiza danych, wykonana przez dr. Jóźwiaka, uzyskanych z obrazów mikroskopowych wskazuje na dużą zmianę w długości nanorurek węglowych podczas sonikacji oraz na wysoki rozrzut wielkości poszczególnych agregatów. Dla układu [PMPyr][NTf₂] + 0,20% wag. in-house 16h MWCNTs uzyskane zostały wielkości klasterów nanocząstek dla 1 min – 8,4 – 49,9 μm, 3 min – 2,9 – 32,0 μm, 10 min – 2,5 – 23,9 μm, 30 min – 2,0 – 16,2 μm, dla układu [BMPyr][NTf₂] + 0,2% wag. in-house 16h MWCNTs dla odpowiednio wydłużającego się czasu sonikacji: 7,9 – 53,5 μm, 2,5 – 32,1 μm, 2,3 – 23,5 μm i 1,8 – 12,8 μm, dla układu [EMIm][SCN] + 0,2% wag. in-house 16h MWCNTs analogicznie 5,9 – 119,1 μm, 6,1 – 55,1 μm, 3,4 – 29,8 μm i 1,6 – 19,2 μm, dla układu [EMIm][C(CN)₃] 7,6 – 78,3 μm, 5,1 – 59,5 μm, 4,1 – 26,4 μm i 2,3 – 18,8 μm. Obliczony współczynnik dyspersyjności zawiera się w przedziale 0,35 – 0,40 dla układów na bazie [PMPyr][NTf₂] oraz [BMPyr][NTf₂], wynosi pomiędzy 0,37 a 0,50 dla układów na bazie [EMIm][C(CN)₃], natomiast dla układu na bazie [EMIm][SCN] zawiera się w przedziale 0,44 – 0,59, zależnie od długości sonikacji. Wyniki te wskazują na to, że nanofluidy jonowe są układami, na poziome mikrostruktury, heterogenicznymi, a szczególnie dyspersje na bazie cieczy imidazoliowych. Jednakże wydłużenie czasu sonikacji znacznie zmniejsza różnice w wielkości agregatów. Dla wszystkich z przebadanych układów rozrzut wielkości klasterów MWCNTs po wydłużeniu czasu sonikacji z 1 min do 30 minut spada o około 70%. Największa zmiana w rozmiarach agregatów MWCNTs zachodzi w pierwszych 3 minutach sonikacji, dalsze wydłużenie jej trwania poprawia głównie homogenizację oraz współczynnik dyspersyjności badanych układów. Uzyskane dane statystyczne sugerują, że wydłużenie czasu

sonikacji jest efektywnym sposobem kontrolowania wielkości oraz dystrybucji klastrów MWCNTs w nanofluidach jonowych (Józwiak i in., 2021b). Wykonane zostały również obrazy optyczne dla nanofluidów jonowych o stężeniu 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs na bazie cieczy jonowych [EMIm][NTf₂], [BMIm][NTf₂], [HMIm][NTf₂] oraz [OMIm][NTf₂], czas sonikacji wynosił 30 min. Zarówno zdjęcia jak i obliczenia statystyczne wielkości klastrów MWCNTs w tych układach zrobione zostały przez dr. Bertranda Józwiaka. Dane uzyskane podczas analizy statystycznej nanofluidów jonowych w programie ImageJ® zestawione zostały w Tablicy 5, a mikrografie na Rysunku 45. Na podstawie tych danych zauważyć można że średnia długość MWCNTs zmniejsza się wraz z wydłużającym się łańcuchem alkilowym w anionie, jednakże różnica w rzeczywistymi ich rozmiarze jest niewielka biorąc pod uwagę odchylenia standardowe. Wraz z wydłużającym się łańcuchem alkilowym rośnie również jednorodność układu. Na podstawie danych dla wszystkich układów omawianych w tym rozdziale stwierdzić można, że nanofluidy jonowe o większej lepkości wykazują większą homogeniczność pod względem wielkości klastrów MWCNTs. Rozmiar nanorurek węglowych ma duże znaczenie w procesie formowania się klastrów MWCNTs oraz na właściwości nanofluidów jonowych. Długie nanorurki węglowe in-house 16h MWCNTs ulegają znacznemu skróceniu podczas procesu sonikacji, jednakże o wiele krótsze nanorurki węglowe Nanocyl™ NC7000 MWCNTs podczas analogicznego procesu nie ulegają złamaniu, oraz zwijają się w kuliste struktury o średnicy wynoszącej ok. 2,2µm. Mimo łamania się in-house 16h MWCNTs wciąż są znacznie dłuższe od Nanocyl™ NC7000 MWCNTs (**Dzida i in., 2022**).

Tablica 5 Wielkość agregatów in-house 16h MWCNTs w nanofluidach jonowych na bazie [EMIm][NTf₂], [BMIm][NTf₂], [HMIm][NTf₂] oraz [OMIm][NTf₂].

0,25% wag. in-house 16h MWCNTs				
	[EMIm][NTf ₂]	[BMIm][NTf ₂]	[HMIm][NTf ₂]	[OMIm][NTf ₂]
średnia wielkość agregatu MWCNTs (µm)	12,2	9,4	8,6	7,6
odchylenie standardowe	9,5	6,9	5,9	4,7

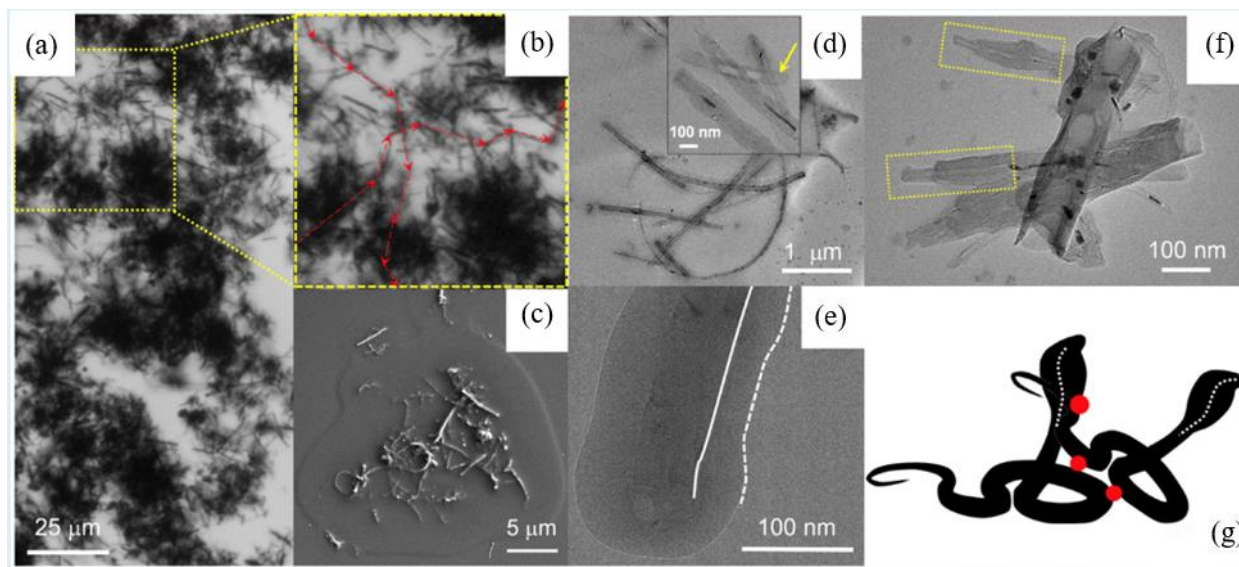
(μm)



Rysunek 45 Zdjęcia mikroskopowe nanofluidów jonowych zawierających 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs na bazie cieczy jonowych: A – [EMIm][NTf₂], B – [BMIm][NTf₂], C – [HMIm][NTf₂], D – [OMIm][NTf₂].

Dzięki unikatowemu połączeniu ze sobą technik mikroskopii optycznej oraz mikroskopii transmisyjnej w warunkach kriogenicznych możliwa po raz pierwszy była rzeczywista analiza struktury nanofluidów jonowych. Na Rysunkach 45(a) i 21 zaprezentowane zostało zjawisko zippingu. Zipping jest to zjawisko łączenia się ze sobą nanorurek węglowych w nanofluidzie jonowym poprzez swoiste sklejanie nanowarstwy na ich powierzchni. (**Dzida i in., 2022**). Schematycznie zipping można porównać do działania zamka błyskawicznego, gdzie nanorurki węglowe stykając się ze sobą łączą się w złożoną, wielowymiarową strukturę. W układach zawierających krótsze wielościennie nanorurki węglowe Nanocyl™ NC7000 MWCNTs zipping oraz unzipping występują w znacznie mniejszym stopniu. Nanorurki węglowe widocznie rzadziej łączą się ze sobą niż długie nanorurki in-house 16h MWCNTs, a

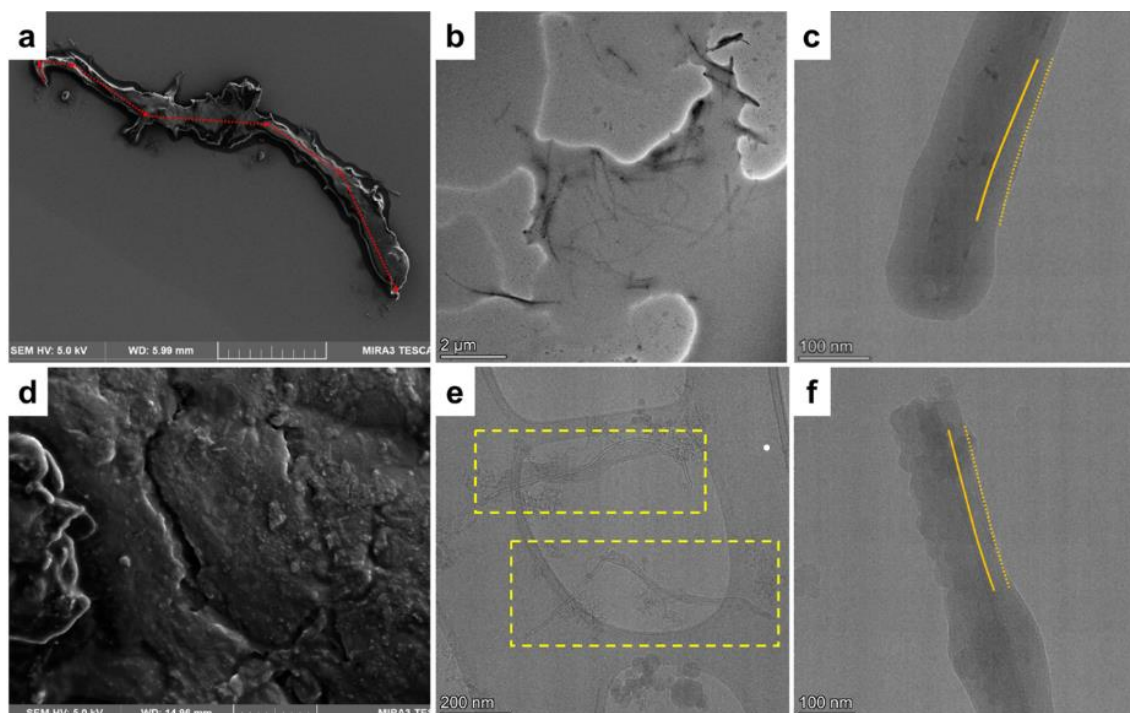
pojedyncze i rozproszone połączenia nanorurek Nanocyl™ NC7000 MWCNTs nie tworzą złożonej sieci.



Rysunek 46 Nanofluid jonowy [BMPyr][NTf₂] + in-house 16 h MWCNTs: (a) mikrografia z mikroskopu optycznego, (b) powiększenie fragmentu mikrografii (a), (c) mikrografia SEM kropli nanofluidu jonowego, (d) zipping MWCNTs, (e) mikrografia cryo-TEM nanorurki węglowej z widoczną nanowarstwą, (f) unzipping MWCNTs (g) wizualizacja subzippingu nanorurek węglowych w formie kobry [6]. (Zaczerpnięto z (Dzida i in., 2022), Copyright © 2022 The Authors. Published by American Chemical Society, na licencji CC-BY).

Różnica w strukturze układów zawierających długie i krótkie MWCNTs na przykładzie nanofluidu jonowego na bazie [BMPyr][NTf₂] przedstawiona została na Rysunku 46. Podczas sonikacji MWCNTs ulegają uszkodzeniom na kilka sposobów są łamane zarówno wzdłuż osi poprzecznej jak i podłużnej a także mogą być pozbawiane pojedynczych, zewnętrznych ścian. Uszkodzenia te widoczne są na mikrografiach TEM nanofluidów jonowych. Na Rysunku 18(f) zaobserwować można pęknięcie wielościennych nanorurek węglowych wzdłuż osi podłużnej, które nazwano unzippingiem (Dzida i in., 2022). Połączenie dwóch wcześniej omawianych zjawisk, czyli zippingu i unzippingu określone zostało mianem subzippingu (Dzida i in., 2022). Subzipping występuje, gdy częściowo lub całkowicie otwarta poprzez unzipping nanorurka węglowa łączy się z inną nanorurką węglową na sposób zippingu. Powyższe trzy zjawiska pozwalają na opis struktury wewnętrznej nanofluidów jonowych, ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań pomiędzy nanorurkami węglowymi zwieszonymi w układzie. Obecność złożonej sieci składającej się z nanorurek węglowych pokrytych nanowarstwą cieczy jonowej jest przyczyną wyjątkowo wysokiego przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych, ponieważ dzięki wysokiemu przewodnictwu cieplnemu MWCNTs, powstające z

łączących się ze sobą długich nanorurek węglowych mostki węglowe są preferencyjną drogą przenoszenia ciepła w układzie.



Rysunek 47 Mikrografie SEM i cryo-TEM (a) kropla nanofluidu jonowego [BMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs, (b) mikrografia cryo-TEM nanofluidu [BMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs, (c) mikrografia cryo-TEM in-house 16h MWCNT z widoczną nanowarstwą cieczy jonowej, (d) kropla nanofluidu jonowego [BMPyr][NTf₂] + NanocylTM NC7000 MWCNTs, (e) mikrografia cryo-TEM nanofluidu jonowego [BMPyr][NTf₂] + NanocylTM NC7000 MWCNTs, (f) mikrografia cryo-TEM nanorurki NanocylTM NC7000 MWCNTs z widoczną nanowarstwą cieczy jonowej . (Zaczerpnięto z (Dzida i in., 2022), Copyright © 2022 The Authors. Published by American Chemical Society, na licencji CC-BY).

Na mikrografiach uzyskanych metodą cryo-TEM widoczna jest warstwa cieczy jonowej zaadsorbowanej na powierzchni pojedynczych nanorurek węglowych. Po raz pierwszy obraz pokazujący tę nanowarstwę w rzeczywisty sposób został zaprezentowany w 2020 roku w pracy (Jóźwiak i in., 2020b), dla układu [EMIm][SCN] + 0,75%wag in-house 16h MWCNTs. Grubość nanowarstwy cieczy jonowej na powierzchni nanorurki waha się w zakresie od ok 1,8 nm do ok.10 nm zależnie od miejsca pomiaru. Średnia grubość nanowarstwy w tym układzie, obliczona na podstawie ponad 150 pomiarów, wynosiła $4,0 \pm 1,7$ nm. Na podstawie danych eksperymentalnych oraz modelu Mursheda i in. (Murshed i in., 2008a) (Równanie 11)

wyznaczone zostało również przewodnictwo cieplne nanowarstwy, które wyniosło od 2,7 do 45,6 razy więcej niż przewodnictwo cieczy bazowej zależnie od stosunku długości do średnicy CNTs oraz powierzchni właściwej CNTs (Józwiak i in., 2020b). Dla nanowarstwy [EMIM][SCN] zaadsorbowanej na powierzchni in-house 16h MWCNTs przewodnictwo nanowarstwy było ok. 40 razy większe niż przewodnictwo cieczy jonowej. Podczas analizy mikrografii cryo-TEM wykonanych dla układów na bazie [BMPyr][NTf₂] zawierających in-house 16h MWCNTs i Nanocyl™ NC7000 MWCNTs potwierdzony został brak istotnego wpływu rodzaju nanorurek węglowych na grubość nanowarstwy. W tych nanofluidach jonowych wynosiła ona 25 ± 11 nm dla układu z in-house 16h MWCNTs oraz 27 ± 12 nm dla układu zawierającego Nanocyl™ NC7000 MWCNTs (Dzida i in., 2022). Kształt zaobserwowanej nanowarstwy był różnorodny, od kulistego do multicentrycznego. W układach na bazie [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN)₂] i [EMIm][C(CN)₃] grubość nanowarstwy wynosi odpowiednio 8,4 nm, 10,1 nm oraz 6,1 nm (Józwiak i in., 2023). Mniejsza grubość nanowarstwy na powierzchni cieczy jonowej w nanofluidach jonowych na bazie cieczy jonowych z anionami zawierającymi grupę -CN w stosunku do układów na bazie cieczy jonowych na bazie [PMPyr][NTf₂] (25 ± 11 (Scheller i in., 2023)) i [BMPyr][NTf₂], może wynikać z różnicy w lekkości cieczy bazowych. Obecność nanowarstwy cieczy jonowej na powierzchni nanorurek węglowych, może być też korzystne dla subzippingu, ponieważ elastyczna warstwa pokrywająca nanomateriał służy tworzeniu się połączeń pomiędzy CNTs.

12.4. Czynniki wpływające na stabilność nanofluidów jonowych

Uzyskanie stabilnych nanofluidów jonowych jest jednym z celów niniejszej pracy doktorskiej. Za układy stabilne sedymentacyjnie uznane zostały takie, w których po pół roku od przygotowania, nie zaobserwowano sedymentacji. Wyższą stabilność wykazały nanofluidy jonowe o wysokiej lepkości wynikającej zarówno z lepkości cieczy bazowej jak i dużego dodatku wielościennych nanorurek węglowych. Najmniejszą stabilność, poniżej jednego miesiąca miały układy na bazie cieczy: [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN)₂] oraz [EMIm][C(CN)₃], gdzie już po jednym miesiącu zaobserwowano sedymentację MWCNTs w nanofluidach jonowych o stężeniu in-house 16h MWCNTs poniżej 0,50% wag., 1,0% wag z [EMIm][N(CN)₂]. Dla nanofluidów jonowych na bazie [EMIm][C(CN)₃] widoczny wyraźnie jest wpływ temperatury na stabilność układów. W temperaturze 295 K obserwowana jest wyraźna sedymentacja, szczególnie w próbce o stężeniu 0,25% wag. MWCNTs, natomiast dla

analogicznej próbki przechowywanej w temperaturze 353 K jest widoczna tylko cienka warstwa cieczy jonowej na powierzchni nanofluidu jonowego. Jednak, przy pozostałych układach, wpływ temperatury nie jest już tak istotny. Nie zaobserwowano wyraźnych różnic, między analogicznymi próbkami przechowywanymi w tej samej temperaturze bez i z dostępem światła. Sedymentacja próbek utrudniła ponowny pomiar gęstości części układów. W ich przypadku pobierana do badania była górna warstwa próbki, na którą składała się niemal wyłącznie ciecz jonowa. Dla wyraźnie rozwarstwionych próbek takich jak układy na bazie cieczy jonowych z grupą cyjankową o niskim stężeniu (poniżej 1,0% wag.) MWCNTs uzyskany wynik ponownego pomiaru gęstości był bardziej zbliżony do wartości cieczy bazowej niż dyspersji. Dane pozyskane poprzez ponowny pomiar gęstości nanofluidów jonowych po 6 miesiącach, są zgodne z obserwacją wizualną. Wysoką stabilnością (zmiana procentowa gęstości poniżej 0,10%, z wyjątkiem [BMIm][NTf₂] + 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs, oraz układów na bazie [PMPyr][NTf₂]) charakteryzują się układy o cieczy bazowej z anionem [NTf₂]⁻. Zauważalna jest korelacja, że nanofluidy o wysokiej stabilności charakteryzują się również wysokim przewodnictwem cieplnym. Wnioskować zatem można, na podstawie zaproponowanego mechanizmu przenoszenia ciepła oraz badaniach strukturalnych, że rozbudowana sieć połączeń pomiędzy klasterami MWCNTs w nanofluidzie jonowym powoduje ich długoterminową stabilność.

Stabilność termiczna nanofluidów jonowych zależy niemalże w całości od stabilności termicznej cieczy jonowych. Uzyskane w tej pracy dane, nie wskazują na istotną zmianę w stabilności termicznej nanofluidów jonowych zawierających 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs w stosunku do cieczy bazowej. Wśród badanych układów największą zmianę stabilności termicznej zaobserwowano dla układu na bazie [BMPyr][NTf₂], gdzie osiągnięto wzrost stabilności termicznej wynoszący: 2,3% dla T_{onset} (wzrost początkowej temperatury rozkładu). I 3,2% dla T_{pik} (wzrost temperatury gwałtownego rozpadu). Zmiana ta jest niewielka i nie wnosi znaczącej poprawy stabilności termicznej układu. Najwyższą stabilnością termiczną, w tej pracy, charakteryzuje się nanofluid jonowy na bazie [BMPyr][NTf₂], $T_{\text{pik}} = 753$ K, najniższą natomiast nanofluid jonowy na bazie [EMIm][SCN], $T_{\text{pik}} = 569$ K. Nanofluidy jonowe o anionie [NTf₂]⁻ wykazywały znacząco wyższą trwałość termiczną, od cieczy jonowych o anionie zawierającym grupę cyjankową (**Józwiak i in., 2023; Scheller i in., 2023**). Ciecze jonowe [EMIm][N(CN)₂] oraz [EMIm][C(CN)₃] nie ulegają całkowitemu rozkładowi do produktów gazowych w zakresie temperatury, w którym przeprowadzona została analiza

termograwimetryczna, lecz obecna jest pozostałość, odpowiednio, do 20% oraz 40% masy niegazowych produktów rozkładu.

12.5. Potencjalne zastosowanie nanofluidów jonowych

Nanofluidy jonowe, tak jak ciecze jonowe na których bazie są stworzone, wykazują wysoki stopień projektowalności, tzn. odpowiednio dobierając ich składniki można uzyskać układy o różnorodnych właściwościach. Podczas rozważania na temat zastosowania nowych układów istotne jest wiele czynników takich jak właściwości: fizykochemiczne, takie jak gęstość i izobaryczna pojemność cieplna, termiczne, reologiczne substancji, a także jej bezpieczeństwo dla użytkownika, a zatem cytotoksyczność. Istotna jest również stabilność dyspersji.

W celu sprawdzenia bezpieczeństwa badanych układów w kontakcie z ludzką skórą przeprowadzone zostały badania cytotoksyczności wybranych nanofluidów jonowych ((Musiał i in.) publikacja w przygotowaniu). Testy cytotoksyczności zostały przeprowadzone na zdrowych komórkach fibroblastów ludzkich. Cytotoksyczność nanofluidów jonowych określona została jako IC_{50} , czyli stężenia, w którym umiera 50% wystawionych na działanie czynnika komórek. W każdym z przypadków nanofluidy jonowe wykazały wyższą toksyczność w porównaniu do cieczy bazowej. Nanofluidem jonowym o najwyższej cytotoksyczności, wśród badanych, był [EMIm][C(CN)₃] + 3,0% wag. in-house 16h MWCNTs. Cytotoksyczność nanofluidów jonowych rosła wraz z dodatkiem MWCNTs, dla [BMPyr][NTf₂] dodatek MWCNTs zwiększył cytotoksyczność aż 4,5-krotnie. Wyjątkiem były układy na bazie [EMIm][C(CN)₂], gdzie do stężenia 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs toksyczność nanofluidu jonowego, była niższa od toksyczności cieczy bazowej. Dla stężenia MWCNTs wynoszącego 1,0% wag. najwyższą cytotoksyczność wykazał nanofluid jonowy na bazie [BMPyr][NTf₂], pomimo iż ciecz bazowa miała najniższą cytotoksyczność wśród badanych jonowych ((Musiał i in.) publikacja w przygotowaniu).

12.5.1. Nanofluidy jonowe jako płynne nośniki ciepła w systemach solarnych.

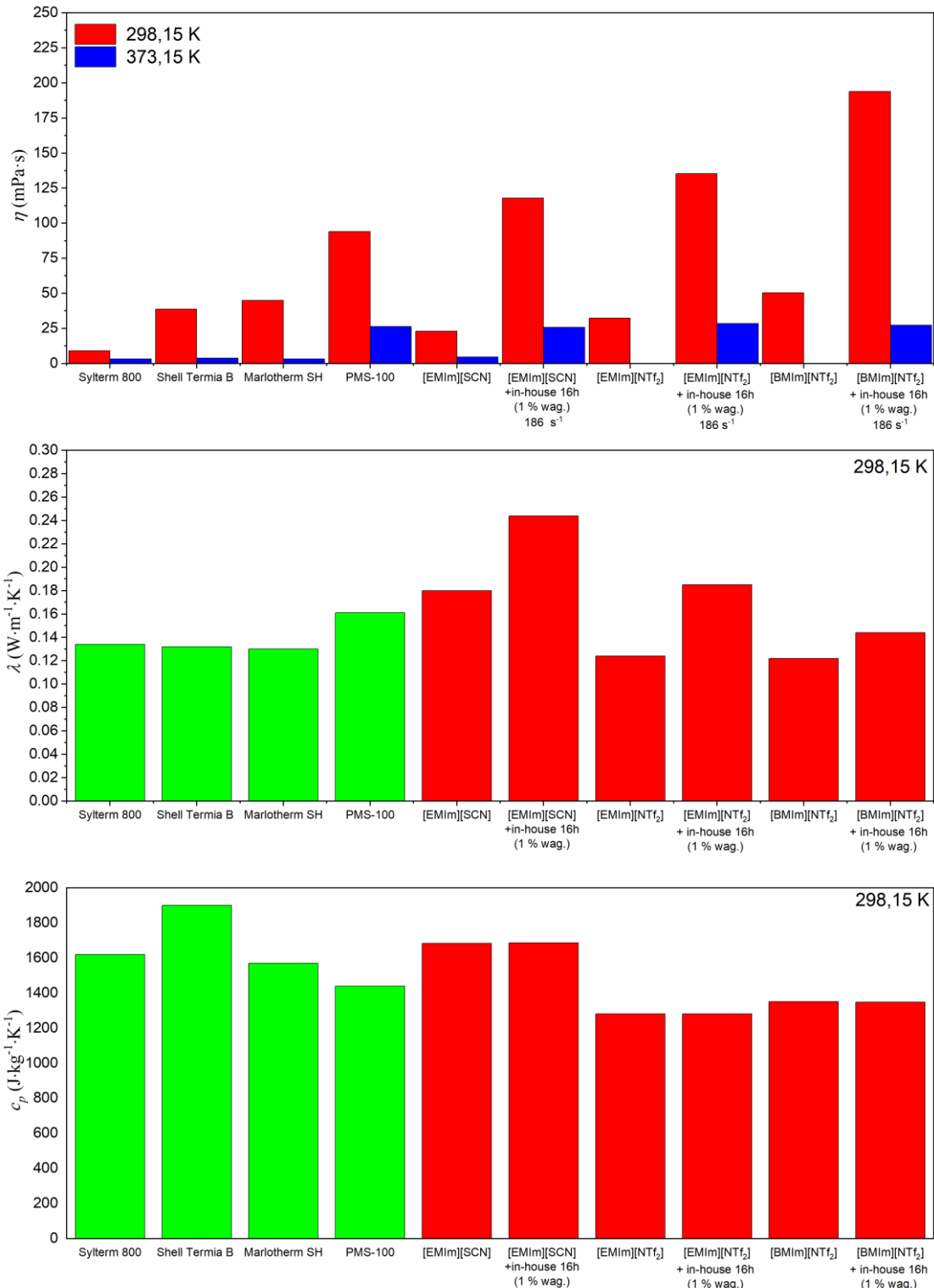
Ze względu na ich wysokie przewodnictwo cieplne nanofluidy jonowe, można rozważyć jako potencjalne płynne nośniki ciepła. Tradycyjne systemy solarne, takie jak płaskie kolektory słoneczne, które do absorpcji energii słonecznej wykorzystują czarną powierzchnię absorberów, są używane do ogrzewania zarówno przestrzeni komercyjnych jak i domowych. Istotnym czynnikiem określającym wydajność tych systemów, jest jednak nie tylko pobranie energii słonecznej ale również jej transport (Zhang i in., 2014). Obecnie powszechnie używane są trzy główne grupy kolektorów solarnych: płaskie, próżniowe i koncentracyjne (typu parabolicznego i cylindrycznego)(Verma i in., 2020). Najczęściej stosowane płynne nośniki ciepła w tych układach, to woda, mieszaniny wody i glikoli, oleje, a także nanofluidy, na bazie wymienionych płynnych nośników ciepła, zawierające tlenki metali np. Al_2O_3 , CuO lub MWCNTs o różnej geometrii (Verma i in., 2020). Jednym z problemów powyższych systemów jest utrata energii podczas przekazywania jej pomiędzy absorberem, a płynnym nośnikiem ciepła. Rozwiązaniem tego problemu, może być stosowanie czarnych lub ciemnych płynnych nośników ciepła. Takie rozwiązanie pojawia się w kolektorach słonecznych z bezpośrednią absorpcją. Szczególne zastosowanie w tych układach mają nanofluidy, ponieważ dodatek nanocząstek pozwala na zwiększenie absorpcji światła przez płyn (Goel i in., 2020). Najczęściej używane nanocząstki to $TiNO_x$, czarny chrom oraz MWCNTs.

Obecnie, zgodnie z wiedzą autorki, na skalę przemysłową, nanofluidy stosowane w wyżej wymienionych systemach są oparte głównie na cieczach molekularnych. Ciecz bazowa ma olbrzymie znaczenie dla właściwości nanofluidu. Ciecze jonowe charakteryzują się niską prężnością par, wysoką stabilnością termiczną, są niepalne, mają dobre przewodnictwo cieplne i izobaryczną pojemność cieplną, szeroki zakres płynięcia. Sprawia to, że są dobrymi kandydatami na płynne nośniki ciepła, a dodanie do nich wielościennych nanorurek węglowych, dodatkowo może poprawiać część z tych korzystnych właściwości. W przypadku nanofluidów jonowych omawianych w niniejszej pracy doktorskiej, szczególnemu zwiększeniu ulega przewodnictwo cieplne, nawet o 585% przy dodatku 5,0% wag. in-house 16h MWCNTs do $[EMIm][NTf_2]$ w temperaturze 295,15 K. Nanofluidy jonowe sporządzone w niniejszej pracy, charakteryzują się również wysoką stabilnością termiczną w zakresie między 569 – 753 K, długoterminową stabilnością sedymentacyjną, dobrą izobaryczną pojemnością cieplną rzędu

1300 – 1800 J·kg⁻¹·K⁻¹, niską prężnością par, szerokim zakresem płynięcia, szczególnie w wysokich temperaturach. Czynnikiem najbardziej limitującym wykorzystanie nanofluidów jonowych jako płynne nośniki ciepła jest ich lepkość oraz wysoki koszt produkcji. Nanofluidy jonowe o wysokim stężeniu MWCNTs ulegają żelowaniu, jednakże ich lepkość gwałtownie spada pod wpływem siły ścinającej oraz wysokiej temperatury (Rysunki 28-36). Biorąc pod uwagę ciągły ruch oraz w systemach solarnych wysoką temperaturę pracy, płynu roboczego problem wysokiej lepkości, oraz żelowania się nanofluidów jonowych minimalizowany. Nanofluidy jonowe wykazują długoterminową, powyżej 6 miesięcy nawet do 5 lat ([BMPyr][NTf₂] + 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs), stabilność sedymentacyjną, również podczas wystawienia na działanie światła słonecznego oraz temperatury. Również niska prężność par nanofluidów jonowych sprawia, że straty płynu roboczego podczas niewielkich nieszczelności układu byłyby niewielkie. Dzięki temu, mogą być z powodzeniem używane jako medium krążące w układzie zamkniętym, bez konieczności jego częstej wymiany. Dzięki temu choć koszt instalacji początkowo jest wysoki, to jego eksploatacja nie jest kosztowna.

Wybrane, wśród uzyskanych w niniejszej pracy, nanofluidy jonowe, porównane zostały ze spotykanymi w przemyśle płynnymi nośnikami ciepła. Do porównania wybrano nanofluidy jonowe na bazie [EMIm][SCN], [EMIm][NTf₂] i [BMIm][NTf₂] o dodatku in-house 16h MWCNTs 1,0% wag. Wybór ten podyktowany jest przez zakres pomiarowy zebranych danych. Na Rysunku 45 zostało zobrazowane porównanie lepkości, przewodnictwa cieplnego oraz właściwej izobarycznej pojemności cieplnej z kilkoma komercyjnie stosowanymi płynnymi nośnikami ciepła: Syltherm 800 (polimer dimetylosiloksanu), Shell Termia B (olej mineralny), Marlotherm SH (mieszanina węglowodorów aromatycznych), PMS-100 (polidimetylosiloksan) Mimo iż nanofluidy jonowe mają większą lepkość od stosowanych płynnych nośników ciepła w temperaturze 298,15 K, to po podniesieniu temperatury do 373,15 K różnica w lepkości jest już znacząco mniejsza. W wysokiej temperaturze wszystkie porównywane nanofluidy jonowe mają zbliżoną lepkość do PMS-100. Wybrane nanofluidy jonowe mają wyższe przewodnictwo cieplne od wybranych płynów przenoszących ciepło, z wyjątkiem [BMIm][NTF₂] + 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs w porównaniu do PMS-100. Pod względem właściwej izobarycznej pojemności cieplnej układy na bazie cieczy jonowych [EMIm][NTf₂] oraz [BMIm][NTf₂] wykazały niższe wartości niż komercyjne płynne nośniki ciepła, jednakże układ [EMIm][SCN] + 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs miał izobaryczną pojemność cieplną wyższą od wszystkich płynów przedstawionych w niniejszym porównaniu. Na podstawie powyższego porównania właściwości nanofluidów jonowych z komercyjnymi

płynnymi nośnikami ciepła, można wnioskować, że nanofluidy jonowe są dobrymi kandydatami do zastosowania jak płynne nośniki ciepła.



Rysunek 48 Porównanie lepkości, przewodnictwa cieplnego i właściwej izobarycznej pojemności cieplnej wybranych płynnych nośników ciepła (Chernikova i in., 2015) oraz cieczy jonowych i nanofluidów jonowych. Dane dla [EMIm][NTf₂] oraz nanofluidu [EMIm][NTf₂] + 1% wag. in-house 16h MWCNTs zaczerpnięto z (Cwynar i in., 2023; Józwiak i in., 2020b, 2023)

13. Podsumowanie

Nanofluidy jonowe są dyspersjami składającymi się z cieczy jonowej oraz zawieszzonego w niej nanomateriału. Układy te są stosunkowo nową i bardzo szeroką klasą substancji chemicznych, ze względu na wysoką liczbę kombinacji kationów i anionów cieczy bazowej oraz różnorodność materiałów węglowych. Z tego powodu niemożliwe jest omówienie w jednej pracy wszystkich istniejących nanofluidów jonowych, a naukowcy najczęściej skupiają się w pracy na pojedynczych układach oraz wybranych właściwościach. Nanofluidy jonowe są fascynującym obiektem badań oraz do tej pory nie zostały szczegółowo opisane pod względem właściwości i niewiele było wiadomo na temat ich struktury wewnętrznej oraz oddziaływań zachodzących pomiędzy ich składnikami.

Opracowana została, nowa, powtarzalna metoda otrzymywania długoterminowo stabilnych sedymentacyjnie nanofluidów jonowych, o stabilności sedymentacyjnej nawet do 5 lat dla układów na bazie cieczy jonowej [BMPyr][NTf₂] o stężeniu in-house 16h MWCNTs równym 0,75%wag. Nanofluidy jonowe o wyższej lepkości charakteryzują się lepszą stabilnością termiczną, zatem zwiększenie lepkości cieczy bazowej czy dodatku nanomateriału węglowego jest korzystne pod względem stabilności sedymentacyjnej. Pod względem stabilności termicznej nanofluidów jonowych dodatek 1,0%wag. MWCNTs nie powodował istotnej zmiany tego parametru. Stabilność termiczna nanofluidu jonowego zależy zatem głównie od zastosowanej cieczy jonowej.

W niniejszej rozprawie przedstawione i omówione zostały wyniki badań fizykochemicznych, oraz strukturalnych dla nanofluidów jonowych o zakresie stężeń od 0,25%wag. do 5,0%wag. wielościennych nanorurek węglowych na bazie dziewięciu cieczy jonowych. Zbadane zostały takie wielkości, jak gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne, izobaryczna pojemność cieplna i cytotoksyczność, a także stabilność sedymentacyjna i termiczna. Zostały również wykonane mikrografie optyczne oraz cryo-TEM. Określony został wpływ kationu i anionu cieczy jonowej na właściwości fizykochemiczne oraz termiczne nanofluidów jonowych, a także wpływ dodatku długich wielościennych nanorurek węglowych na powyższe właściwości. Opisana została również struktura wewnętrzna nanofluidów jonowych.

Nanofluidy jonowe uzyskane w niniejszej pracy, w badanym zakresie temperatury oraz szybkości ścinania, wykazały charakter płynów nienewtonowskich rozrzedzanych ścinaniem

w przeciwieństwie do cieczy jonowych, które w tych samych warunkach są cieczami newtonowskimi. Lepkość nanofluidów rośnie wraz z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych w sposób nieliniowy. Po osiągnięciu granicznego, stężenia, dla większości badanych nanofluidów jonowych 2% wag. in-house 16h MWCNTs następuje gwałtowny wzrost lepkości oraz tworzenie się tzw. „bucky gel” w temperaturze 298,15 K.

Uzyskano niespotykany do tej pory w literaturze wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych spowodowany dodatkiem in-house 16h MWCNTs. Najwyższy wzrost, który był równy 585%, otrzymano dla układu na bazie [EMIm][NTf₂] dla stężenia MWCNTs równego 5,0% wag. w temperaturze 298,15 K. Pozostałe nanofluidy jonowe o tym samym stężeniu i temperaturze osiągnęły wzrost przewodnictwa cieplnego wynoszący 540 – 560% dla cieczy o kationie pyrrolidynowym, 106 – 196% dla układów o cieczy bazowej o kationie imidazoliowym i anionie z grupą cyjankową oraz 410 – 442% dla układów o cieczach bazowych z kationem imidazoliowym i anionem [NTf₂]⁻. Zależność przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych jest zależna od rodzaju cieczy bazowej. Najbardziej zbliżona do liniowej jest ta zależność dla układów na bazie [EMIm][SCN] oraz [EMIm][N(CN)₂], dla pozostałych nanofluidów jonowych powyżej 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs następuje gwałtowny wzrost przewodnictwa cieplnego, który powyżej 4,0% wag. dla układów o długim łańcuchu alkilowym w kationie zmierza do plateau. Zbadana została również izobaryczna pojemność cieplna nanofluidów jonowych, jednakże nie uzyskano istotnej zmiany tej wielkości przy dodatku 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs, poza jednym wyjątkiem, gdzie spadek izobarycznej pojemności cieplnej jest nieznaczny (2%, dla [EMIm][N(CN)₂]+ 1,0 % wag. in-house 16h MWCNTs w temperaturze 298,15 K).

Po raz pierwszy zaobserwowana została struktura wewnętrzna nanofluidów jonowych oraz nanowarstwa cieczy jonowej zaadsorbowana na powierzchni nanorurki węglowej (Dzida i in., 2022; Józwiak i in., 2020b, 2023; Scheller i in., 2023). Na mikrografiach optycznych widoczne są agregaty MWCNTs, oraz dla długich nanorurek węglowych in-house 16h MWCNTs złożona sieć mostków węglowych pomiędzy nimi. Po raz pierwszy zaobserwowane, nazwane i opisane zostało zjawisko subzippingu, czyli współwystępowania zippingu – „sklejania się” nanorurek węglowych ze sobą poprzez nanowarstwę cieczy jonowej zaadsorbowanej na ich powierzchni, oraz unzippingu – pęknięcia nanorurek węglowych osiowo na skutek działania ultradźwięków podczas przygotowania nanofluidów jonowych (**Dzida i in., 2022**). Nanorurki węglowe ulegają również łamaniu w osi poprzecznej. W wyniku 30 min sonikacji długość wielościennych nanorurek węglowych in-house 16h MWCNTs spada, z

nominalnej wartości równej 770 μm , do średnio kilkunastu mikrometrów. Jest to wartość wciąż większa niż nominalna długość MWCNTs spotykanych w literaturze, która rzadko osiąga 10 μm . W nanofluidach jonowych o krótkich wielościennych nanorurkach węglowych zjawisko subzippingu występuje tylko lokalnie, w postaci wyłącznie pojedynczych nanorurek, które nie tworzą złożonej sieci dalekiego zasięgu. Dzięki tym obserwacjom wyjaśniony został mechanizm przenoszenia ciepła w nanofluidach jonowych, oraz wyjątkowy wzrost przewodnictwa cieplnego przedstawionych w niniejszej rozprawie układów. Sieć wytworzona poprzez zjawisko zippingu jest preferencyjną drogą przenoszenia ciepła w nanofluidach jonowych. Dodatkowo zaobserwowana została nanowarstwa cieczy jonowej zaadsorbowanej na powierzchni nanorurek węglowych oraz oszacowana jej grubość. Dla układów o stężeniu 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs na bazie pyrrolidyniowych cieczy jonowych o anionie $[\text{NTf}_2]^-$, $25 \pm 11 \text{ nm}$ (Scheller i in., 2023). Natomiast dla układów o tym samym stężeniu na bazie imidazoliowych cieczy jonowych z anionami zawierającymi grupę $-\text{CN}$ grubość nanowarstwy zawiera się w przedziale od 6,1 nm do 10,1 nm

Potencjalnym zastosowaniem nanofluidów jonowych są płyny do przenoszenia ciepła. Pod kątem rozważań o aplikacyjności zbadana została cytotoksyczność dla nanofluidów jonowych na bazie czterech cieczy jonowych. Dodatek in-house 16h MWCNTs zwiększa toksyczność układu względem cieczy jonowej. Układ na bazie hydrofobowej cieczy jonowej wykazał wyższą toksyczność niż układy na bazie hydrofilowych cieczy jonowych. Wszystkie układy wykazały umiarkowaną toksyczność. Na podstawie uzyskanych danych przewodnictwa cieplnego, izobarycznej pojemności cieplnej oraz lepkości, a także porównania z komercyjnie stosowanymi płynami do przenoszenia ciepła, stwierdzono, że nanofluidy jonowe są dobrymi kandydatami do zastosowania jako płynne nośniki ciepła. Głównym czynnikiem limitującym zastosowanie opisywanych w niniejszej rozprawie układów są czynniki ekonomiczne. Zarówno ciecze jonowe jak i wielościenne nanorurki węglowe należą do kosztownych surowców. Wdrożenie nanofluidów jonowych jako płynów do przenoszenia ciepła na skalę przemysłową wymagałoby dużych nakładów finansowych, przy uzyskaniu porównywalnego efektu, jak przy obecnie stosowanych rozwiązaniach.

DODATEK A

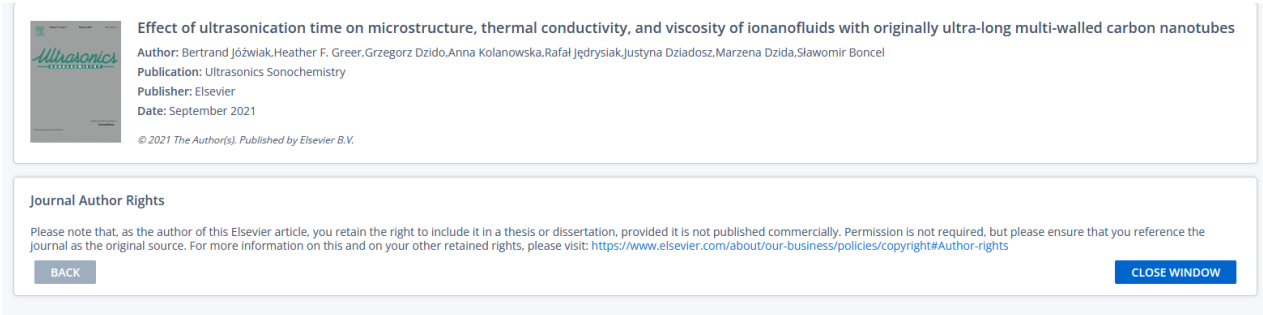
W Dodatku A znajdują się:

- Wyniki doświadczalne: termograwimetrycznej, gęstości w funkcji temperatury, lepkości w funkcji temperatury i szybkości ścinania, przewodnictwa cieplnego w temperaturze 298,15 K, izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury oraz cytotoksyczności cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych.
- Współczynniki równań opisujących zależność od temperatury: gęstości cieczy jonowych i nanofluidów jonowych, lepkości cieczy jonowych, izobarycznej pojemności cieplnej cieczy jonowych i nanofluidów jonowych.
- Porównanie z literaturą gęstości, lepkości, przewodnictwa cieplnego oraz izobarycznej pojemności cieplnej cieczy jonowych.

DODATEK B

W Dodatku B znajduje przegląd literatury dotyczący gęstości, lepkości, przewodnictwa cieplnego oraz izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych zawierających nanomateriały węglowe.

Pozwolenie na skopiowane obrazów z publikacji:



The screenshot shows the metadata for an article in the journal *Ultrasonics Sonochemistry*. The title is "Effect of ultrasonication time on microstructure, thermal conductivity, and viscosity of ionanofluids with originally ultra-long multi-walled carbon nanotubes". The authors listed are Bertrand Józwiak, Heather F. Greer, Grzegorz Dzido, Anna Kolanowska, Rafał Jedrysiak, Justyna Dziadosz, Marzena Dzida, and Sławomir Boncel. The publisher is Elsevier, and the publication date is September 2021. Below the metadata, there is a section titled "Journal Author Rights" with a disclaimer and a link to Elsevier's policies. At the bottom of the screenshot, there are two buttons: "BACK" and "CLOSE WINDOW".

Pozostałe zawarte w niniejszej dysertacji grafiki zaczerpnięte z literatury: (Józwiak i in., 2020b), (Silva i in., 2020), (Paredes i in., 2021), (**Dzida i in., 2022**), (**Józwiak i in., 2021b**) nie wymagają dodatkowego pozwolenia (ang. permission) na wykorzystanie w sposób niekomercyjny, ponieważ opublikowane zostały na licencji Creative Commons CC-BY.

14. Podziękowania

- Mrg. Krzysztofowi Cwynarowi za pomiary izobarycznej pojemności cieplnej.
- Dr Heather Greer za wykonanie i opis mikrografii metodą cryo-TEM.
- Dr. inż. Bertrandowi Józwiakowi za wykonanie i opis mikrografii przy użyciu mikroskopu optycznego oraz pomoc w wykonaniu pomiarów przewodnictwa cieplnego
- Dr. inż. Grzegorzowi Dzido, prof. PŚI, za przygotowanie oraz udostępnienie przyrządu KD2 Pro™ Thermal Properties Analyzer do pomiarów przewodnictwa cieplnego.
- Dr. Sławomirowi Maślance za wykonanie pomiarów TGA.
- Dr Annie Kolanowskiej za syntezę in-house 16h MWCNTs.
- Dr hab. Annie Mrożek-Wilczkiewicz, prof. UŚ, dr. Michałowi Kuczakowi i prof. dr. hab. Robertowi Musiołowi za wykonanie badań cytotoksyczności
- Mgr. Łukaszowi Schellerowi za wykonanie pomiarów gęstości nanofluidów jonowych na bazie [BMPyr][NTf₂] oraz [PMPyr][NTf₂], po upływie 8 miesięcy od przygotowania.

Dodatek A

Wykaz otrzymanych wyników badań oraz porównanie z literaturą wyników pomiarów dla czystych cieczy jonowych

Spis Tablic w Dodatku A:

Tablica A1. Porównanie z literaturą współczynnika załamania światła n_D cieczy jonowych w temperaturze 298,15 K.....	116
Tablica A2. Porównanie z literaturą gęstości cieczy jonowych w temperaturze 298,15 K...117	117
Tablica A3. Stabilność nanofluidów jonowych - kontrolny pomiar gęstości w temperaturze 298,15 K, po 4 latach od przygotowania [BMPyr][NTf ₂] 10 miesiącach od przygotowania [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN) ₂] i [EMIm][C(CN) ₃], po 8 miesiącach od przygotowania [PMPyr][NTf ₂], [EMIm][NTf ₂], [BMIm][NTf ₂], [HMIm][NTf ₂] oraz [OMIm][NTf ₂]. Dane dla [PMPyr][NTf ₂] i [BMPyr][NTf ₂] opublikowane w (Scheller i in., 2023).....	120
Tablica A4. Temperatura początku rozkładu (T_{onset}) oraz najszybszego rozkładu (T_{pik}) cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych na ich bazie zawierających 1,0% wag. badanych nanorurek (1% INF)	122
Tablica A5. Prezentacja wyników gęstości cieczy bazowych oraz dyspersji.....	123
Tablica A6. Zestawienie wyznaczonych parametrów dla Równania 11 (w tekście dysertacji).	129
Tablica A7. Prezentacja doświadczalnych wartości lepkości. Dane dla [PMPyr][NTf ₂] oraz [BMPyr][NTf ₂] opublikowane w (Scheller i in., 2023).....	133
Tablica A8. Zestawienie literaturowych i zmierzonych w tej pracy lepkości dynamicznych cieczy bazowych ($T = 298,15$ K)	133
Tablica A9. Zestawienie wyznaczonych parametrów dla Równania 12 (w teksie dysertacji).	135
Tablica A10. Lepkość dynamiczna nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowej [PMPyr][NTf ₂] z in-house 16h MWCNTs w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 – 186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Scheller i in., 2023).....	136
Tablica A11. Lepkość dynamiczna nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowej [BMPyr][NTf ₂] z in-house 16h MWCNTs w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 – 186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Scheller i in., 2023).....	139
Tablica A12. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [EMIm][SCN] z in-house 16h MWCNTs w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 – 186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Jóźwiak i in., 2023).....	142
Tablica A13. Lepkość dynamiczna nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowej [EMIm][N(CN) ₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 – 186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Jóźwiak i in., 2023).....	147
Tablica A14. Lepkość dynamiczna nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowej [EMIm][C(CN) ₃] z in-house 16h MWCNTs w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 –	

186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Józwiak i in., 2023).	151
Tablica A15. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [EMIm][NTf ₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 – 186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K.....	156
Tablica A16. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [BMIm][NTf ₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 – 186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K.....	160
Tablica A17. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [HMIm][NTf ₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 – 186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K.....	164
Tablica A18. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [OMIm][NTf ₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s ⁻¹ , 18,6 – 186 s ⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K.....	169
Tablica A19. Prezentacja wyników przewodnictwa cieplnego cieczy bazowych oraz dyspersji.	173
Tablica A20. Porównanie danych eksperymentalnych z danymi literaturowymi przewodnictwa cieplnego cieczy jonowych w temperaturze 298,15 K.	177
Tablica A21. Prezentacja wyników właściwej izobarycznej pojemności cieplnej cieczy bazowych oraz dyspersji.....	180
Tablica A22. Porównanie z literaturą izobarycznej pojemności cieplnej cieczy jonowych w temperaturze 298,15 K. Dane doświadczalne opublikowane w (Cwynar i in., 2023)	182
Tablica A23. Cytowanie wyników dopasowania dla Równania 18 skopiowane z (Cwynar i in., 2023).....	184
Tablica A24. Obliczona dla cieczy bazowych molowa izobaryczna pojemność cieplna.....	187
Tablica A25. Zestawienie cytotoxycznosci wybranych układów Dane zostaną opublikowane w (Musiał i in., publikacja w przygotowaniu).	187

Wykaz symboli użytych w Dodatku A

n_D – współczynnik załamania światła

T – temperatura

ρ – gęstość

ρ_{INF} – gęstość nanofluidu jonowego

ρ_{IL} – gęstość cieczy jonowej

ρ_0 – gęstość nanofluidu jonowego bezpośrednio po przygotowaniu

ρ_t – gęstość nanofluidu po 8 lub 10 miesiącach lub 4 latach od przygotowania

η – lepkość dynamiczna

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania

λ – przewodnictwo cieplne

λ_{IL} – przewodnictwo cieplne cieczy jonowej

λ_{INF} – przewodnictwo cieplne nanofluidu jonowego

c_p – właściwa izobaryczna pojemność cieplna

C_p – molowa izobaryczna pojemność cieplna

$\eta_{0,\infty}$ – współczynnik przedwykładniczy

E_a – energia aktywacji przepływu lepkiego (oznacza barierę energetyczną jaką musi pokonać cząsteczka podczas ruchu względem sąsiednich cząsteczek)

MWCNTs – wielościennie nanorurki węglowe

IL – ciecz jonowa

INF – nanofluid jonowy

IC₅₀ – stężenie, które powoduje śmierć badanej populacji komórek w 50%

$$RD = \left(\frac{x_{\text{eksp}}}{x_{\text{lit}}} - 1 \right) \cdot 100\%$$

x_{eksp} – wartość uzyskana w tej pracy

x_{lit} – wartość literaturowa

$$\text{Względna zmiana gęstości nanofluidów jonowych} - \Delta\rho = \left(\frac{\rho_{INF}}{\rho_{IL}} - 1 \right) \cdot 100\%$$

Względna zmiana przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych –

$$\Delta\lambda = \left(\frac{\lambda_{INF}}{\lambda_{IL}} - 1 \right) \cdot 100\%$$

Względna zmiana izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych

$$\Delta c_p = \left(\frac{c_{p,INF}}{c_{p,IL}} - 1 \right) \cdot 100\%$$

Tablica A6. Porównanie z literaturą współczynnika załamania światła n_D cieczy jonowych w temperaturze 298,15 K.

Akronim	n_D (-) badania własne	n_D (-) literatura	RD (%)
[PMPyr][NTf ₂]	1,4208 (Scheller i in., 2023)	1,4205 (Musiał i in., 2017)	0,03
		1,4206 (Seki i in., 2019)	0,02
		1,42064 (González & González, 2014)	0,02
[BMPyr][NTf ₂]	1,4232 (Scheller i in., 2023)	1,4230 (Musiał i in., 2017)	0,01
		1,42319 (Rodrigues i in., 2016)	-0,01
		1,4432 (Yebra i in., 2020)	-1,41
[EMIm][SCN]	1,5470 (Józwiak i in., 2020b)	1,55064 (Neves i in., 2013)	-0,23
		1,55049 (Seki i in., 2012)	-0,23
		1,5377 (Anantharaj & Banerjee, 2011)	0,60
[EMIm][N(CN) ₂]	1,5140	1,51121 (Neves i in., 2013)	0,18
		1,51278 (Seki i in., 2012)	0,08
		1,5134 (Soriano i in., 2010)	0,03
[EMIm][C(CN) ₃]	1,5100	1,51236 (Neves i in., 2013)	-0,15
		1,51286 (Gouveia i in., 2016)	-0,18

		1,42309	-0,01
		(Seki i in., 2012)	
[EMIm][NTf ₂]	1,4232	1,42307	0,005
		(Seoane i in., 2012)	
		1,42251	0,03
		(Tariq i in., 2009)	
		1,4286	-0,11
		(Rodrigues i in., 2016)	
[BMIm][NTf ₂]	1,4272	1,42653	0,04
		(Tariq i in., 2009)	
		1,4265	0,04
		(Arosa i in., 2018)	
		1,43016	-0,004
		(Seoane i in., 2012)	
[HMIm][NTf ₂]	1,4302	1,42954	0,04
		(Tariq i in., 2009)	
		1,4293	0,06
		(Arosa i in., 2018)	
		1,43256	0,03
		(Tariq i in., 2009)	
[OMIm][NTf ₂]	1,4330	1,43298	0,00
		(Andreatta i in., 2010)	1
		1,4327	0,02
		(Alonso i in., 2010)	

Tablica A7. Porównanie z literaturą gęstości cieczy jonowych w temperaturze 298,15 K.

Akronim	ρ (kg·m ⁻³) badania własne	ρ (kg·m ⁻³) literatura	RD (%)
[PMPyr][NTf ₂]	1427,77 (Scheller i in., 2023)	1427,4 (Seki i in., 2012)	-0,10
		1429,22	-0,10

		(Musiał i in., 2019)	
		1428,07	-0,02
		(Zorębski i in., 2017b)	
		1394,66	-0,07
		(Seoane i in., 2012)	
[BMPyr][NTf ₂]	1393,71	1394,54	-0,06
	(Scheller i in., 2023)	(Musiał i in., 2019)	
		1394,53	-0,06
		(Zorębski i in., 2017b)	
		1117,0	-0,16
		(Neves i in., 2013)	
[EMIm][SCN]	1115,20	1115,5	-0,03
	(Józwiak i in., 2020b)	(Seki i in., 2012)	
		1117	-0,16
		(Freire i in., 2011)	
		1104,0	-0,07
		(Neves i in., 2013)	
[EMIm][N(CN) ₂]	1103,21	1101,2	0,18
	(Józwiak i in., 2023)	(Seki i in., 2012)	
		1104	-0,07
		(Freire i in., 2011)	
		1081,9	-0,05
		(Neves i in., 2013)	
[EMIm][C(CN) ₃]	1081,41	1081	0,04
	(Józwiak i in., 2023)	(Gouveia i in., 2016)	
		1081,2	0,02
		(Zorębski i in., 2018)	
		1518,5	-0,05
		(Seki i in., 2012)	
[EMIm][NTf ₂]	1517,80	1518,5	-0,05
		(Arosa i in., 2018)	
		1518,52	-0,05

		(Zorębski i in., 2013)	
		1436,01	0,07
		(Tariq i in., 2009)	
[BMIm][NTf ₂]	1437,07	1436,6	0,03
		(Arosa i in., 2018)	
		1436,35	0,02
		(Zorębski i in., 2016)	
		1371,01	0,09
		(Tariq i in., 2009)	
[HMIm][NTf ₂]	1372,19	1372,2	-0,001
		(Arosa i in., 2018)	
		1371,90	0,02
		(Zorębski i in., 2016)	
		1318,91	0,06
		(Tariq i in., 2009)	
[OMIm][NTf ₂]	1319,68	1320,319	-0,04
		(Zorębski i in., 2013)	
		1320,54	-0,07
		(Santos i in., 2016)	

Tablica A8. Stabilność nanofluidów jonowych - kontrolny pomiar gęstości w temperaturze 298,15 K, po 4 latach od przygotowania [BMPyr][NTf₂] 10 miesiącach od przygotowania [EMIm][SCN], [EMIm][N(CN)₂] i [EMIm][C(CN)₃], po 8 miesiącach od przygotowania [PMPyr][NTf₂], [EMIm][NTf₂], [BMIm][NTf₂], [HMIm][NTf₂] oraz [OMIm][NTf₂]. Dane dla [PMPyr][NTf₂] i [BMPyr][NTf₂] opublikowane w (**Scheller i in., 2023**).

	in-house 16h MWCNTs											
	0,25% wag.			0,50% wag.			0,75% wag.			1,0% wag.		
	ρ_0 (kg·m ⁻³)	ρ_t (kg·m ⁻³)	$\left(\frac{\rho_t}{\rho_0} - 1\right)$ ·100% (%)	ρ_0 (kg·m ⁻³)	ρ_t (kg·m ⁻³)	$\left(\frac{\rho_t}{\rho_0} - 1\right)$ ·100% (%)	ρ_0 (kg·m ⁻³)	ρ_t (kg·m ⁻³)	$\left(\frac{\rho_t}{\rho_0} - 1\right)$ ·100% (%)	ρ_0 (kg·m ⁻³)	ρ_t (kg·m ⁻³)	$\left(\frac{\rho_t}{\rho_0} - 1\right)$ ·100% (%)
[PMPyr][NTf ₂]*	1429,4	-	-	1430,5	1428,9	0,11	1431,5	1427,5	0,28	1432,7	1431,2	0,11
[BMPyr][NTf ₂]*	1395,2	-	-	1396,1	1395,8	0,02	1397,1	1396,0	0,08	1398,2	1397,8	0,03
[EMIm][SCN]	1117,1	1117,5	-0,03	1117,4	1118,1	-0,06	1119,0	1120,2	-0,11	1119,9	1120,9	-0,09
[EMIm][N(CN) ₂]	1104,8	1103,3	0,14	1106,4	1103,3	0,29	1107,4	1103,4	0,36	1109,2	1105,7	0,32
[EMIm][C(CN) ₃]	1082,7	1081,2	0,13	1084,2	1081,2	0,27	1085,7	1081,3	0,41	1086,9	1081,7	0,49
[EMIm][NTf ₂]	1518,3	1517,9	0,02	1519,2	1517,9	0,09	1520,2	1519,3	0,06	1521,2	1521,3	-0,004
[BMIm][NTf ₂]	1437,8	1436,6	0,09	1439,0	1437,0	0,14	1440,2	1439,5	0,05	1441,4	1441,0	0,03

[HMI _m][NTf ₂]	1373,5	1373,5	0,001	1374,0	1374,6	-0,05	1375,2	1376,1	-0,06	1376,2	1376,8	-0,04
[OMI _m][NTf ₂]	1321,2	1321,1	0,01	1322,0	1322,5	-0,04	1324,0	1323,0	0,08	1325,6	1325,2	0,03

* Pomiary wykonane przez mgr. Łukasza Schellera

Tablica A9. Temperatura początku rozkładu (T_{onset}) oraz najszybszego rozkładu (T_{pik}) cieczy jonowych oraz nanofluidów jonowych na ich bazie zawierających 1,0% wag. badanych nanorurek (1% INF)

	T_{onset}	T_{pik}
	(K)	(K)
[PMPyr][NTf ₂]*	685	717
1% INF*	686	716
[BMPyr][NTf ₂]*	703	730
1% INF*	720	753
[EMIm][SCN]**	529	569
1% INF**	528	567
[EMIm][N(CN) ₂]**	557	580
1% INF**	556	575
[EMIm][C(CN) ₃]**	603	631
1% INF**	602	629
[EMIm][NTf ₂]***	695	739
1% INF***	693	736
[BMIm][NTf ₂]***	687	733
1% INF***	687	736
[HMIm][NTf ₂]***	678	716
1% INF***	685	732
[OMIm][NTf ₂]***	689	719
1% INF***	696	740

*Dane uprzednio opublikowane w (Scheller i in., 2023)

**Dane uprzednio opublikowane w (Jóźwiak i in., 2023)

***Dane uprzednio niepublikowane

Tablica A10. Prezentacja wyników gęstości cieczy bazowych oraz dyspersji.

[PMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Scheller i in., 2023) na licencji CC BY

Table S8. Density ρ of [C₃C₁pyr][NTf₂] and INFs in the temperature range from 278.15 K to 348.15 K prepared from the second batch of IL.

T (K)	ρ (kg·m ⁻³)								
	in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]								
	0 (wt%)	0.25 (wt%)	$\left(\frac{\rho_{\text{INF}}}{\rho_{\text{IL}}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	0.50 (wt%)	$\left(\frac{\rho_{\text{INF}}}{\rho_{\text{IL}}} - 1\right) \cdot 1$ (%)	0.75 (wt%)	$\left(\frac{\rho_{\text{INF}}}{\rho_{\text{IL}}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	1.0 (wt%)	$\left(\frac{\rho_{\text{INF}}}{\rho_{\text{IL}}} - 1\right) \cdot 100$ (%)
293.15	1432.31	1433.94	0.11	1434.97	0.19	1436.09	0.26	1437.01	0.33
298.15	1427.77	1429.44	0.12	1430.47	0.19	1431.54	0.26	1432.72	0.35
298.15		-		1428.9*		1427.5*		1431.2*	
303.15	1423.24	1424.95	0.12	1425.98	0.19	1427.01	0.26	1428.38	0.36
308.15	1418.73	1420.47	0.12	1421.51	0.20	1422.47	0.26	1423.96	0.37
313.15	1414.24	1416.00	0.12	1417.04	0.20	1417.98	0.26	1419.52	0.37
318.15	1409.78	1411.54	0.13	1412.58	0.20	1413.56	0.27	1415.10	0.38
323.15	1405.33	1407.10	0.13	1408.14	0.20	1409.13	0.27	1410.69	0.38
328.15	1400.90	1402.67	0.13	1403.72	0.20	1404.69	0.27	1406.31	0.39
333.15	1396.49	1398.26	0.13	1399.31	0.20	1400.25	0.27	1401.94	0.39
338.15	1392.10	1393.85	0.13	1394.92	0.20	1395.82	0.27	1397.59	0.39
343.15	1387.72	1389.47	0.13	1390.54	0.20	1391.40	0.27	1393.33	0.40

*measured 8 months after preparation

[BMPyr][NTF₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Scheller i in., 2023) na licencji CC BY

Table S10. Density ρ of [C₄C₁pyr][NTF₂] and INFs in the temperature range from 278.15 K to 348.15 K prepared from the second batch of IL.

T (K)	ρ (kg·m ⁻³)								
	in-house 16h MWCNTs + [C ₄ C ₁ pyr][NTF ₂]								
	0 (wt%)	0.25 (wt%)	$\left(\frac{\rho_{INF} - 1}{\rho_{IL}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	0.50 (wt%)	$\left(\frac{\rho_{INF} - 1}{\rho_{IL}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	0.75 (wt%)	$\left(\frac{\rho_{INF} - 1}{\rho_{IL}} - 1\right) \cdot 100$ (%)	1.0 (wt%)	$\left(\frac{\rho_{INF} - 1}{\rho_{IL}} - 1\right) \cdot 100$ (%)
293.15	1398.16	1399.61	0.10	1400.56	0.17	1401.50	0.24	1402.63	0.32
298.15	1393.71	1395.22	0.11	1396.05	0.17	1397.07	0.24	1398.22	0.32
303.15	1389.27	1390.83	0.11	1391.60	0.17	1392.66	0.24	1393.82	0.33
308.15	1384.85	1386.45	0.12	1387.24	0.17	1388.26	0.25	1389.43	0.33
313.15	1380.45	1382.09	0.12	1382.87	0.18	1383.87	0.25	1385.06	0.33
318.15	1376.07	1377.72	0.12	1378.50	0.18	1379.49	0.25	1380.71	0.34
323.15	1371.71	1373.37	0.12	1374.15	0.18	1375.12	0.25	1376.37	0.34
328.15	1367.36	1369.04	0.12	1369.80	0.18	1370.75	0.25	1372.04	0.34
333.15	1363.02	1364.71	0.12	1365.47	0.18	1366.39	0.25	1367.73	0.35
338.15	1358.69	1360.40	0.13	1361.16	0.18	1362.04	0.25	1363.43	0.34
343.15	1354.34	1356.09	0.13	1356.87	0.19	1357.69	0.25	1359.13	0.35

[EMIm][SCN] + in-house 16h MWCTs skopiowane z (Józwiak i in., 2020b) na licencji CC BY, fragment Table S4

Table S4. Thermal conductivity k at 25°C of [EMIM][SCN] and investigated ionanofluids with different concentrations of various carbon nanoparticles.

	k (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)					
	Concentration (wt%)	Series 1	Series 2	Series 3	Mean	$\left(\frac{k_{INF} - 1}{k_{IL}} - 1\right) \cdot 100$
						(%)
[EMIM][SCN]	0	0.177	0.177	0.177	0.177	–
					0.184*	
In-house 7h MWCNTs	0.01	0.180	0.180	0.181	0.180	1.9
	0.1	0.186	0.186	0.186	0.186	5.1
	0.25	0.194	0.194	0.194	0.194	9.6
	0.5	0.211	0.212	0.212	0.212	19.6
	0.75	0.231	0.232	0.231	0.231	30.7
	1	0.253	0.254	0.253	0.253	43.1
In-house 16h MWCNTs	0.01	0.180	0.180	0.180	0.180	1.7
	0.1	0.187	0.186	0.186	0.186	5.3
	0.25	0.193	0.195	0.194	0.194	9.6
	0.5	0.210	0.210	0.210	0.210	18.6
	0.75	0.231	0.232	0.231	0.231	30.7
	1	0.254	0.255	0.255	0.255	43.9

[EMIm][N(CN)₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Józwiak i in., 2023) na licencji CC BY, fragment Table S1

Table S1. Density of INFs containing [Emim]-based ILs with various cyano groups as a function of temperature and concentration of h-CNTs, MWCNTs-COOH, and in-house 16h MWCNTs. ¶

in-house 16h MWCNTs + [Emim][N(CN) ₂]										¶
<i>T</i> _d (°C)	0-wt%	0.25-wt%	0.50-wt%	0.75-wt%	1.0-wt%	2.0-wt%	3.0-wt%	5.0-wt%	10-wt%	¶
5	1116.69	1118.35	1119.93	1120.89	1122.68	1128.20	1132.96	→	→	¶
10	1113.29	1114.94	1116.53	1117.49	1119.29	1124.83	1129.55	→	→	¶
15	1109.90	1111.55	1113.15	1114.11	1115.91	1121.49	1126.16	→	→	¶
20	1106.55	1108.18	1109.78	1110.75	1112.55	1118.13	1122.79	→	→	¶
25	1103.21	1104.84	1106.44	1107.40	1109.22	1114.77	1119.51	→	→	¶
30	1099.90	1101.52	1103.12	1104.08	1105.90	1111.43	1116.25	→	→	¶
35	1096.61	1098.23	1099.82	1100.78	1102.60	1108.11	1112.99	→	→	¶
40	1093.34	1094.95	1096.54	1097.51	1099.32	1104.81	1109.73	→	→	¶
45	1090.09	1091.70	1093.29	1094.25	1096.05	1101.53	1106.48	→	→	¶
50	1086.86	1088.47	1090.05	1091.05	1092.81	1098.27	1103.23	→	→	¶
55	1083.64	1085.25	1086.83	1087.80	1089.59	1095.04	1100.00	→	→	¶
60	1080.46	1082.06	1083.64	1084.60	1086.39	1091.82	1096.78	→	→	¶
65	1077.27	1078.89	1080.45	1081.42	1083.21	1088.63	1093.59	→	→	¶
70	1074.11	1075.73	1077.30	1078.26	1080.04	1085.45	1090.41	→	→	¶
75	1070.97	1072.60	1074.17	1075.12	1076.90	1082.29	1087.25	→	→	¶
80	1067.84	1069.13	1070.61	1071.47	1073.06	1078.56	1084.12	→	→	¶
85	1064.74	1065.92	1067.50	1068.36	1069.94	1075.43	1081.01	→	→	¶
90	1061.65	1062.83	1064.41	1065.28	1066.86	1072.31	1077.43	→	→	¶

[EMIm][C(CN)₃] + in-house 16 h MWCNTs MWCNTs skopiowane z (Jóźwiak i in., 2023) na licencji CC BY, fragment Table S1

Table S1. Density of INFs containing [Emim]-based ILs with various cyano groups as a function of temperature and concentration of h-CNTs, MWCNTs-COOH, and in-house 16h-MWCNTs. ¶

in-house 16h-MWCNTs + [Emim][C(CN) ₃]										¶
<i>T</i> _m (°C)	0-wt%	0.25-wt%	0.50-wt%	0.75-wt%	1.0-wt%	2.0-wt%	3.0-wt%	5.0-wt%	10-wt%	¶
5	1095.74	1097.06	1098.51	1100.02	1101.28	1106.89	1112.36	–	–	¶
10	1092.13	1093.45	1094.92	1096.42	1097.67	1103.29	1108.79	–	–	¶
15	1088.51	1089.84	1091.31	1092.82	1094.08	1099.71	1105.24	–	–	¶
20	1084.96	1086.26	1087.73	1089.24	1090.50	1096.14	1101.71	–	–	¶
25	1081.41	1082.70	1084.17	1085.67	1086.94	1092.59	1098.31	–	–	¶
30	1077.88	1079.15	1080.63	1082.14	1083.40	1088.69	1094.71	–	–	¶
35	1074.36	1075.64	1077.11	1078.62	1079.88	1085.18	1091.24	–	–	¶
40	1070.87	1072.14	1073.62	1075.12	1076.38	1081.67	1087.79	–	–	¶
45	1067.40	1068.66	1070.14	1071.65	1072.90	1078.17	1084.35	–	–	¶
50	1063.95	1065.21	1066.69	1068.19	1069.44	1074.71	1080.94	–	–	¶
<i>ρ</i> (kg·m ⁻³)										¶
55	1060.51	1061.77	1063.25	1064.74	1066.00	1071.30	1077.55	–	–	¶
60	1057.09	1058.36	1059.84	1061.34	1062.58	1067.91	1074.17	–	–	¶
65	1053.70	1054.96	1056.45	1057.95	1059.18	1064.51	1070.81	–	–	¶
70	1050.32	1051.59	1053.07	1054.58	1055.79	1061.15	1067.47	–	–	¶
75	1046.96	1048.23	1049.72	1051.23	1052.42	1057.80	1064.15	–	–	¶
80	1043.62	1044.69	1046.05	1047.68	1049.06	1054.47	1060.84	–	–	¶
85	1040.30	1041.31	1042.32	1043.86	1045.49	1051.16	1057.55	–	–	¶
90	1036.99	1037.99	1039.01	1040.55	1042.14	1047.88	1054.28	–	–	¶

[EMIm][NTf₂], + in-house 16h MWCNTs

<i>T</i> (K)	ρ (kg·m ⁻³)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)
	0%wag.	0,25%wag.		0,50%wag.		0,75%wag.		1,0%wag.	
293,15*	1522,87*	1523,3*	0,03	1524,3*	0,09	1525,1*	0,14	1526,3*	0,22
298,15*	1517,80*	1518,3*	0,03	1519,2*	0,10	1520,2*	0,16	1521,2*	0,23
303,15*	1512,75*	1513,2*	0,03	1514,2*	0,10	1515,3*	0,17	1516,2*	0,23
308,15*	1507,73*	1508,2*	0,03	1509,2*	0,10	1510,5*	0,18	1511,1*	0,23
313,15*	1502,72*	1503,2*	0,03	1504,2*	0,10	1505,5*	0,19	1506,2*	0,23
318,15*	1497,74*	1498,2*	0,03	1499,2*	0,10	1500,6*	0,19	1501,3*	0,24
323,15*	1492,78*	1493,3*	0,03	1494,2*	0,10	1495,6*	0,19	1496,4*	0,24
328,15*	1487,84*	1488,3*	0,03	1489,3*	0,09	1490,7*	0,19	1491,5*	0,25
333,15*	1482,93*	1483,4*	0,03	1484,3*	0,09	1485,7*	0,19	1486,6*	0,25
338,15*	1478,03*	1478,5*	0,03	1479,38	0,08	1480,7*	0,18	1481,7*	0,25
343,15*	1473,16*	1473,7*	0,03	1474,2*	0,07	1475,7*	0,17	1476,8*	0,25

[BMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs

<i>T</i> (K)	ρ (kg·m ⁻³)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)
	0%wag.	0,25%wag.		0,50%wag.		0,75%wag.		1,0%wag.	
293,15*	1441,88*	1442,6*	0,05	1443,7*	0,13	1445,1*	0,22	1446,2*	0,30
298,15*	1437,07*	1437,8*	0,05	1439,0*	0,13	1440,2*	0,22	1441,4*	0,30
303,15*	1432,28*	1433,0*	0,05	1434,2*	0,13	1435,4*	0,22	1436,7*	0,31
308,15*	1427,50*	1428,3*	0,05	1429,5*	0,14	1430,6*	0,22	1431,9*	0,31
313,15*	1422,74*	1423,5*	0,06	1424,7*	0,14	1425,8*	0,22	1427,2*	0,31
318,15*	1418,01*	1418,8*	0,06	1420,0*	0,14	1421,0*	0,21	1422,5*	0,32
323,15*	1413,30*	1414,1*	0,06	1415,3*	0,14	1416,2*	0,21	1417,8*	0,32
328,15*	1408,61*	1409,4*	0,06	1410,6*	0,14	1411,4*	0,20	1413,1*	0,32
333,15*	1403,93*	1404,7*	0,06	1406,0*	0,14	1406,7*	0,19	1408,5*	0,33
338,15*	1399,28*	1400,1*	0,06	1401,3*	0,15	1401,9*	0,19	1403,9*	0,33
343,15*	1394,64*	1395,5*	0,06	1396,7*	0,15	1397,5*	0,21	1399,3*	0,33

[HMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs

<i>T</i> (K)	ρ (kg·m ⁻³)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)
	0%wag.	0,25%wag.		0,50%wag.		0,75%wag.		1,0%wag.	
293,15*	1376,81*	1378,1*	0,09	1378,7*	0,13	1379,8*	0,21	1380,8*	0,29
298,15*	1372,19*	1373,5*	0,10	1374,0*	0,13	1375,2*	0,22	1376,2*	0,29
303,15*	1367,58*	1368,9*	0,10	1369,3*	0,12	1370,7*	0,23	1371,6*	0,30
308,15*	1362,98*	1364,4*	0,10	1364,6*	0,12	1366,2*	0,24	1367,0*	0,30
313,15*	1358,41*	1359,8*	0,11	1360,1*	0,12	1361,7*	0,24	1362,5*	0,30
318,15*	1353,86*	1355,3*	0,11	1355,5*	0,12	1357,2*	0,25	1357,9*	0,30
323,15*	1349,33*	1350,8*	0,11	1350,7*	0,10	1352,7*	0,25	1353,3*	0,30
328,15*	1344,82*	1346,3*	0,11	1346,1*	0,10	1348,2*	0,25	1348,8*	0,29
333,15*	1340,32*	1341,9*	0,11	1341,6*	0,10	1343,7*	0,25	1344,2*	0,29
338,15*	1335,83*	1337,3*	0,11	1337,1*	0,09	1339,2*	0,25	1339,6*	0,29
343,15*	1331,32*	1332,9*	0,12	1332,6*	0,09	1334,7*	0,26	1335,1*	0,28

[OMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs

<i>T</i> (K)	ρ (kg·m ⁻³)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)	ρ (kg·m ⁻³)	$\Delta\rho$ (%)
	0%wag.	0,25%wag.		0,50%wag.		0,75%wag.		1,0%wag.	
293,15*	1324,11*	1325,5*	0,11	1326,5*	0,18	1328,5*	0,33	1329,8*	0,43
298,15*	1319,68*	1321,2*	0,11	1322,0*	0,18	1324,0*	0,33	1325,6*	0,45
303,15*	1315,19*	1316,7*	0,12	1317,6*	0,19	1319,6*	0,33	1320,4*	0,40
308,15*	1310,75*	1312,3*	0,12	1313,2*	0,19	1315,1*	0,33	1316,2*	0,42
313,15*	1306,34*	1308,0*	0,12	1308,9*	0,19	1310,7*	0,33	1311,0*	0,36
318,15*	1301,94*	1303,6*	0,13	1304,5*	0,20	1306,2*	0,33	1306,7*	0,37
323,15*	1297,56*	1299,2*	0,13	1300,1*	0,20	1301,9*	0,33	1302,5*	0,38
328,15*	1293,19*	1294,9*	0,13	1295,8*	0,20	1297,5*	0,34	1298,2*	0,39
333,15*	1288,83*	1290,6*	0,13	1291,5*	0,20	1293,2*	0,34	1295,0*	0,48
338,15*	1284,49*	1286,2*	0,14	1287,2*	0,21	1288,9*	0,34	1289,8*	0,42
343,15*	1280,13*	1281,9*	0,14	1282,9*	0,21	1284,5*	0,34	1285,6*	0,43

*Dane uprzednio niepublikowane

Tablica A11. Zestawienie wyznaczonych parametrów dla Równania 11 (w tekście dysertacji).

	a_0 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	a_1 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$)	$a_2\cdot 10^4$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$)	$\delta\rho$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
<hr/>				
[PMPyr][NTf ₂] +				
0% wag. in-house 16h MWCNTs	1732,565	-1,1384	3,8778	0,003
0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1720,002	-1,0504	2,5277	0,004
0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1723,221	-1,0648	2,7687	0,03
0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1729,526	-1,0945	3,1716	0,10
1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1648,262	-0,8649	4,1585	0,004
<hr/>				
[BMPyr][NTf ₂] +				
0% wag. in-house 16h MWCNTs	1684,293	-1,0628	2,9407	0,02
0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1675,490	-1,0021	2,0676	0,003
0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1689,938	-1,0861	3,3561	0,03
0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1675,422	-0,9854	1,7221	0,006
[1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1685,059	-1,0444	2,7473	0,004
<hr/>				

<hr/>				
[EMIm][SCN] +				
0% wag, in-house 16h MWCNTs	1332,382	-0,8513	4,1118	0,05
0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1336,225	-0,8630	4,2890	0,06
0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1335,924	-0,8598	4,2424	0,05
0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1340,822	-0,8804	4,5687	0,06
1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1313,884	-0,6996	1,1631	0,05
<hr/>				
[EMIm][N(CN) ₂] +				
0% wag, in-house 16h MWCNTs	1334,323	-0,8868	3,7441	0,004
0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1340,219	-0,9134	4,1566	0,003
0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1341,362	-0,9100	4,0927	0,003
0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1340,414	-0,8979	3,9034	0,01
1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1342,477	-0,8989	3,9072	0,001
<hr/>				
[EMIm][C(CN) ₃] +				
0% wag, in-house 16h MWCNTs	1362,749	-0,9376	3,3848	0,001

0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1331,129	-0,9566	4,1356	0,002
0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1333,090	-0,9599	4,1934	0,001
0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1335,051	-0,9627	4,2364	0,004
1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1333,368	-0,9433	3,9179	0,002
<hr/>				
[EMIm][NTf ₂] + 0% wag, in-house 16h MWCNTs	1858,121	-1,2724	4,3753	0,001
0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1855,593	-1,2544	4,107	0,004
0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1824,288	-1,0452	7,2423	0,15
0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1840,794	-1,1590	2,7058	0,12
1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1852,817	-1,2235	3,7151	0,05
<hr/>				
[BMIm][NTf ₂] + 0% wag, in-house 16h MWCNTs	1759,035	-1,1999	4,0102	0,003
0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1751,059	-1,1469	3,2111	0,004

0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1752,954	-1,1557	3,3249	0,01
0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1741,129	-1,0549	1,5165	0,009
1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1758,560	-1,1749	3,7151	0,002

[HMIIm][NTf₂] +

0% wag, in-house 16h MWCNTs	1676,213	-1,1181	3,2843	0,01
0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1668,208	-1,0640	2,5219	0,01
0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1681,851	-1,1312	3,2881	0,07
0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1648,267	-0,9301	4,6573	0,008
1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1660,275	-0,9872	1,1426	0,005

[OMIIm][NTf₂] +

0% wag, in-house 16h MWCNTs	1612,520	-1,0740	3,0606	0,02
0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1602,632	-1,0080	2,1263	0,02
0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1613,785	-1,0728	3,1487	0,03

0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1626,156	-1,1330	3,9967	0,02
1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	1743,933	-1,867	15,508	0,42

$\delta\rho$ średnie odchylenie linii regresji

Tablica A12. Prezentacja doświadczalnych wartości lepkości. Dane dla [PMPyr][NTf₂] oraz [BMPyr][NTf₂] opublikowane w (Scheller i in., 2023).

Ciecz jonowa	η (mPa·s)					
	298,15 K	308,15 K	318,15 K	328,15 K	338,15 K	343,15 K
[PMPyr][NTf ₂] (Scheller i in., 2023)	60,98	40,80	28,87	21,26	16,25	14,28
[BMPyr][NTf ₂] (Scheller i in., 2023)	77,15	50,02	34,56	24,88	18,63	16,38
[EMIm][SCN]	22,99	16,82	12,79	10,08	8,17	7,27
[EMIm][N(CN) ₂]	14,61	11,12	8,77	7,09	5,86	5,36
[EMIm][C(CN) ₃]	14,62	10,84	8,36	6,67	5,42	4,69
[EMIm][NTf ₂]	32,38	22,72	17,59	13,49	10,70	9,61
[BMIm][NTf ₂]	50,45	33,69	23,78	17,50	13,35	11,79
[HMIm][NTf ₂]	69,50	39,99	30,53	21,87	16,30	14,03
[OMIm][NTf ₂]	88,81	55,43	37,04	26,06	19,07	16,55

Tablica A13. Zestawienie literaturowych i zmierzonych w tej pracy lepkości dynamicznych cieczy bazowych (T = 298,15 K)

Akronim	η (mPa·s) badania własne	η (mPa·s) literatura	RD (%)
[PMPyr][NTf ₂] (Scheller i in., 2023)	60,98	61,2	-0,36
		(Seki i in., 2019)	
		59,2	2,9
		(Klein i in., 2020)	
		59,4	2,6

		(Liu i in., 2020)	
		79,57	-3,1
		(Rodrigues i in., 2016)	
		75,9	1,6
[BMPyr][NTf ₂]	77,15 (Scheller i in., 2023)	(Seoane i in., 2012)	
		76,92	0,30
		(Pereiro i in., 2009)	
		22,2	3,6
		(Seki i in., 2010)	
[EMIm][SCN]	22,99	22,68	1,4
		(Vataščin & Dohnal, 2017)	
		23,10	-0,48
		(Wang i in., 2022)	
		14,54	0,48
		(Vataščin & Dohnal, 2017)	
[EMIm][N(CN) ₂]	14,61	14,4727	0,14
		(Safarov i in., 2021)	
		14,59	0,94
		(Zheng i in., 2021)	
		14,61	0,07
		(Neves i in., 2013)	
[EMIm][C(CN) ₃]	14,62	14,19	2,9
		(Gouveia i in., 2016)	
		14,00	4,2
		(Vataščin & Dohnal, 2015)	
		32,49	-0,34
		(Seoane i in., 2012)	
[EMIm][NTf ₂]	32,38	33,001	-1,9
		(Tariq i in., 2011)	
		32,42	-0,12
		(Liu i in., 2021)	
		50,618	-0,33
[BMIm][NTf ₂]	50,45	(Tariq i in., 2011)	
		50,17	0,56

		(Tariq i in., 2021)	
		50,529	-0,16
		(Liu i in., 2021)	
		69,3	0,28
		(Seoane i in., 2012)	
[HMIm][NTf ₂]	69,50	70,614	-1,6
		(Tariq i in., 2011)	
		70,52	-1,4
		(Papović i in., 2016)	
		88,59	0,25
		(Papović i in., 2016)	
[OMIm][NTf ₂]	88,81	88,699	0,12
		(Aljasmi i in., 2022)	
		90,0(-1,3
		Tokuda i in., 2006)	

Tablica A14. Zestawienie wyznaczonych parametrów dla Równania 12 (w teksie dysertacji).

	$\eta_{o,\infty}$ (mPa·s)	E_a (J·mol ⁻¹)
[PMPyr][NTf ₂]	$5,74 \cdot 10^{-4}$	29178
[BMPyr][NTf ₂]	$9,98 \cdot 10^{-4}$	27247
[EMIm][SCN]	0,039	21464
[EMIm][N(CN) ₂]	0,0071	18865
[EMIm][C(CN) ₃]	0,0030	21007
[EMIm][NTf ₂]	$3,61 \cdot 10^{-4}$	28367
[BMIm][NTf ₂]	$7,91 \cdot 10^{-4}$	27341
[HMIm][NTf ₂]	$5,51 \cdot 10^{-4}$	28891
[OMIm][NTf ₂]	$3,16 \cdot 10^{-4}$	31571

Tablica A15. Lepkość dynamiczna nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowej [PMPyr][NTf₂] z in-house 16h MWCNTs w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeczona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Scheller i in., 2023).

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)			
	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
[PMPyr][NTf ₂] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	89,8	45,75		
176	90,5	46,05		
167	91,1	46,67		
158	92,1	47,06		
148	92,8	47,81		
139	94,0	48,33		
130	95,0	49,29		
120	96,2	50,00		
111	97,5	50,83		
102	99,1	51,82		
93,0	101,0	53,00		
83,7	102,8	54,44		
74,4	105,6	55,62		
65,1	107,9	57,86		
55,8	111,7	60,00		
46,5	116,0	63,00		
37,2	122,5	66,25		
27,9	131,7	73,33		
18,6	145,0	82,50		
[PMPyr][NTf ₂] plus 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	167,8	100,2	53,25	
176	171,3	102,1	53,95	
167	175,0	104,4	54,72	
158	179,1	106,8	55,59	
148	183,4	109,1	56,56	
139	188,7	111,7	57,33	

130	194,3	114,3	58,57
120	200,4	117,3	59,62
111	207,1	120,4	61,25
102	215,0	124,1	62,73
93,0	224,0	127,5	65,00
83,7	233,9	131,7	67,22
74,4	245,6	136,3	70,63
65,1	260,0	142,1	74,29
55,8	276,7	148,3	79,17
46,5	298,0	158,0	85,00
37,2	326,3	170,0	93,8
27,9	368,3	190,0	106,7
18,6	437,5	225,0	130,0

[PMPyr][NTf₂] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs

186	248,5	111,0	63,50	42,00
176	253,4	112,9	64,74	42,89
167	258,3	115,0	66,11	44,17
158	263,2	117,1	67,65	45,29
148	268,4	119,7	69,69	46,56
139	274,0	122,3	71,33	48,00
130	279,6	125,4	73,57	49,64
120	286,2	128,8	76,15	51,15
111	293,3	132,9	78,75	53,33
102	301,4	137,7	82,27	55,91
93,0	310,5	143,0	86,00	58,50
83,7	321,1	149,4	90,00	61,67
74,4	334,4	156,9	95,63	65,63
65,1	350,0	166,4	101,4	70,00
55,8	370,8	178,3	110,0	75,83
46,5	399,0	194,0	120,0	83,00
37,2	438,7	215,0	133,8	93,75
27,9	500,0	248,3	156,7	108,3
18,6	612,5	307,5	195,0	137,5

[PMPyr][NTf₂] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs

186	131,00	95,3	73,8
-----	--------	------	------

176	134,20	97,9	74,5
167	136,90	98,9	75,6
158	139,10	100,9	76,5
148	141,90	102,2	77,5
139	144,30	104,3	79,0
130	147,50	106,8	80,0
120	151,50	109,2	82,3
111	156,30	111,3	83,8
102	183,20	114,5	86,4
93,0	189,00	118,5	88,0
83,7	196,70	122,8	91,7
74,4	205,00	128,1	95,6
65,1	216,4	135,7	99,3
55,8	230,0	145,0	105,0
46,5	248,0	157,0	115,0
37,2	276,3	173,8	126,3
27,9	316,7	205,0	150,0
18,6	402,5	252,5	180,0

[PMPyr][NTf₂] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs

56,0	1920	1163,0
53,2	2047	1221,0
50,4	2128	1269,0
47,6	2350	1344
44,8	2350	1431
42,0	2397	1527
39,2	2500	1632
36,4	2585	1742
33,6	2771	1867
30,8	2945	1986
28,0	3410	2125
25,2	4039	2306
22,4	4388	2513
19,6	4679	2757
16,8	5033	3067
14,0	5450	3440

11,2	6063	3963
8,40	7033	4717
5,60	8425	6150

Tablica A16. Lepkość dynamiczna nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowej [BMPyr][NTf₂] z in-house 16h MWCNTs w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (**Scheller i in., 2023**).

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)			
	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
[BMPyr][NTf ₂] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs				
86	125,7	62,50		
176	126,6	63,16		
167	127,8	64,17		
158	129,4	65,29		
148	130,9	66,25		
139	132,7	67,67		
130	134,6	68,93		
120	136,5	70,77		
111	139,2	72,50		
102	141,8	74,55		
93,0	145,0	76,50		
83,7	148,3	79,44		
74,4	152,5	82,50		
65,1	157,1	86,43		
55,8	164,2	90,83		
46,5	172,0	97,00		
37,2	182,5	105,0		
27,9	198,3	115,0		
18,6	225,0	135,0		
[BMPyr][NTf ₂] plus 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	218,5	125,0	62,75	
176	223,2	127,4	63,68	

167	228,1	130,3	64,72
158	233,8	133,2	65,59
148	240,0	136,3	66,56
139	246,7	139,7	67,67
130	254,3	143,2	68,93
120	262,7	146,9	70,38
111	272,1	151,3	72,08
102	282,7	155,5	74,09
93,0	295,0	160,0	76,50
83,7	308,3	164,4	78,89
74,4	324,4	170,0	82,50
65,1	342,9	176,4	86,43
55,8	365,0	183,3	90,83
46,5	393,0	193,0	98,00
37,2	430,0	207,5	107,5
27,9	481,7	230,0	121,7
18,6	572,5	272,5	145,0

[BMPyr][NTf₂] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs

186		131,0	66,25	43,25
176		133,2	67,63	44,21
167		135,8	69,17	45,56
158		138,2	70,88	46,76
148		141,3	72,81	48,13
139		144,3	74,67	49,67
130	355,0	147,9	76,79	51,07
120	365,0	151,5	79,23	53,08
111	375,8	156,3	82,50	55,00
102	387,7	161,4	85,45	57,27
93,0	400,5	167,5	89,50	60,00
83,7	415,6	174,4	93,89	63,33
74,4	433,1	183,1	99,38	66,88
65,1	453,6	193,6	105,7	71,43
55,8	480,0	206,7	113,3	76,67
46,5	515,0	223,0	123,0	84,00
37,2	563,8	247,5	137,5	93,75

27,9	640,0	285,0	160,0	108,3
18,6	780,0	352,5	200,0	135,0
[BMPyr][NTf ₂] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
186			195,0	105,8
176			198,7	104,7
167		270,6	203,9	106,1
158		278,8	207,9	110,3
148		288,1	213,1	111,2
139		296,0	216,0	114,3
130		304,3	223,9	116,1
120		316,9	228,5	120,4
111		332,1	243,8	124,6
102		340,0	246,8	128,2
93,0		358,5	253,0	130,0
83,7		377,2	268,3	135,0
74,4		398,1	271,9	146,9
65,1		428,6	288,6	155,7
55,8		456,7	301,7	167,5
46,5		503,0	334,0	184,0
37,2		553,8	378,8	208,8
27,9		640,0	430,0	223,3
18,6		800,0	482,5	255,0
[BMPyr][NTf ₂] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
56,0			1830	942,5
53,2			1897	965,8
50,4			1828	988,9
47,6			2056	1000
44,8			1697	1056
42,0			1970	1090
39,2			1707	1154
36,4			1850	1185
33,6			2321	1254
30,8			2318	1323
28,0			2420	1385
25,2			2494	1483

22,4	2581	1581
19,6	2707	1700
16,8	2858	1875
14,0	3070	2080
11,2	3338	2350
8,40	3733	2800
5,60	4475	3575
[BMPyr][NTf ₂] plus 3,0% wag. in-house 16h MWCNTs		
56,0		1940
53,2		2042
50,4		2164
47,6		2297
44,8		2438
42,0		2593
39,2		2771
36,4		2981
33,6		3221
30,8		3491
28,0		3820
25,2		4189
22,4		4619
19,6		5143
16,8		5792
14,0		6630
11,2		7788
8,40		9433
5,60		12480

Tablica A17. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [EMIm][SCN] z in-house 16h MWCNTs w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeczona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Józwiak i in., 2023)

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)
-----------------------------------	----------------

	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
[EMIm][SCN] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	35,75	20,75		
176	36,05	20,79		
167	36,39	21,11		
158	36,76	21,18		
148	37,19	21,56		
139	37,67	21,67		
130	38,21	22,14		
120	38,46	22,31		
111	39,17	22,92		
102	40,00	23,18		
93,0	41,00	23,50		
83,7	41,67	24,44		
74,4	42,50	25,00		
65,1	44,29	25,71		
55,8	45,00	26,67		
46,5	48,00	28,00		
37,2	50,00	30,00		
27,9	53,33	33,33		
18,6	60,00	37,50		
[EMIm][SCN] plus 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	54,00	33,50		
176	54,74	33,95		
167	55,83	34,72		
158	57,06	35,29		
148	58,44	35,94		
139	60,00	36,67		
130	61,79	37,50		
120	63,46	38,08		
111	65,83	39,17		
102	68,18	40,00		
93,0	71,00	41,50		
83,7	74,44	42,78		
74,4	78,13	45,00		

65,1	82,86	47,14
55,8	89,17	49,17
46,5	97,00	53,00
37,2	107,5	58,75
27,9	121,7	66,67
18,6	147,5	80,00

[EMIm][SCN] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs

186	71,00	41,50	23,25
176	72,63	41,84	23,16
167	74,44	42,50	23,61
158	76,47	42,94	24,12
148	78,75	43,75	24,69
139	81,33	44,33	25,00
130	83,93	45,00	25,71
120	86,92	45,77	26,54
111	90,42	47,08	27,08
102	94,55	48,18	28,18
93,0	99,00	49,50	29,50
83,7	104,4	51,11	30,56
74,4	110,6	53,13	32,50
65,1	117,9	55,71	35,00
55,8	126,7	59,17	37,50
46,5	138,0	63,00	42,00
37,2	152,5	70,00	46,25
27,9	173,3	80,00	55,00
18,6	207,5	97,50	67,50

[EMIm][SCN] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs

186	117,8	48,50	30,50	25,75
176	120,5	48,95	30,79	26,05
167	123,6	49,72	31,67	26,67
158	126,8	50,59	32,35	27,35
148	130,0	51,56	33,13	28,13
139	133,3	52,33	34,00	29,00
130	136,4	53,57	35,00	30,00
120	140,0	55,00	36,54	31,54

111	143,8	56,67	37,92	32,92
102	147,7	58,64	39,55	34,55
93,0	151,5	61,50	41,50	36,50
83,7	156,1	63,89	43,89	38,89
74,4	161,3	67,50	46,88	41,88
65,1	167,9	71,43	50,71	45,00
55,8	176,7	77,50	55,00	49,17
46,5	189,0	85,00	61,00	55,00
37,2	206,3	96,25	68,75	61,25
27,9	235,0	111,7	81,67	73,33
18,6	287,5	142,5	105,0	92,50
[EMIm][SCN] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	258,3	116,3	63,25	43,00
176	262,1	118,4	64,47	43,95
167	269,7	120,8	66,11	45,28
158	277,1	123,2	67,94	46,76
148	285,0	126,3	69,69	48,13
139	293,3	129,0	71,67	50,00
130	301,8	131,8	74,29	51,79
120	311,2	136,2	76,92	54,23
111	321,7	140,4	80,00	56,25
102	333,6	145,5	83,64	59,09
93,0	347,0	151,5	87,50	62,00
83,7	362,2	158,3	92,22	65,56
74,4	381,3	166,9	97,50	70,63
65,1	405,0	177,1	104,3	75,00
55,8	437,5	191,7	113,3	82,50
46,5	555,0	211,0	125,0	90,00
37,2	626,3	272,5	143,8	103,8
27,9	748,3	318,3	170,0	125,0
18,6	960,0	407,5	222,5	160,0
[EMIm][SCN] plus 3,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
56,0		2101	875,0	750,0
53,2		2136	894,7	773,7
50,4		2147	927,8	797,2

47,6	2253	958,8	823,5
44,8	2283	1003	853,1
42,0	2330	1043	890,0
39,2	2361	1096	928,6
36,4	2371	1154	965,4
33,6	2377	1217	1008
30,8	2352	1286	1055
28,0	2430	1370	1115
25,2	2517	1450	1183
22,4	2935	1563	1263
19,6	3200	1693	1350
16,8	3375	1867	1483
14,0	3430	2090	1630
11,2	3500	2375	1863
8,40	3642	2800	2200
5,60	3975	3575	2825

[EMIm][SCN] plus 4,0% wag. in-house 16h MWCNTs

56,0	2270	1780	1335
53,2	2379	1895	1397
50,4	2544	2019	1481
47,6	2671	2153	1582
44,8	2813	2316	1703
42,0	3007	2510	1847
39,2	3200	2736	2014
36,4	3627	2985	2462
33,6	3913	3250	3067
30,8	3877	3555	3305
28,0	4390	3905	3520
25,2	4978	4300	3906
22,4	5694	4756	4106
19,6	6464	5336	4329
16,8	7458	6117	4575
14,0	8720	7040	4950
11,2	10360	8125	5513
8,40	12770	9617	6417

5,60	16850	12300	8325
[EMIm][SCN] plus 5,0% wag. in-house 16h MWCNTs			
56,0			2073
53,2			2174
50,4			2292
47,6			2421
44,8			2563
42,0			2707
39,2			2861
36,4			3015
33,6			3158
30,8			3336
28,0			3510
25,2			3811
22,4			4056
19,6			4300
16,8			5208
14,0			5850
11,2			6688
8,40			7983
5,60			10300

Tablica A18. Lepkość dynamiczna nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowej [EMIm][N(CN)₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Józwiak i in., 2023).

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)			
	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
[EMIm][N(CN) ₂] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	16,50			
176	16,84			
167	16,67			
158	16,76			

148	16,88
139	17,00
130	17,14
120	16,92
111	17,08
102	17,27
93,0	17,50
83,7	17,22
74,4	17,50
65,1	17,86
55,8	17,50
46,5	18,00
37,2	18,75
27,9	18,33
18,6	20,00

[EMIm][N(CN)₂] plus 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs

186	19,25
176	20,00
167	20,56
158	20,59
148	20,94
139	21,33
130	21,43
120	21,54
111	21,67
102	22,27
93,0	22,50
83,7	22,78
74,4	23,13
65,1	23,57
55,8	25,00
46,5	26,00
37,2	26,25
27,9	28,33
18,6	30,00

[EMIm][N(CN) ₂] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs		
186	24,25	15,00
176	24,47	15,00
167	24,72	15,28
158	25,00	15,59
148	25,31	15,94
139	25,67	16,33
130	26,07	16,43
120	26,54	16,92
111	27,08	17,08
102	27,73	17,73
93,0	28,00	18,50
83,7	28,89	18,89
74,4	30,00	19,38
65,1	30,71	20,71
55,8	32,50	21,67
46,5	34,00	23,00
37,2	36,25	25,00
27,9	40,00	26,67
18,6	45,00	30,00
[EMIm][N(CN) ₂] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs		
186	34,00	25,50
176	34,47	26,32
167	35,00	26,94
158	35,59	27,65
148	36,25	28,13
139	37,00	29,00
130	37,86	30,00
120	38,85	31,15
111	40,00	32,08
102	41,36	33,18
93,0	42,50	35,00
83,7	44,44	36,67
74,4	46,25	38,13
65,1	49,29	40,71

55,8	51,67	43,33
46,5	56,00	47,00
37,2	61,25	51,25
27,9	68,33	56,67
18,6	82,50	65,00

[EMIm][N(CN)₂] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs

186	231,7	144,3	76,50
176	237,9	147,6	76,84
167	245,0	150,8	77,78
158	251,2	149,4	79,12
148	257,2	152,5	80,63
139	265,0	154,0	82,00
130	270,4	155,7	81,79
120	281,2	156,5	82,69
111	288,8	157,5	82,92
102	294,5	160,0	82,73
93,0	310,0	161,5	82,50
83,7	315,0	167,2	82,78
74,4	330,6	169,4	85,00
65,1	340,7	173,6	92,14
55,8	350,8	185,0	100,0
46,5	371,0	198,0	104,0
37,2	416,3	217,5	113,8
27,9	460,0	236,7	126,7
18,6	550,0	257,5	157,5

[EMIm][N(CN)₂] plus 3,0% wag. in-house 16h MWCNTs

56,0	1978	1560	1023	607,5
53,2	2132	1796	1037	639,5
50,4	2244	1819	1100	675,0
47,6	2438	1986	1121	717,6
44,8	2509	1820	1147	762,5
42,0	2517	1990	1147	813,3
39,2	2911	2042	1171	867,9
36,4	2746	1929	1196	926,9
33,6	2958	2004	1213	1000

30,8	3123	2198	1259	1077
28,0	3295	2282	1330	1170
25,2	3672	2378	1533	1278
22,4	3644	2440	1631	1413
19,6	3964	2550	1777	1571
16,8	4175	2775	1950	1775
14,0	4310	3055	2220	2030
11,2	4588	3450	2775	2363
8,40	5150	4017	3450	2817
5,60	6425	5012,5	4025	3600
[EMIm][N(CN) ₂] plus 4,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
56,0		2073	1923	1775
53,2		2211	2026	1879
50,4		2353	2144	1972
47,6		2391	2274	2079
44,8		2566	2422	2209
42,0		2757	2593	2350
39,2		2982	2793	2511
36,4		3238	3027	2677
33,6		3538	3275	2875
30,8		3895	3609	3095
28,0		4345	3960	3335
25,2		4872	4356	3611
22,4		5513	4825	3956
19,6		6300	5393	4371
16,8		7292	6042	4900
14,0		8580	7100	5660
11,2		10390	8388	6713
8,40		13080	10220	8283
5,60		17750	14330	12100

Tablica A19. Lepkość dynamiczna nanofluidów jonowych na bazie cieczy jonowej [EMIm][C(CN)₃] z in-house 16h MWCNTs w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K (Jóźwiak i in., 2023).

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)			
	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
[EMIm][C(CN) ₃] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	16,38	9,00		
176	16,32	8,95		
167	16,39	8,89		
158	16,47	9,12		
148	16,57	9,06		
139	16,50	9,00		
130	16,61	9,29		
120	16,73	9,23		
111	16,88	9,17		
102	17,05	9,55		
93,0	17,25	9,50		
83,7	17,23	9,44		
74,4	17,19	10,00		
65,1	17,50	10,00		
55,8	17,92	10,00		
46,5	18,50	11,00		
37,2	18,75	11,25		
27,9	19,17	11,67		
18,6	20,00	15,00		
[EMIm][C(CN) ₃] plus 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	25,75	15,75		
176	25,79	15,79		
167	26,11	15,83		
158	26,47	16,18		
148	26,88	16,25		
139	27,33	16,67		
130	27,86	16,79		
120	28,46	17,31		
111	29,17	17,50		
102	30,00	17,73		
93,0	30,50	18,50		

83,7	31,67	18,89
74,4	32,50	19,38
65,1	34,29	20,00
55,8	35,83	21,67
46,5	38,00	23,00
37,2	41,25	25,00
27,9	45,00	26,67
18,6	52,50	32,50
<hr/>		
[EMIm][C(CN) ₃] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs		
<hr/>		
186	40,50	21,00
176	41,05	21,05
167	41,94	21,39
158	42,94	21,76
148	43,75	21,88
139	45,00	22,33
130	46,07	22,86
120	47,69	23,46
111	49,17	23,75
102	50,91	24,55
93,0	53,00	25,50
83,7	55,56	26,11
74,4	58,13	27,50
65,1	61,43	28,57
55,8	65,83	30,83
46,5	71,00	33,00
37,2	77,50	37,50
27,9	88,33	41,67
18,6	105,0	52,50
<hr/>		
[EMIm][C(CN) ₃] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs		
<hr/>		
186	53,00	23,25
176	54,21	23,42
167	55,28	23,89
158	56,47	24,41
148	57,50	24,69
139	59,00	25,33

130	60,36	25,71
120	61,92	26,15
111	63,75	27,08
102	65,91	27,73
93,0	68,00	29,00
83,7	70,00	30,00
74,4	72,50	31,25
65,1	75,71	33,57
55,8	80,00	35,83
46,5	85,00	39,00
37,2	92,50	42,50
27,9	103,3	50,00
18,6	122,5	60,00

[EMIm][C(CN)₃] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs

186	70,00	47,25	40,50	39,00
176	71,58	48,16	41,58	41,05
167	73,06	49,44	42,78	43,06
158	75,00	50,88	44,41	45,00
148	76,88	52,19	45,94	46,88
139	79,00	54,00	47,33	48,67
130	81,43	55,36	49,29	49,07
120	83,85	57,69	51,15	50,08
111	87,08	60,00	52,92	51,42
102	90,91	62,27	55,00	54,18
93,0	96,00	65,50	57,50	56,20
83,7	101,7	68,33	60,00	59,78
74,4	108,8	72,50	63,13	62,63
65,1	116,4	77,14	69,29	67,29
55,8	125,8	83,33	73,33	72,33
46,5	139,0	91,00	81,00	75,00
37,2	155,0	101,3	91,25	85,00
27,9	188,3	116,7	105,0	95,7
18,6	210,0	140,0	127,5	115,5

[EMIm][C(CN)₃] plus 3,0% wag. in-house 16h MWCNTs

56,0	1465	1168	735,0	339,6
------	------	------	-------	-------

53,2	1453	1200	752,6	334,1
50,4	1606	1256	775,0	367,5
47,6	1721	1265	802,9	347,2
44,8	1828	1313	834,4	353,2
42,0	1787	1353	850,0	375,0
39,2	1961	1414	825,0	382,2
36,4	1969	1477	823,1	408,4
33,6	1888	1542	887,5	430,0
30,8	2123	1595	854,5	440,0
28,0	2435	1615	805,0	421,1
25,2	2339	1733	872,2	420,9
22,4	2550	1769	843,8	432,4
19,6	2707	1707	835,7	445,3
16,8	2917	1842	825,0	458,4
14,0	3200	1820	860,0	419,7
11,2	3238	1925	875,0	456,3
8,40	3650	2267	950,0	508,0
5,60	4300	2500	1075	600,0

[EMIm][C(CN)₃] plus 4,0% wag. in-house 16h MWCNTs

56,0			1155	660,0
53,2			1179	676,3
50,4			1186	700,0
47,6			1203	723,5
44,8			1228	746,9
42,0			1260	773,3
39,2			1296	807,1
36,4			1327	846,2
33,6			1375	883,3
30,8			1423	931,8
28,0			1465	985,0
25,2			1544	1050
22,4			1638	1150
19,6			1750	1250
16,8			1883	1375
14,0			2070	1550

11,2	2325	1788
8,40	2767	2150
5,60	3550	2875
[EMIm][C(CN) ₃] plus 5,0% wag. in-house 16h MWCNTs		
56,0		2028
53,2		1974
50,4		2064
47,6		2250
44,8		2363
42,0		2470
39,2		2582
36,4		2704
33,6		2842
30,8		3005
28,0		3185
25,2		3361
22,4		3594
19,6		3857
16,8		4233
14,0		4730
11,2		5350
8,40		6317
5,60		8125

Tablica A20. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [EMIm][NTf₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)			
	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
[EMIm][NTf ₂] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	42,25			
176	42,37			

167	42,78
158	42,94
148	43,44
139	43,67
130	44,29
120	44,62
111	45,00
102	45,91
93,0	46,50
83,7	47,22
74,4	48,13
65,1	49,29
55,8	50,83
46,5	52,00
37,2	55,00
27,9	58,33
18,6	65,00

[EMIm][NTf₂] plus 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs

186	53,50	31,00
176	53,95	31,32
167	54,44	31,67
158	55,29	32,06
148	55,94	32,50
139	56,67	33,33
130	57,86	33,93
120	58,85	34,62
111	60,00	35,42
102	61,36	36,36
93,0	63,00	37,50
83,7	65,00	38,89
74,4	67,50	40,63
65,1	70,00	42,86
55,8	73,33	45,00
46,5	78,00	49,00
37,2	85,00	53,75

27,9	93,33	60,00
18,6	110,0	72,50

[EMIm][NTf₂] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs

186	81,75	46,25	23,00
176	82,89	47,37	23,16
167	84,44	48,06	23,33
158	86,18	49,12	23,82
148	88,13	50,00	24,38
139	90,33	51,00	25,00
130	92,86	52,14	25,36
120	95,36	53,46	26,15
111	98,75	54,58	26,67
102	102,3	56,36	27,73
93,0	106,5	58,00	29,00
83,7	111,1	60,00	30,00
74,4	117,5	62,50	31,25
65,1	124,3	65,71	33,57
55,8	133,3	70,00	35,83
46,5	145,0	75,00	39,00
37,2	161,3	82,50	43,75
27,9	186,7	95,00	50,00
18,6	227,5	115,0	62,50

[EMIm][NTf₂] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs

186	135,3	62,00	38,75	28,50
176	137,4	62,89	39,47	28,95
167	139,2	63,89	40,28	29,72
158	141,5	65,29	41,47	30,59
148	143,8	66,56	42,50	31,56
139	146,0	68,33	43,67	32,33
130	148,6	70,00	45,00	33,57
120	151,9	71,92	46,54	35,00
111	155,4	74,58	48,33	36,67
102	159,5	77,27	50,45	38,18
93,0	164,5	80,50	53,00	40,50
83,7	170,6	84,44	56,11	42,78

74,4	178,1	88,75	59,38	45,63
65,1	187,1	95,00	64,29	49,29
55,8	199,2	102,5	70,00	54,17
46,5	216,0	112,0	77,00	60,00
37,2	238,8	126,3	86,25	68,75
27,9	275,0	146,7	101,70	80,00
18,6	342,5	185,0	130,0	102,5
[EMIm][NTf ₂] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
56,0		1468	965,0	897,5
53,2		1482	1032	923,7
50,4		1528	1011	947,2
47,6		1574	1085	985,3
44,8		1572	1128	1047
42,0		1600	1160	1083
39,2		1654	1261	1136
36,4		1731	1350	1200
33,6		1896	1421	1258
30,8		2009	1491	1341
28,0		2225	1580	1420
25,2		2389	1683	1500
22,4		2581	1825	1656
19,6		2850	2021	1800
16,8		3167	2300	1942
14,0		3560	2620	2140
11,2		4238	3000	2425
8,40		5017	3433	2817
5,60		6325	4125	3500
[EMIm][NTf ₂] plus 3,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
56,0			2300	2058
53,2			2429	2161
50,4			2567	2267
47,6			2721	2382
44,8			2888	2494
42,0		3327	3093	2623
39,2		3543	3304	2754

36,4	3788	3515	2904
33,6	4075	3733	3063
30,8	4382	3977	3245
28,0	4750	4245	3460
25,2	5194	4544	3678
22,4	5738	4888	3944
19,6	6400	5293	4264
16,8	7150	5817	4650
14,0	8040	6420	5170
11,2	9225	7263	5938
8,40	11000	8533	7050
5,60	13930	10950	9100

Tablica A21. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [BMIm][NTf₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)			
	[BMIm][NTf ₂]			
	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
186	48,50	20,25		
176	48,42	20,26		
167	48,33	20,28		
158	48,53	20,29		
148	48,44	20,31		
139	48,67	20,33		
130	48,57	20,36		

120	48,46	20,38	
111	48,75	20,42	
102	48,64	20,45	
93,0	48,50	20,50	
83,7	48,89	20,56	
74,4	48,75	20,63	
65,1	48,57	20,71	
55,8	49,17	20,83	
46,5	49,00	21,00	
37,2	48,75	21,25	
27,9	50,00	21,67	
18,6	50,00	20,00	
[BMIm][NTf ₂] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs			
186	69,50	33,75	
176	69,74	33,95	
167	70,00	34,44	
158	70,59	34,71	
148	71,25	35,00	
139	71,67	35,33	
130	72,50	35,71	
120	73,08	36,54	
111	73,75	37,08	
102	75,00	37,73	
93,0	76,00	38,50	
83,7	77,22	39,44	
74,4	78,75	40,00	
65,1	80,00	41,43	
55,8	82,50	43,33	
46,5	85,00	45,00	
37,2	88,75	47,50	
27,9	93,33	51,67	
18,6	102,5	57,50	
[BMIm][NTf ₂] plus 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs			
186	92,75	48,00	26,50
176	93,95	48,42	26,84

167	95,00	48,89	27,22
158	96,47	49,71	27,65
148	98,13	50,31	27,81
139	99,67	51,00	28,33
130	101,4	52,14	28,93
120	103,5	52,69	29,23
111	105,8	53,75	30,00
102	108,2	55,00	30,91
93,0	111,5	56,50	31,50
83,7	114,4	57,78	32,78
74,4	118,8	60,00	33,75
65,1	123,6	62,14	35,71
55,8	130,0	65,00	37,50
46,5	137,0	70,00	40,00
37,2	147,5	75,00	43,75
27,9	163,3	83,33	50,00
18,6	190,0	97,50	60,00

[BMIm][NTf₂] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs

186	123,7	57,25	34,00	23,75
176	125,3	57,63	34,47	24,21
167	126,9	58,33	35,28	24,72
158	128,5	59,41	35,88	25,29
148	130,6	60,31	36,56	25,94
139	132,7	61,33	37,33	26,33
130	135,0	62,50	38,57	27,14
120	137,7	63,85	39,62	28,08
111	140,4	65,83	40,83	29,17
102	144,1	67,73	42,27	30,45
93,0	148,0	70,00	44,00	32,00
83,7	152,8	72,78	46,11	33,33
74,4	158,8	76,25	48,75	35,63
65,1	165,7	80,71	52,14	37,86
55,8	175,0	85,83	55,83	40,83
46,5	187,0	93,00	61,00	45,00
37,2	203,7	102,5	68,75	50,00

27,9	230,0	118,3	80,00	58,33
18,6	277,5	145,0	97,50	72,50
[BMIm][NTf ₂] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	194,0	72,50	40,00	27,25
176	197,4	73,42	40,53	27,63
167	200,6	74,44	41,39	28,33
158	203,5	75,59	42,35	28,82
148	206,6	76,88	43,44	29,69
139	209,0	78,33	44,67	30,67
130	212,1	80,00	45,71	31,79
120	215,0	81,92	47,31	33,08
111	218,3	84,58	48,75	34,58
102	222,3	87,27	50,91	36,36
93,0	227,0	90,50	53,50	38,00
83,7	232,8	94,44	56,11	40,56
74,4	239,4	98,75	60,00	43,75
65,1	249,3	105,0	64,29	47,14
55,8	261,7	112,5	69,17	50,83
46,5	278,0	122,0	77,00	57,00
37,2	303,8	136,3	86,25	63,75
27,9	343,3	158,3	101,7	75,00
18,6	415,0	197,5	130,0	95,0
[BMIm][NTf ₂] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
56,0	2223	1635	1353	1118
53,2	2303	1700	1408	1163
50,4	2383	1758	1467	1214
47,6	2421	1856	1526	1268
44,8	2491	1944	1625	1328
42,0	2553	2067	1707	1400
39,2	2646	2157	1804	1482
36,4	2750	2269	1923	1581
33,6	2900	2417	2054	1688
30,8	3073	2591	2205	1827
28,0	3205	2835	2395	1980
25,2	3417	3150	2594	2167

22,4	3744	3406	2856	2388
19,6	4150	3836	3186	2643
16,8	4733	4400	3600	2958
14,0	6060	5220	4120	3380
11,2	7488	6350	4813	3925
8,40	9850	8067	5767	4683
5,60	13650	10750	7450	6025
[BMIm][NTf ₂] plus 3,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
56,0				2423
53,2				2516
50,4				2622
47,6				2732
44,8				2850
42,0				2987
39,2				3118
36,4				3235
33,6				3375
30,8				3514
28,0				3665
25,2				3856
22,4				4188
19,6				4429
16,8				4733
14,0				5120
11,2				5763
8,40				6717
5,60				8575

Tablica A22. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [HMIm][NTf₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K

$\dot{\gamma}$ (s⁻¹)

η (mPa·s)

	[HMIm][NTf ₂]			
	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
186	69,25	26,50		
176	69,44	26,32		
167	69,38	26,39		
158	69,67	26,47		
148	69,64	26,56		
139	69,62	26,33		
130	69,58	26,43		
120	70,00	26,54		
111	70,00	26,67		
102	70,00	26,36		
93,0	70,00	26,50		
83,7	70,00	26,67		
74,4	70,00	26,88		
65,1	70,00	26,43		
55,8	70,00	26,67		
46,5	69,25	27,00		
37,2	69,44	27,50		
27,9	69,38	26,67		
18,6	69,67	27,50		
	[HMIm][NTf ₂] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs			
186	116,5	56,75		
176	117,4	57,37		
167	118,6	58,33		
158	120,0	59,41		
148	121,6	60,63		
139	123,3	61,67		
130	125,4	63,21		
120	127,3	64,62		
111	130,0	66,25		
102	132,7	68,18		
93,0	135,5	70,50		
83,7	139,4	73,33		
74,4	143,8	76,25		

65,1	148,6	80,00
55,8	155,0	84,17
46,5	163,0	89,00
37,2	173,8	96,25
27,9	188,3	105,0
18,6	215,0	120,0

[HMIIm][NTf₂] plus 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs

186	200,0	113,0	54,00
176	203,9	115,3	54,74
167	208,3	117,5	55,56
158	213,5	120,0	56,18
148	219,1	122,5	56,88
139	225,0	125,3	58,00
130	231,8	127,9	58,93
120	239,6	130,8	60,00
111	247,9	133,8	61,25
102	257,3	136,8	62,73
93,0	268,0	140,0	65,00
83,7	280,0	143,9	67,22
74,4	294,4	148,1	69,38
65,1	310,7	152,9	72,86
55,8	330,8	158,3	77,50
46,5	356,0	166,0	83,00
37,2	387,5	177,5	90,00
27,9	433,3	196,7	103,3
18,6	512,5	230,0	122,5

[HMIIm][NTf₂] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs

186	231,3	99,25	59,25	54,50
176	237,1	105,5	64,21	56,58
167	243,3	110,3	68,06	58,61
158	249,4	115,0	71,76	65,59
148	255,9	120,0	75,31	61,87
139	263,3	124,7	79,00	62,67
130	271,1	130,0	83,21	65,00
120	279,6	135,8	87,31	67,31

111	288,3	141,7	91,67	67,50
102	300,0	148,6	96,36	68,18
93,0	313,0	156,5	101,0	69,50
83,7	327,8	165,0	106,7	71,11
74,4	345,0	175,6	113,1	72,50
65,1	366,4	187,9	125,0	75,00
55,8	393,3	204,2	127,5	79,17
46,5	430,0	248,0	134,0	88,00
37,2	480,0	270,0	146,3	100,0
27,9	608,3	305,0	165,0	118,3
18,6	775,0	360,0	200,0	147,5
[HMIIm][NTf ₂] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
186		166,3	108,5	71,50
176		177,4	111,3	73,95
167		185,8	114,4	76,67
158		192,9	117,6	86,18
148		199,7	121,6	85,00
139		206,3	125,3	85,33
130		212,9	139,6	86,43
120		220,0	146,9	87,31
111		227,9	148,8	88,75
102		236,4	151,8	90,45
93,0		245,5	155,0	92,50
83,7		256,7	158,9	93,89
74,4		270,0	165,6	96,88
65,1		287,9	172,9	100,0
55,8		357,5	184,2	104,2
46,5		383,0	199,0	110,0
37,2		428,8	218,8	120,0
27,9		498,3	248,3	135,0
18,6		620,0	297,5	165,0
[HMIIm][NTf ₂] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs				
56,0				625,0
53,2				678,9
50,4				672,2

47,6	694,1
44,8	703,1
42,0	716,7
39,2	760,7
36,4	769,2
33,6	800,0
30,8	850,0
28,0	865,0
25,2	888,9
22,4	925,0
19,6	950,0
16,8	1033
14,0	1130
11,2	1263
8,40	1417
5,60	1675

[HMIm][NTf₂] plus 3,0% wag. in-house 16h MWCNTs

56,0	2008
53,2	2124
50,4	2244
47,6	2376
44,8	2525
42,0	2697
39,2	2889
36,4	3108
33,6	3346
30,8	3618
28,0	3920
25,2	4250
22,4	4638
19,6	5093
16,8	5658
14,0	6380
11,2	7438
8,40	8900

Tablica A23. Lepkość dynamiczna nanofluidów na bazie cieczy jonowej [OMIm][NTf₂] z in-house 16h MWCNTs na jego bazie w zakresie szybkości ścinania 5,6 – 56 s⁻¹, 18,6 – 186 s⁻¹ (zależna od wrzeciona pomiarowego SC4-28 lub SC4-21 wiskozymetru rotacyjnego) i temperatury 298,2 K – 373,2 K

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (mPa·s)			
	[OMIm][NTf ₂]			
	298,2 K	323,2 K	348,2 K	373,2 K
186	89,75	32,25		
176	89,74	32,11		
167	89,72	32,22		
158	89,71	32,35		
148	90,00	32,19		
139	90,00	32,33		
130	90,00	32,14		
120	90,00	32,31		
111	90,00	32,50		
102	90,45	32,27		
93,0	90,50	32,50		
83,7	90,56	32,22		
74,4	90,63	32,50		
65,1	90,71	32,86		
55,8	90,83	32,50		
46,5	91,00	33,00		
37,2	91,25	32,50		
27,9	91,67	33,33		
18,6	90,00	32,50		
[OMIm][NTf ₂] plus 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs				
186	139,0	65,50		
176	140,3	66,05		
167	141,7	66,94		
158	143,2	68,24		

148	144,7	69,38
139	146,7	70,67
130	148,6	72,14
120	150,8	73,46
111	153,3	75,42
102	156,4	77,73
93,0	159,5	80,00
83,7	162,8	82,78
74,4	167,5	85,63
65,1	172,1	90,00
55,8	178,3	95,00
46,5	187,0	101,0
37,2	197,5	108,8
27,9	211,7	120,0
18,6	237,5	137,5

[OMIm][NTf₂] plus 0,5% wag. in-house 16h MWCNTs

186	236,0	132,8	62,50
176	240,5	135,5	63,42
167	245,6	138,6	64,44
158	251,2	141,8	65,29
148	257,5	145,3	66,56
139	264,7	148,7	67,67
130	272,5	152,9	68,93
120	281,2	156,9	70,38
111	290,8	161,3	72,08
102	301,8	166,4	74,09
93,0	314,0	171,0	76,50
83,7	328,3	176,7	78,89
74,4	345,0	182,5	82,50
65,1	364,3	190,0	86,43
55,8	389,2	198,3	91,67
46,5	421,0	209,0	99,00
37,2	463,7	225,0	108,8
27,9	525,0	250,0	123,3
18,6	630,0	295,0	150,0

[OMIm][NTf ₂] plus 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs			
186	168,3	72,25	42,75
176	171,6	73,42	43,42
167	175,0	74,72	44,44
158	177,9	76,18	45,59
148	181,3	77,81	46,88
139	184,3	79,67	48,33
130	187,5	81,79	50,00
120	190,8	84,23	51,54
111	194,2	86,67	53,75
102	198,2	89,55	55,91
93,0	202,5	93,50	58,50
83,7	207,8	97,22	61,67
74,4	214,4	102,50	65,00
65,1	222,9	108,60	70,00
55,8	234,2	116,70	75,00
46,5	250,0	126,00	82,00
37,2	272,5	140,00	91,25
27,9	308,3	161,70	106,7
18,6	372,5	200,00	132,5
[OMIm][NTf ₂] plus 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs			
186		231,3	130,8
176		240,3	133,4
167		240,6	138,1
158		246,2	141,8
148		249,7	146,6
139		260,3	151,7
130		272,1	155,7
120		275,0	159,6
111		284,6	168,3
102		297,3	174,1
93,0		312,0	185,0
83,7		333,3	192,2
74,4		348,8	205,6
65,1		372,1	223,6

55,8	410,8	246,7
46,5	450,0	269,0
37,2	507,5	285,0
27,9	605,0	316,7
18,6	620,0	360,0

[OMIm][NTf₂] plus 2,0% wag. in-house 16h MWCNTs

56,0	821
53,2	757
50,4	801
47,6	804
44,8	770
42,0	707
39,2	664
36,4	637
33,6	621
30,8	648
28,0	708
25,2	783
22,4	847
19,6	914
16,8	996
14,0	1085
11,2	1194
8,40	1317
5,60	1513

Tablica A24. Prezentacja wyników przewodnictwa cieplnego cieczy bazowych oraz dyspersji.

[PMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Scheller i in., 2023) na licencji CC BY-NC

Table S12. Thermal conductivity λ of [C₃C₁pyr][NTf₂] and INFs in the temperature rang from 293.15 K to 323.15 K prepared from the first batch of IL.

T (K)	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)				$\left(\frac{\lambda_{INF}}{\lambda_{IL}} - 1\right) \cdot 100$ (%)
	Series 1	Series 2	Series 3	Mean	
[C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]					
293.15	0.120	0.121	0.121	0.121	–
298.15	0.120	0.120	0.120	0.120	–
298.15*	0.120*	0.121*	0.121*	0.121*	–
303.15	0.120	0.120	0.120	0.120	–
308.15	0.120	0.120	0.120	0.120	–
313.15	0.120	0.120	0.121	0.120	–
318.15	0.120	0.121	0.121	0.121	–
323.15	0.120	0.119	0.119	0.119	–
323.15*	0.119*	0.119*	0.119*	0.119*	–
0.25 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]*					
298.15	0.131	0.131	0.131	0.131	8.3
323.15	0.128	0.130	0.130	0.129	6.9
0.30 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]					
293.15	0.134	0.134	0.134	0.134	11
298.15	0.134	0.134	0.134	0.134	12
303.15	0.133	0.134	0.134	0.134	11
308.15	0.133	0.134	0.133	0.133	11
313.15	0.134	0.133	0.133	0.133	11
318.15	0.133	0.133	0.133	0.133	10
323.15	0.132	0.133	0.132	0.132	10
0.50 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]*					
298.15	0.142	0.142	0.142	0.142	17
323.15	0.139	0.140	0.140	0.140	15

0.65 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]					
293.15	0.150	0.151	0.150	0.150	25
298.15	0.150	0.150	0.150	0.150	25
303.15	0.150	0.150	0.149	0.150	25
308.15	0.149	0.150	0.149	0.149	24
313.15	0.149	0.149	0.149	0.149	24
318.15	0.148	0.148	0.148	0.148	23
323.15	0.147	0.148	0.148	0.148	23
0.75 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]*					
298.15	0.151	0.150	0.151	0.151	24
323.15	0.150	0.148	0.149	0.149	23
1.0 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]					
293.15	0.168	0.168	0.168	0.168	38.8
298.15	0.167	0.167	0.168	0.167	39.4
303.15	0.167	0.166	0.166	0.166	38.6
308.15	0.165	0.165	0.165	0.165	37.5
313.15	0.164	0.164	0.164	0.164	36.7
318.15	0.162	0.163	0.163	0.163	34.4
323.15	0.162	0.162	0.161	0.162	34.7
2.0 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]*					
298.15	0.400	0.400	0.401	0.400	233
323.15	0.387	0.385	0.390	0.387	223
3.0 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]*					
298.15	0.493	0.495	0.494	0.494	312
323.15	0.489	0.491	0.485	0.488	307
4.0 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]*					
298.15	0.603	0.602	0.601	0.602	402
323.15	0.587	0.593	0.594	0.591	393
5.0 wt% in-house 16h MWCNTs + [C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]*					
298.15	0.796	0.794	0.799	0.796	563
323.15	0.789	0.777	0.792	0.786	555

*Second batch of ILs used for preparation of INFs 07/2022. □

[BMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Dzida i in., 2022) na licencji CC-BY 4.0

Table S2. Thermal conductivity λ of [BMPyr][NTf₂] and INFs with long and short MWCNTs at 298.15 K.

λ, SD (W m ⁻¹ K ⁻¹)						
[BMPyr][NTf ₂] + long MWCNTs						
Concentration of long MWCNTs (wt.%)	Series 1	Series 2	Series 3	Mean	SD	$\left(\frac{\lambda_{INF}}{\lambda_{IL}} - 1\right) \cdot 100$ (%)
0	0.119	0.120	0.120	0.120	0.00058	–
0.2	0.130	0.130	0.130	0.130	0	8.6
0.5	0.145	0.145	0.145	0.145	0	21
0.75	0.157	0.156	0.156	0.156	0.00058	31
1	0.168	0.169	0.169	0.169	0.00058	41

[EMIm][SCN] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Jóźwiak i in., 2023) na licencji CC-BY, fragment Table S6

Table S6. Thermal conductivity of INFs containing [Emim]-based ILs with various cyano groups as a function of in-house 16h MWCNTs, h-CNTs, and MWCNTs-COOH concentration and temperature. ¶

λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)										
in-house 16h MWCNTs + [Emim][SCN]										
T^w (°C)	0-wt%	0.25 wt%	0.50 wt%	0.75 wt%	1.0 wt%	2.0 wt%	3.0 wt%	4.0 wt%	5.0 wt%	5.0 wt% ^{as}
25	0.180	0.196	0.210	0.229	0.244	0.280	0.334	0.376	0.442	0.434
30	0.179	0.196	0.210	0.228	0.243	0.279	0.332	0.374	0.440	0.431
35	0.179	0.195	0.210	0.227	0.242	0.278	0.329	0.373	0.436	0.428
40	0.178	0.195	0.210	0.225	0.241	0.277	0.324	0.370	0.434	0.426
45	0.177 ^b	0.194	0.209	0.224	0.240	0.275	0.321	0.367	0.430	0.423
50	0.177 ^b	0.194	0.208	0.222	0.240	0.273	0.319	0.363	0.427	0.419

EMIm][N(CN)₂] I [EMIm][C(CN)₃] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Józwiak i in., 2023) na licencji CC-BY, fragment Table S6

Table S6. Thermal conductivity of INFs containing [Emim]-based ILs with various cyano groups as a function of in-house 16h MWCNTs, h-CNTs, and MWCNTs-COOH concentration and temperature. ¶

λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)										
in-house 16h MWCNTs + [Emim][N(CN) ₂]										
T^w (°C)	0-wt%	0.25-wt%	0.50-wt%	0.75-wt%	1.0-wt%	2.0-wt%	3.0-wt%	4.0-wt%	5.0-wt%	5.0-wt% ^a
25	0.186	0.195	0.204	0.211	0.221	0.258	0.297	0.339	0.382	0.375
30	0.186	0.195	0.204	0.210	0.220	0.257	0.296	0.334	0.378	0.372
35	0.185	0.194	0.204	0.210	0.219	0.256	0.295	0.331	0.375	0.368
40	0.184	0.193	0.203	0.210	0.218	0.254	0.294	0.326	0.372	0.365
45	0.184 ^b	0.193	0.202	0.209	0.216	0.252	0.294	0.320	0.370	0.362
50	0.183 ^b	0.192	0.202	0.209	0.214	0.251	0.292	0.317	0.369	0.361
in-house 16h MWCNTs + [Emim][C(CN) ₃]										
T^w (°C)	0-wt%	0.25-wt%	0.50-wt%	0.75-wt%	1.0-wt%	2.0-wt%	3.0-wt%	4.0-wt%	5.0-wt%	5.0-wt% ^a
25	0.180	0.187	0.192	0.201	0.216	0.274	0.346	0.413	0.532	0.524
30	0.180	0.187	0.192	0.200	0.215	0.274	0.343	0.410	0.528	0.521

[EMIm][NTf₂], [BMIm][NTf₂], [HMIm][NTf₂], [OMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs

[EMIm][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs*		
c (% wag.)	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta\lambda$ (%)
0	0,124	
0,25	0,134	7,5
0,50	0,147	18
0,75	0,168	35
1,0	0,185	48
2,0	0,336	171
3,0	0,416	235
4,0	0,641	415
5,0	0,852	585
[BMIm][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs*		
0	0,122	

0,25	0,133	9,3
0,50	0,144	18
0,75	0,160	31
1,0	0,232	90
2,0	0,322	164
3,0	0,412	238
4,0	0,487	299
5,0	0,639	424
[HMIIm][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs*		
0	0,122	
0,25	0,135	10
0,50	0,144	18
0,75	0,165	35
1,0	0,202	66
2,0	0,344	182
3,0	0,433	255
4,0	0,586	380
5,0	0,622	410
[OMIIm][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs*		
0	0,123	
0,25	0,133	7,9
0,50	0,141	15
0,75	0,155	26
1,0	0,212	73
2,0	0,312	154
3,0	0,416	238
4,0	0,607	393
5,0	0,667	442

*Dane poprzednio niepublikowane

Tablica A25. Porównanie danych eksperymentalnych z danymi literaturowymi przewodnictwa cieplnego cieczy jonowych w temperaturze 298,15 K.

Akronim	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) badania własne	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) literatura	<i>RD</i> (%)
[PMPyr][NTf ₂]	0,121 (Scheller i in., 2023)	0,118 (Zaripov i in., 2019) ($T = 297,07\div 300,88$ K)	2,5
		0,116 (Zaripov i in., 2019) ($T = 297,16\div 306,65$ K)	3,4
[BMPyr][NTf ₂]	0,120 (Scheller i in., 2023)	0,118 (Nieto de Castro i in., 2010) ($T = 293\div 313$ K)	1,7
		0,1238 (Oster i in., 2019b) ($T = 297,5\div 308,3$ K)	-3,0
[EMIm][SCN]	0,180	0,177 (Józwiak i in., 2021a)	1,7
[EMIm][N(CN) ₂]	0,180	0,202 (Fröba i in., 2010) ($T = 293,15\div 303,15$ K)	-11
[EMIm][C(CN) ₃]	0,186	0,193 (Fröba i in., 2010) ($T = 293,15\div 303,15$ K)	-3,6
		0,196 (Koller i in., 2014) ($T = 293,15\div 303,15$ K)	-5,1
[EMIm][NTf ₂]	0,124	0,120 (Fröba i in., 2010) ($T = 293,15\div 303,15$ K)	3,3
		0,130 (Ge i in., 2007) ($T = 293\div 303$ K)	-4,6
[BMIm][NTf ₂]	0,122	0,1258 (Oster i in., 2019b) ($T = 297,5\div 308,3$ K)	-3,0

		0,127	-3,9
		(Ge i in., 2007)	
		($T = 293 \div 303$ K)	0,0
		0,122	
		(Hosseinghorbani i in., 2020)	
		0,122	0,0
		(Fröba i in., 2010)	
		($T = 293,15 \div 303,15$ K)	
[HMIIm][NTf ₂]	0,122	0,127	-3,9
		(Ge i in., 2007)	
		($T = 293 \div 303$ K)	
		0,128	-3,9
		(Ge i in., 2007)	
		($T = 293 \div 303$ K)	
[OMIm][NTf ₂]	0,123	0,128	-3,9
		(Oster i in., 2018a)($T =$	
		297,76 \div 307,59 K)	

Tablica A26. Prezentacja wyników właściwej izobarycznej pojemności cieplnej cieczy bazowych oraz dyspersji.

[PMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji BY-NC-ND

Table 5

The c_p of studied INFs based on [PMPyr][NTf₂] and pure IL.

T (K)	c_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹) of [PMPyr][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs		
	0 wt%	0.30 wt%	1.0 wt%
293.15	1368 ± 28	1381 ± 28	1383 ± 28
298.15	1373 ± 28	1391 ± 28	1395 ± 28
303.15	1379 ± 28	1400 ± 28	1405 ± 28
308.15	1386 ± 28	1407 ± 28	1416 ± 28
313.15	1392 ± 28	1414 ± 28	1426 ± 28
318.15	1400 ± 28	1420 ± 28	1435 ± 28
323.15	1407 ± 28	1426 ± 28	1444 ± 28
328.15	1415 ± 28	1431 ± 28	1453 ± 28
333.15	1423 ± 28	1437 ± 28	1461 ± 30
338.15	1432 ± 28	1444 ± 28	1468 ± 30
343.15	1441 ± 28	1451 ± 28	1476 ± 30
348.15	1450 ± 28	1459 ± 30	1482 ± 30
353.15	1460 ± 30	1468 ± 30	1489 ± 30
358.15	1470 ± 30	1479 ± 30	1494 ± 30
363.15	1481 ± 30	1492 ± 30	1500 ± 30

$$U_c(c_p) = \pm 0.02 \cdot c_p$$

[BMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji BY-NC-ND, fragment Table 4

Table 4
The c_p of studied INFs based on [BMPyr][NTf₂] and pure IL.

T (K)	c_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹) of [BMPyr][NTf ₂] + CNTs				
	0 wt% ^a	0.20 wt% Nanocyl MWCNTs ^b	1.0 wt% Nanocyl MWCNTs ^a	0.25 wt% in-house 16h MWCNTs ^a	1.0 wt% in-house 16h MWCNTs ^a
293.15	1397 ± 28	1396 ± 14	1395 ± 28	1382 ± 28	1397 ± 28
298.15	1406 ± 28	1407 ± 14	1404 ± 28	1390 ± 28	1408 ± 28
303.15	1414 ± 28	1413 ± 14	1412 ± 28	1397 ± 28	1418 ± 28
308.15	1421 ± 28	1420 ± 14	1421 ± 28	1405 ± 28	1428 ± 28
313.15	1428 ± 28	1429 ± 14	1430 ± 28	1412 ± 28	1437 ± 28
318.15	1434 ± 28	1439 ± 14	1439 ± 28	1420 ± 28	1447 ± 28
323.15	1440 ± 28	1450 ± 14	1448 ± 28	1428 ± 28	1456 ± 28
328.15	1447 ± 28		1456 ± 28	1436 ± 28	1465 ± 30
333.15	1453 ± 28		1464 ± 30	1445 ± 28	1473 ± 30
338.15	1461 ± 30		1473 ± 30	1453 ± 28	1482 ± 30
343.15	1469 ± 30		1481 ± 30	1462 ± 30	1490 ± 30
348.15	1479 ± 30		1490 ± 30	1471 ± 30	1497 ± 30
353.15	1490 ± 30		1498 ± 30	1480 ± 30	1505 ± 30
358.15	1503 ± 30		1506 ± 30	1489 ± 30	1512 ± 30
363.15	1519 ± 30		1514 ± 30	1499 ± 30	1519 ± 30

^a $U_c(c_p) = \pm 0.02 \cdot c_p$.

^b $U_c(c_p) = \pm 0.01 \cdot c_p$.

ε

[EMIm][SCN] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji CC BY, fragment Table 9

Table 9
The c_p of studied INFs based on [EMIm][SCN] and pure IL.

T (K)	c_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹) of [EMIm][SCN] + CNTs				
	0 wt% ^a	0.75 wt% SWCNTs ^a	1.0 wt% SWCNTs ^b	1.0 wt% in-house 7h MWCNTs	1.0 wt% in-house 16h MWCNTs ^a
293.15	1677 ± 34	1689 ± 17	1688 ± 34	1677 ^c ± 17	1674 ± 17
298.15	1684 ± 34	1697 ± 17	1696 ± 34	1686 ^c ± 17	1679 ± 17
303.15	1691 ± 34	1707 ± 17	1704 ± 34	1694 ^c ± 17	1690 ± 17
308.15	1698 ± 34	1714 ± 17	1712 ± 34	1705 ^c ± 17	1695 ± 17
313.15	1706 ± 34	1722 ± 17	1719 ± 34	1713 ^c ± 17	1707 ± 17
318.15	1713 ± 34	1732 ± 17	1727 ± 34	1721 ^c ± 17	1717 ± 17
323.15	1721 ± 34	1738 ± 17	1735 ± 34	1677 ^c ± 17	1727 ± 17

[EMIm][N(CN)₂] i [EMIm][C(CN)₃] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji CC BY

Table 12

The c_p of studied INFs based on [EMIm][DCA] and on [EMIm][TCM] and pure ILs.

T (K)	c_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)			
	[EMIm][DCA] + in-house 16h MWCNTs		[EMIm][TCM] + in-house 16h MWCNTs	
	0 wt%	1.0 wt%	0 wt%	1.0 wt%
293.15	1786 ± 18	1747 ± 17	1754 ± 17	1745 ± 17
298.15	1794 ± 18	1756 ± 18	1762 ± 18	1752 ± 18
303.15	1802 ± 18	1766 ± 18	1770 ± 18	1763 ± 18
308.15	1815 ± 18	1775 ± 18	1778 ± 18	1772 ± 18
313.15	1821 ± 18	1781 ± 18	1785 ± 18	1780 ± 18
318.15	1829 ± 18	1789 ± 18	1791 ± 18	1786 ± 18
323.15	1835 ± 18	1794 ± 18	1797 ± 18	1794 ± 18

$$U_c(c_p) = \pm 0.01 \cdot c_p.$$

[EMIm][NTf₂], [BMIm][NTf₂], [HMIm][NTf₂], [OMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji CC BY,

Table 6

The c_p of studied INFs based on [RMIm][NTf₂] and pure ILs.

T (K)	c_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)							
	[EMIm][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs		[BMIm][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs		[HMIm][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs		[OMIm][NTf ₂] + in-house 16h MWCNTs	
	0 wt%	1.0 wt%	0 wt%	1.0 wt%	0 wt%	1.0 wt%	0 wt%	1.0 wt%
293.15	1274 ± 13	1267 ± 13	1334 ± 13	1332 ± 13	1404 ± 14	1398 ± 14	1432 ± 14	1442 ± 14
298.15	1281 ± 13	1275 ± 13	1343 ± 13	1340 ± 13	1408 ± 14	1406 ± 14	1441 ± 14	1451 ± 14
303.15	1289 ± 13	1282 ± 13	1352 ± 14	1348 ± 13	1421 ± 14	1416 ± 14	1451 ± 14	1461 ± 15
308.15	1296 ± 13	1290 ± 13	1360 ± 14	1356 ± 14	1425 ± 14	1424 ± 14	1460 ± 15	1471 ± 15
313.15	1302 ± 13	1295 ± 13	1367 ± 14	1363 ± 14	1433 ± 14	1432 ± 14	1468 ± 15	1480 ± 15
318.15	1307 ± 13	1300 ± 13	1374 ± 14	1369 ± 14	1439 ± 14	1438 ± 14	1475 ± 15	1487 ± 15
323.15	1313 ± 13	1306 ± 13	1381 ± 14	1376 ± 14	1444 ± 14	1446 ± 14	1483 ± 15	1495 ± 15

$$U_c(c_p) = \pm 0.01 \cdot c_p.$$

Tablica A27. Porównanie z literaturą izobarycznej pojemności cieplnej cieczy jonowych w temperaturze 298,15 K. Dane doświadczalne opublikowane w (Cwynar i in., 2023)

Akronim	c_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹) badania własne	c_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹) literatura	RD (%)
[PMPyr][NTf ₂]	1373 (Cwynar i in., 2023)	1345 (Liu i in., 2020)	2,04
		1383	-0,73

		(Zorębski i in., 2017a)	
		1357	1,17
		(Waliszewski i in., 2005)	
		1378	1,99
		(Rodrigues i in., 2016)	
		1392	1,00
[BMPyr][NTf ₂]	1406	(Zorębski i in., 2017a)	
	(Cwynar i in., 2023)	1401,2	0,34
		(Jagadeeswara Rao i in., 2009)	
		1639	2,67
[EMIm][SCN]	1684	(Zorębski i in., 2018)	
	(Cwynar i in., 2023)	1633	3,03
		(Ferreira i in., 2013)	
		1775	1,06
[EMIm][N(CN) ₂]	1794	(Freire i in., 2011)	
	(Cwynar i in., 2023)	1840	-2,56
		(Safarov i in., 2021)	
		1686	4,31
[EMIm][C(CN) ₃]	1762	(Zorębski i in., 2018)	
	(Cwynar i in., 2023)	1863	-5,73
		(Musiał i in., 2020)	
		1278	0,23
		(Zorębski i in., 2017a)	
[EMIm][NTf ₂]	1281	1290	-0,70
	(Cwynar i in., 2023)	(Rocha i in., 2012)	
		1296	-1,17
		(Parmar i in., 2021)	
		1345	-0,15
		(Zorębski i in., 2017a)	
[BMIm][NTf ₂]	1343	1349	-0,45
	(Cwynar i in., 2023)	(Rocha i in., 2012)	
		1359	-1,19
		(Parmar i in., 2022)	
[HMIm][NTf ₂]	1408	1399	0,64

	(Cwynar i in., 2023)	(Zorębski i in., 2017a)	
		1407	0,07
		(Rocha i in., 2012)	
		1430	-1,53
		(Parmar i in., 2022)	
		1476	-2,43
		(Zorębski i in., 2017a)	
[OMIm][NTf ₂]	1441 (Cwynar i in., 2023)	1452	-0,76
		(Rocha i in., 2012)	
		1481	-2,78
		(Parmar i in., 2022)	

Tablica A28. Cytowanie wyników dopasowania dla Równania 18 skopiowane z (Cwynar i in., 2023).

[PMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji BY-NC-ND

Table S23. Coefficients a_i of the c_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) Dependence on Temperature along with Standard Mean Deviation δ from the Regression Line.

System	a_2 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-3}$)	a_1 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-2}$)	a_0 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	δ_{c_p} ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
[PMPyr][NTf ₂]	76.0	108.3	1367.7	0.29
[PMPyr][NTf ₂] + 0.30 wt% in-house 16h MWCNTs	41.1	115.7	1385.9	3.1
[PMPyr][NTf ₂] + 1.0 wt% in-house 16h MWCNTs	-91.8	230.7	1383.3	0.36

[BMPyr][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji BY-NC-ND

Table S22. Coefficients a_i of the c_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) Dependence on Temperature along with Standard Mean Deviation δ from the Regression Line.

System	a_2 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-3}$)	a_1 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-2}$)	a_0 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	δc_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
[BMPyr][NTf ₂]	92.0	95.47	1401.8	3.1
[BMPyr][NTf ₂] + 0.20 wt% Nanocyl MWCNTs	114	138.6	1397.5	1.5
[BMPyr][NTf ₂] + 1.0 wt% Nanocyl MWCNTs	-12.2	179.1	1394.8	0.36
[BMPyr][NTf ₂] + 0.25 wt% in-house 16h MWCNTs	35.3	141.4	1382.5	0.30
[BMPyr][NTf ₂] + 1.0 wt% In-house 16h MWCNTs	-55.0	212.5	1397.2	0.29
[BMPyr][NTf ₂] + 1.0 wt% MWCNTs-COOH	-57.1	205.7	1388.1	0.71
[BMPyr][NTf ₂] + 1.0 wt% MWCNTs-OH	-110	230.7	1390.1	0.75

[EMIm][SCN] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji BY-NC-ND, fragment Table S26

Table S26. Coefficients a_i of the c_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) Dependence on Temperature along with Standard Mean Deviation δ from the Regression Line.

System	a_2 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-3}$)	a_1 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-2}$)	a_0 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	δc_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
[EMIm][SCN]	58.7	130.1	1677.2	0.36
[EMIm][SCN] + 0.75 wt% Tuball SWCNTs	-38.1	177.1	1688.8	0.98
[EMIm][SCN] + 1.0 wt% Tuball SWCNTs	-5.53	157.8	1688.1	0.29
[EMIm][SCN] + 1.0 wt% in-house 16h MWCNTs	162	131.4	1673.5	1.6

[EMIm][N(CN)₂], [EMIm][C(CN)₃], + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji BY-NC-ND

Table S28. Coefficients a_i of the c_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) Dependence on Temperature along with Standard Mean Deviation δ from the Regression Line.

System	a_2 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-3}$)	a_1 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-2}$)	a_0 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	δc_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
[EMIm][DCA]	-114	202.9	1785.0	1.7
[EMIm][DCA] + 1.0 wt% in-house 16h MWCNTs	-171	210.0	1746.6	0.73
[EMIm][TCM]	-105	175.7	1753.8	0.31
[EMIm][TCM] + 1.0 wt% in-house 16h MWCNTs	-105	197.1	1744.1	1.2

[EMIm][NTf₂], [BMIm][NTf₂], [HMIm][NTf₂], [OMIm][NTf₂] + in-house 16h MWCNTs skopiowane z (Cwynar i in., 2023) na licencji BY-NC-ND

Table S24. Coefficients a_i of the c_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) Dependence on Temperature along with Standard Mean Deviation δ from the Regression Line.

System	a_2 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-3}$)	a_1 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-2}$)	a_0 ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	δc_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
[EMIm][NTf ₂]	-105	161.4	1273.8	0.49
[EMIm][NTf ₂] + 1.0 wt% in- house 16h MWCNTs	-124	165.7	1267.0	0.65
[BMIm][NTf ₂]	-105	187.1	1334.0	0.31
[BMIm][NTf ₂] + 1.0 wt% in- house 16h MWCNTs	-81.0	170.7	1331.9	0.36
[HMIm][NTf ₂]	-105	170.0	1402.8	2.1
[HMIm][NTf ₂] + 1.0 wt% in- house 16h MWCNTs	-95.2	188.6	1397.7	0.72
[HMIm][NTf ₂] + 1.0 wt% MWCNTs-COOH	-186	190.7	1410.0	0.68
[HMIm][NTf ₂] + 1.0 wt% MWCNTs-OH	-138	190.7	1391.8	0.52
[OMIm][NTf ₂]	-105	201.4	1431.8	0.49
[OMIm][NTf ₂] + 1.0 wt% in- house 16h MWCNTs	-105	210.0	1441.5	0.67

Tablica A29. Obliczona dla cieczy bazowych molowa izobaryczna pojemność cieplna.

	C_p (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	K	K	K	K	K	K	K
[PMPyr][NTf ₂]	558,7	560,7	563,2	566,0	568,5	571,7	574,6
[BMPyr][NTf ₂]	590,1	593,9	597,3	600,2	603,2	605,7	608,3
[EMIm][SCN]	283,8	285,0	286,2	287,4	288,7	289,9	291,3
[EMIm][N(CN) ₂]	316,5	317,9	319,3	321,6	322,7	324,1	325,2
[EMIm][C(CN) ₃]	353,0	354,6	356,2	357,8	359,2	360,4	361,6
[EMIm][NTf ₂]	498,5	501,3	504,4	507,1	509,5	511,4	513,8
[BMIm][NTf ₂]	559,4	563,2	567,0	570,3	573,3	576,2	579,1
[HMIm][NTf ₂]	628,2	630,0	635,8	637,6	641,2	643,8	646,1
[OMIm][NTf ₂]	655,1	659,2	663,8	667,9	671,6	674,8	678,4

Tablica A30. Zestawienie cytotoxyczności wybranych układów Dane zostaną opublikowane w (Musiał i in., publikacja w przygotowaniu).

	IC ₅₀ (mg·mL ⁻¹)
[BMPyr][NTf ₂]	3,08 ± 0,14
+ 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	0,86 ± 0,05
+ 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	0,88 ± 0,02
+ 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	0,77 ± 0,02
+ 1,0% wag. in-house 16h MWCNTs	0,69 ± 0,04
[EMIm][SCN]	1,91 ± 0,05
+ 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1,80 ± 0,05
+ 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1,34 ± 0,05
+ 1% wag. in-house 16h MWCNTs	1,22 ± 0,07
[EMIm][N(CN) ₂]	2,50 ± 0,11
+ 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	2,55 ± 0,08
+ 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	2,60 ± 0,14
+ 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	2,63 ± 0,15
+ 1% wag. in-house 16h MWCNTs	2,59 ± 0,25
+ 2% wag. in-house 16h MWCNTs	2,30 ± 0,05
+ 3% wag. in-house 16h MWCNTs	1,97 ± 0,09

[EMIm][C(CN) ₃]	1,61 ± 0,06
+ 0,25% wag. in-house 16h MWCNTs	1,83 ± 0,02
+ 0,50% wag. in-house 16h MWCNTs	1,81 ± 0,02
+ 0,75% wag. in-house 16h MWCNTs	1,82 ± 0,03
+ 1% wag. in-house 16h MWCNTs	1,85 ± 0,04
+ 2% wag. in-house 16h MWCNTs	0,44 ± 0,02
+ 3% wag. in-house 16h MWCNTs	0,31 ± 0,07

Dodatek B

Zestawienie badań gęstości, lepkości, przewodnictwa cieplnego oraz właściwej izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych z nanocząstkami węglowymi.

Wykaz Tablic w Dodatku B

Tablica B1 Zestawienie badań gęstości nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecnych w literaturze.....	191
Tablica B2 Zestawienie badań lepkości nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecnych w literaturze.....	194
Tablica B3 Zestawienie badań przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecnych w literaturze.	200
Tablica B4 Zestawienie badań właściwej izobarycznej pojemności cieplnej nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecnych w literaturze.	207

Wykaz symboli użytych w Dodatku B

c – stężenie wagowe

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania

λ – przewodnictwo cieplne

c_p – właściwa izobaryczna pojemność cieplna

T – temperatura

d – średnica zewnętrzna

l - długość

MWCNTs – wielościenne nanorurki węglowe

MWCNTs-COOH – wielościenne nanorurki węglowe funkcjonalizowane grupą karboksylową

F-MWCNTs – wielościenne nanorurki węglowe funkcjonalizowane anionem 1-(3-amino)propylo-3-butyloimidazoliowym

SWCNTs – jednościenne nanorurki węglowe

Kationy i aniony cieczy jonowych:

[PMPyr]⁺ - kation 1-metylo-1-propylopirolidyniowy

[BMPyr]⁺ - kation 1-propylo-1-metylopirolidyniowy

[EMIm]⁺ - kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[EEIm]⁺ - kation 1-3-dietyloimidazoliowy

[BMIm]⁺ - kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[HMIm]⁺ - kation 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy

[OMIm]⁺ - kation 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy

[C₁₂MIm]⁺ - kation 1-dodekano-3-metyloimidazoliowy

[DMIm]⁺ - kation 1,3-dimetyloimidazoliowy

[OdMIm]⁺ - kation 1,2-dimetylo-3-oktyloimidazoliowy

[BdMIM]⁺ - kation 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy

[P_{14,6,6,6}]⁺ - kation P-tetradecylo-P,P,P,-triheksylofosfoniowy

[N_{4,1,1,1}]⁺ – kation N-butylo-N,N,N-trimetyloamoniowy

[NTf₂]⁻ - anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy

[SCN]⁻ - anion tiocyjanianowy

[N(CN)₂]⁻ - anion dicyjanoamidowy

[C(CN)₃]⁻ - anion tricyjanometanianowy

[PF₆]⁻ - anion heksafluorofosforanowy

[BF₄]⁻ - anion tetrafluoroborowy

[EtSO₄]⁻ - anion etylosiarczanowy

[HSO₄]⁻ - anion wodorosiarczanowy

[EtO]⁻ - anion etanianowy

[ButO]⁻ - anion butanianowy

[HexO]⁻ - anion heksanianowy

[OctO]⁻ - anion oktanianowy

[DecO]⁻ - anion dekanianowy

[TsO]⁻ - anion tosylianowy

[DEP]⁻ - anion dietylofosforanowy

[OTf]⁻ - anion trifluorometylosulfonylowy

[Phosph]⁻ - anion bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianowy

Tablica B31 Zestawienie badań gęstości nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecnych w literaturze

Ciecz jonowa	Nanocząstki węglowe	c (% wag.)	T (K)	Literatura	
[PMPyr][NTf ₂]	Nanocyl TM NC7000				
	MWCNTs ($d = 9,5$ nm, $l = 1,5$ μ m)	0 0,2	278,15 – 348,15	(Scheller i in., 2023)	
	in-house 16h	0			
	MWCNTs ($d = 60-80$ nm, $l = 770$ μ m)	0,30 0,65 1,0			
	[BMPyr][NTf ₂]	Baytubes C150 HP			
MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)		0 1,0 3,0	298,15 – 363,15		(Oster i in., 2018b)
Grafit (400 – 1200 nm)					
in-house 16h		0			
MWCNTs ($d = 60-80$ nm, $l = 770$ μ m)		0,25 0,50 0,75 1,0	278,15 – 348,15	(Scheller i in., 2023)	
[BMPyr][N(CN) ₂]	Baytubes C150 HP				
[BMPyr][N(CN) ₂]	MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0	293,2 – 343,2	(França i in., 2014)	
	in-house 7h	0			
[EMIm][SCN]	MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 440$ μ m)	0,50 0,75 1	278,15 – 348,15	(Józwiak i in., 2020b)	
	Tuball SWCNTs ($d = 2,0$ nm, $l = 5,0$ μ m)	0 0,10 0,25 0,50			
	in-house 16h	0			
	MWCNTs ($d = 60-80$ nm, $l = 770$ μ m)	0,10 0,25 0,50	278,15 – 348,15		
	MWCNTs-COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μ m)	0 0,005 0,01 0,05 0,10 0,50 1,0			298,15

	in-house 7h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 440$ μ m)	0 0,100 0,175 0,250 0,500	298,15 – 343,15	(Józwiak i in., 2021a)
	helikalne CNTs ($d = 100-200$ nm, $l = 1-10$ μ m)	0 0,5 0,50 1,0 3,0 5,0 10	298,15 – 343,15	(Józwiak i in., 2023)
	MWCNTs-COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μ m)	0 1,0 2,0 3,0	298,15 – 343,15	
[EMIm][N(CN) ₂]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0	293,2 – 343,2	(França i in., 2014)
[EMIm][EtSO ₄]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m) Grafit (400 – 1200 nm)	0 0,50 1,0 3,0	298,15 – 363,15	(Oster i in., 2018b)
[EMIm][DEP]	MWCNTs ($d = 20 - 40$ nm, $l = 1 - 2$ μ m)	0 0,20 0,50 1,0	298,15 – 323,15	(Xie i in., 2016)
[BMIm][NTf ₂]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m) Grafit (400 – 1200 nm)	0 0,50 1,0 3,0	298,15 – 363,15	(Oster i in., 2018b)
	Tlenek grafenu (17 nm)	0 1,0	293,15 – 333,15	(Hosseinghorbani i in., 2020)
[BdMIm][NTf ₂]	Czerń węglowa (4 nm)	0 0,5 1,0 2,5	353,15 – 473,15	(Bridges i in., 2011)
[BMIm][N(CN) ₂]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0 0	293,2 – 343,2	(França i in., 2014) (Oster i in., 2018b)

	Grafit (400 – 1200 nm)	1 3	298,15 – 363,15	
[BMIm][PF ₆]	MWCNTs (<i>d</i> = 10-80 nm, <i>l</i> = 1 - 2 μm)	0 0,0453 0,1325 0,2125 0,3025	293	(Shevelyova i in., 2013)
[HMIm][PF ₆]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50 1,0	298,15 – 363,15	(Oster i in., 2018b)
	Grafit (400 – 1200 nm)	3,0		
	MWCNTs (<i>d</i> = 90 – 120 nm)	0 0,05	293,15 – 343,15	(Asleshirin i in., 2022)
	Grafen (60 – 80 nm)	0,1 0,5		
[HMIm][BF ₄]	Grafen	0 0,03 0,06	303,15 – 473,15	(Liu i in., 2014)
[P _{14,6,6,6}][EtO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50 1,0 3,0	298,15 – 363,15	(Oster i in., 2019a)
	Grafit (400 – 1200 nm)			
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			
[P _{14,6,6,6}][ButO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50 1,0 3,0	298,15 – 363,15	(Oster i in., 2019a)
	Grafit (400 – 1200 nm)			
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			
[P _{14,6,6,6}][HexO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,5 1,0 3,0	298,15 – 363,15	(Oster i in., 2019a)
	Grafit (400 – 1200 nm)			
	Węgiel mezoporowaty			

	(rozmiar porów 20 – 40 nm)				
[P _{14,6,6,6}][OctO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0	298,15 – 363,15	(Oster i in., 2019a)	
	Grafit (400 – 1200 nm)	0,5			
		1,0			
		3,0			
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)				
[P _{14,6,6,6}][DecO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0	298,15 – 363,15	(Oster i in., 2019a)	
	Grafit (400 – 1200 nm)	0,5			
		1,0			
		3,0			
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)				
[N _{4,1,1,1}][NTf ₂]	Czerń węglowa (< 50 nm)	0 1,0	283 – 343	(Paul i in., 2014)	

Tablica B32 Zestawienie badań lepkości nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecnymi w literaturze.

Ciecz jonowa	Nanocząstki węglowe	c (% wag.)	T (K)	γ' (s ⁻¹)	Literatura
[PMPyr][NTf ₂]	in-house 16h MWCNTs (<i>d</i> = 60-80 nm, <i>l</i> = 770 μm)	0	98,15	0,1 – 200	(Scheller i in., 2023)
		0,10			
		0,25			
		0,50			
		0,75			
		1,0			
		2,0			
		3,0			
		5,0			
[BMPyr][NTf ₂]	in-house 16h MWCNTs (<i>d</i> = 60-80 nm, <i>l</i> = 770 μm)	0	298,15	0,1 – 200	(Scheller i in., 2023)
		0,10			
		0,25			
		0,50			
		0,75			
		1,0			

		3,0			
		4,0			
		5,0			
		0,2	298,15	25,8 – 258	(Józwiak i in., 2021b)
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60-80$ nm, $l = 770$ μ m)	0 0,50 1,0	298,15	1 – 100	(Dzida i in., 2022)
	Nanocyl™ NC7000 MWCNTs ($d = 9,5$ nm, $l = 1,5$ μ m)	0 0,20 0,50 1,0	298,15	1 – 100	
		0			
	in-house 7h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 440$ μ m)	0,01 0,10 0,25 0,50 0,75 1,0	298,15 - 343,15		
		0			
	Nanocyl™ NC7000 MWCNTs ($d = 9,5$ nm, $l = 1,5$ μ m)	0,01 0,10 0,25 0,50			
	Tuball™ SWCNTs ($d = 2,0$ nm, $l = 5,0$ μ m)	0 0,01 0,10		1 – 100	(Józwiak i in., 2020b)
	CheapTubes MWCNTs ($d = 20 - 40$ nm, $l = 10 - 30$ μ m)	0 0,01	298,15		
[EMIm][SCN]	Grafen CamGarph G1 ($d = 1,0$ nm, $l = 475$ μ m)	0,10 0,25 0,50 0,75			
	Węgiel aktywowany	1,0			
	Grafit				
	Sadza fulerenowa				
		0			
	MWNTs-COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μ m)	0,005 0,01 0,05 0,10 0,50 1,0	298,15	25,8 – 206,4	(Józwiak i in., 2020a)
		0			
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60-80$ nm, $l = 770$ μ m)	0,10 0,25 0,50 0,75 1,0	298,15	18,6 - 186	(Józwiak i in., 2023)

		2,0			
		3,0		5,6 – 56	
	helikalne CNTs ($d = 100\text{-}200\text{ nm}$, $l = 1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$)	0 0,5 0,50 0,75 5,0 10	298,15	18,6 - 186	
	MWNTs-COOH ($d = 50\text{ nm}$, $l < 500\text{ }\mu\text{m}$)	0 1,0 2,0 3,0 4,0	298,15	0,1 - 200	
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60\text{-}80\text{ nm}$, $l = 770\text{ }\mu\text{m}$)	0,2	298,15	25,8 – 258	(Józwiak i in., 2021b)
	MWCNTs 1225YJS* ($d = 8\text{ nm}$, $l = 0,5 - 2\text{ }\mu\text{m}$)				
	MWCNTs 1215MGA* ($d = 10 - 20\text{ nm}$, $l = 5 - 15\text{ }\mu\text{m}$)	0 1,0	289,15 – 373,15	$10^{-2} - 500$	(Pamies i in., 2019)
[EMIm][N(CN) ₂]	SWCNTs 1284Y* ($d = 1 - 2\text{ nm}$, $l = 5 - 30\text{ }\mu\text{m}$)				
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60\text{-}80\text{ nm}$, $l = 770\text{ }\mu\text{m}$)	0 0,10 0,25 0,50 0,75 1,0 2,0	298,15	18,6 – 186	(Józwiak i in., 2023)
		3,0		5,6 – 56	
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60\text{-}80\text{ nm}$, $l = 770\text{ }\mu\text{m}$)	0 0,10 0,25 0,50 0,75 1,0 2,0	298,15	18,6 – 186	(Józwiak i in., 2023)
[EMIm][C(CN) ₃]		3,0		5,6 - 56	
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60\text{-}80\text{ nm}$, $l = 770\text{ }\mu\text{m}$)	0,2	298,15	25,8 – 258	(Józwiak i in., 2021b)
[EMIm][NTf ₂]	MWCNTs ($d = 6 - 9\text{ nm}$, $l = 5\text{ }\mu\text{m}$)	0 0,10 0,25	298,15	1 – 99	(Parmar i in., 2021)

		0,50			
		0,75			
		1,0			
[EMIm][DEP]	MWCNTs ($d = 20 - 40 \text{ nm}$, $l = 1 - 2 \text{ }\mu\text{m}$)	0 0,20 0,50 1,0	298,15 – 323,15	-	(Xie i in., 2016)
[EMIm][EtO]	Grafen ($4 - 20 \text{ nm}$)	0 0,05 0,10 0,30 0,50 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0	293,15 – 373,15	1 – 500	(Zhang i in., 2019)
[EMIm][TsO]	MWCNTs 1225YJS ($d = 8 \text{ nm}$, $l = 0,5 - 2 \text{ }\mu\text{m}$) MWCNTs 1215MGA ($d = 10 - 20 \text{ nm}$, $l = 5 - 15 \text{ }\mu\text{m}$)	0 1,0	298,15 – 373,15	$10^{-3} - 500$	(Pamies i in., 2017)
[BMIm][NTf ₂]	Czerń węglowa (4 nm)	0 0,5 1,0	298,15	-	(Bridges i in., 2011)
[BdMIm][NTf ₂]	MWCNTs ($d = 20 - 25 \text{ nm}$, $l = 1 - 5 \text{ }\mu\text{m}$) SWCNTs ($d = 0,7 - 2,5 \text{ nm}$, $l = 0,5 - 10 \text{ }\mu\text{m}$) Czerń węglowa (4 nm) SGNF ($a = 40 - 50 \text{ nm}$ $b = 1 - 10 \text{ }\mu\text{m}$)	0 0,5	298,15	-	(Fox i in., 2013)
[BMIm][PF ₆]	F-MWCNTs ($d = 20 - 40 \text{ nm}$, $l = 5 - 15 \text{ }\mu\text{m}$)	0 0,02 0,04 0,06 0,08 0,10	298,15 318,15	0,05 – 1000	(Wang i in., 2010)
[HMIm][NTf ₂]	MWCNTs ($d = 20 - 30 \text{ nm}$, $l = 10 - 30 \text{ }\mu\text{m}$)	0 0,01 0,05 0,10 0,50	303 – 383	-	(Boldoo i in., 2021)

		1,0			
		0			
[HMIm][OTf]	MWCNTs ($d = 20 - 30$ nm, $l = 10 - 30$ μ m)	0,01 0,05 0,10 0,50 1,0	303 – 383	-	(Boldoo i in., 2021)
	Grafen	0 0,03 0,06	303,15 – 483,15	-	(Liu i in., 2014)
[HMIm][BF ₄]	Grafen	0 0,03	298,15 – 348,15	-	(Wang i in., 2012)
	MWCNTs				
	MWCNTs ($d = 90 - 120$ nm)	0 0,05	293,15 – 343,15	-	(Asleshirin i in., 2022)
	Grafen (60 – 80 nm)	0,1 0,5			
[HMIm][PF ₆]	MWCNTs ($d = 20 - 30$ nm, $l = 10 - 30$ μ m)	0 0,01 0,05 0,10 0,50 1,0	303 – 383	-	(Boldoo i in., 2021)
[C ₁₂ Mim][NTf ₂]	MWCNTs ($d = 20 - 30$ nm, $l = 10 - 30$ μ m)	0 0,01 0,05 0,10 0,50 1,0	303 – 383	-	(Boldoo i in., 2021)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,5 1,0 3,0	298,15 – 363,15	10	(Oster i in., 2019a)
[P _{14,6,6,6}][EtO]	Grafit (400 – 1200 nm)				
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)				
[P _{14,6,6,6}][ButO]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,5 1,0 3,0	298,15 – 363,15	10	(Oster i in., 2019a)
	Grafit (400 – 1200 nm)				

	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)					
[P _{14,6,6,6}][HexO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0				
	Grafit (400 – 1200 nm)	0,5 1,0	298,15 – 363,15	10	(Oster i in., 2019a)	
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)	3,0				
[P _{14,6,6,6}][OctO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0				
	Grafit (400 – 1200 nm)	0,5 1,0	298,15 – 363,15	10	(Oster i in., 2019a)	
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)	3,0				
[P _{14,6,6,6}][DecO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0				
	Grafit (400 – 1200 nm)	0,50 1,0	298,15 – 363,15	10	(Oster i in., 2019a)	
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)	3,0				
[P _{14,6,6,6}][Phosph]	MWCNTs (<i>d</i> = 50 – 60 nm, <i>l</i> = 10 – 20 μm)	0 0,10	289,15 – 333,15	3 – 30	(Ferreira i in., 2013)	
	[P _{14,6,6,6}][NTf ₂]	0 0,10 0,20	289,15 – 333,15	3 – 30	(Ferreira i in., 2013)	
[N _{4,1,1,1}][NTf ₂]	Czerń węglowa (< 50 nm)	0 1,0	293,15 – 363,15	1 – 17	(Paul i in., 2014)	

* - Nazwy handlowe nanorurek węglowych

Tablica B33 Zestawienie badań przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecnych w literaturze.

Ciecz jonowa	Nanocząstki węglowe	c (% wag.)	T (K)	Maksymalna zmiana λ (%)	Literatura	
[PMPyr][NTf₂]	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770$ μ m)	0 0,25 0,50 0,75 1,0	293,15 – 323,15	39,4 ($T = 298,15$ K, $c = 1,0\%$ wag.)	(Scheller i in., 2023)	
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 1,0	293 – 353	4,90 ($T = 293$ K, $c = 1,0\%$ wag.)		(Nieto de Castro i in., 2010)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0	278 – 358	27,0 ($T = 358$ K $c = 3,0\%$ wag.)		(Oster i in., 2019b)
	Grafit (400 – 1200 nm)	3,0		18,0 ($T = 298$ K $c = 3,0\%$ wag.)		
[BMPyr][NTf₂]	Nanocyl™ NC7000 MWCNTs ($d = 9,5$ nm, $l = 1,5$ μ m)	0 0,20 0,50 0,75 1,0	298,15	14,0 ($T = 298$ K $c = 3,0\%$ wag.)	(Dzida i in., 2022)	
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770$ μ m)	0 0,25 0,50 0,75 1,0	293,15 – 323,15	41 ($T = 298,15$ K, $c = 1s,0\%$ wag.)		(Scheller i in., 2023)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0	293 – 344	13,7 ($T = 344$ K $c = 1,0\%$ wag.)		
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0	293 – 344	32,2 ($T = 344$ K $c = 1,0\%$ wag.)		(França i in., 2018)
[EMIm][SCN]	Nanocyl™ NC7000 MWCNTs ($d = 9,5$ nm, $l = 1,5$ μ m)	0 0,01 0,10		11,3 ($T = 298,15$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Józwiak i in., 2020b)	
	in-house 7h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 440$ μ m)	0,25 0,50 0,75 1,0	298,15	43,1 ($T = 298,15$ K $c = 1,0\%$ wag.)		
	in-house 16h MWCNTs			43,9 ($T = 298,15$ K		

$(d = 60 - 80 \text{ nm},$ $l = 770 \text{ }\mu\text{m})$			$c = 1,0\% \text{ wag.})$	
CheapTubes			3,40	
MWCNTs			$(T = 298,15 \text{ K}$	
$(d = 20 - 40 \text{ nm},$ $l = 10 - 30 \text{ }\mu\text{m})$			$c = 1,0\% \text{ wag.})$	
Tuball TM			67,8	
SWCNTs			$(T = 298,15 \text{ K}$	
$(d = 2,0 \text{ nm},$ $l = 5,0 \text{ }\mu\text{m})$			$c = 1,0\% \text{ wag.})$	
Grafit			2,80	
			$(T = 298,15 \text{ K}$	
Węgiel aktywowany			1,1	
			$(T = 298,15 \text{ K}$	
			$c = 1,0\% \text{ wag.})$	
Grafen			$c = 1,0\% \text{ wag.})$	
CamGarph G1			7,90	
$(d = 1,0 \text{ nm},$ $l = 475 \text{ }\mu\text{m})$			$(T = 298,15 \text{ K}$	
			$c = 1,0\% \text{ wag.})$	
Sadza fulerenowa			1,10	
			$(T = 298,15 \text{ K}$	
			$c = 1,0\% \text{ wag.})$	
	0			
	0,005			
MWNTs-COOH	0,01		21,3	
$(d = 50 \text{ nm},$ $l < 500 \text{ }\mu\text{m})$	0,05	298,15	$(T = 298,15 \text{ K}$	(Józwiak i in., 2020a)
	0,10		$c = 1,0\% \text{ wag.})$	
	0,50			
	1,0			
in-house 7h	0			
MWCNTs	0,100	298,15	11,6	
$(d = 60 - 80 \text{ nm},$ $l = 440 \text{ }\mu\text{m})$	0,175	-	$(T = 343,15 \text{ K},$	(Józwiak i in., 2021a)
	0,250	343,15	$c = 0,25\% \text{ wag.})$	
	0			
	0,25			
	0,50			
in-house 16h	0,75	298,15	145	
MWCNTs	1,0	-	$(T = 298,15 \text{ K}$	
$(d = 60-80 \text{ nm},$ $l = 770 \text{ }\mu\text{m})$	2,0	323,15	$c = 5,0\% \text{ wag.})$	
	3,0			
	4,0			
	5,0			
	0			(Józwiak i in., 2023)
MWNTs-COOH	0,50	298,15	190	
$(d = 50 \text{ nm},$ $l < 500 \text{ }\mu\text{m})$	1,0	-	$(T = 298,15 \text{ K}$	
	2,0	323,15	$c = 5,0\% \text{ wag.})$	
	3,0			
	4,0			
helikalne CNTs	0	273,15	23,9	
$(d = 100-200 \text{ nm},$ $l = 1-10 \text{ }\mu\text{m})$	0,25	-	$(T = 298,15 \text{ K}$	
	0,50	373,15	$c = 10,0\% \text{ wag.})$	

		0,75			
		1,0			
		5,0			
		10			
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0	293 – 344	13,25 ($T = 344$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(França i in., 2014)
[EMIm][N(CN) ₂]	in-house 16h MWCNTs ($d = 60-80$ nm, $l = 770$ μ m)	0 0,25 0,50 0,75 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0	298,15 – 323,15	105 ($T = 298,15$ K $c = 5,0\%$ wag.)	(Józwiak i in., 2023)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0	293 – 343	20,9 ($T = 334$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(França i in., 2018)
[EMIm][C(CN) ₃]	in-house 16h MWCNTs ($d = 60-80$ nm, $l = 770$ μ m)	0 0,25 0,50 0,75 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0	298,15 – 323,15	196 ($T = 298,15$ K $c = 5,0\%$ wag.)	(Józwiak i in., 2023)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0 3,0	293 – 343	24,8 ($T = 343$ K $c = 3,0\%$ wag.)	(França i in., 2013)
[EMIm][EtSO ₄]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,50 1,0 3,0	278 – 358	24,3 ($T = 358$ K $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019b)
		0 0,05 0,10 0,30 0,50 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0	293,15 – 373,15	37,1 ($T = 373,15$ K $c = 5,0\%$ wag.)	(Zhang i in., 2019)
[EMIm][EtO]	Grafen (4 – 20 nm)				
	MWCNTs ($d = 20 - 40$ nm, $l = 1 - 2$ μ m)	0 0,20 0,50 1,0	298,15 – 353,15	9,7 ($T = 353,15$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Xie i in., 2016)
[EMIm][DEP]					

[EMIm][NTf₂]	Baytubes C150			2,43	(Ribeiro i in., 2013)
	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0	293 – 353	(<i>T</i> = 293 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	
[BMIm][SCN]	Baytubes C150			18,7	(França i in., 2018)
	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50 1,0	293 – 344	(<i>T</i> = 344 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	
[BMIm][N(CN)₂]	Baytubes C150			21,9	(Oster i in., 2019b)
	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50 1,0	278 – 358	(<i>T</i> = 358 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	
	Grafit (400 – 1200 nm)	3,0		13,3 (<i>T</i> = 327 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	
[BMIm][C(CN)₃]	Baytubes C150			16,51	(França i in., 2014)
	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50 1,0	293 – 344	(<i>T</i> = 344 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	
[BMIm][C(CN)₃]	Baytubes C150			15,3	(França i in., 2018)
	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50 1,0	293 – 344	(<i>T</i> = 334 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	
[BMIm][NTf₂]	Baytubes C150			27,5	(Oster i in., 2019b)
	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50 1,0 3,0	278 – 358	(<i>T</i> = 358 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	
	Baytubes C150	0		25,9	
[BMIm][NTf₂]	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0,50 1,0 3,0	293 – 343	(<i>T</i> = 293 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	(França i in., 2013)
	Baytubes C150	0		35,5	(Ribeiro i in., 2013)
	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0	293 – 353	(<i>T</i> = 293 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	
[BMIm][NTf₂]	Baytubes C150			35,54	(Nieto de Castro i in., 2012)
	HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0	298,15	(<i>T</i> = 298,15 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	
	Tlenek grafenu (17 nm)	0 1,0 2,0	288,15 – 318,15	6,5 (<i>T</i> = 318 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	
[BdMIm][NTf₂]	MWCNTs (<i>d</i> = 20 – 25 nm, <i>l</i> = 1 – 5 μm)			3,80 (<i>T</i> = 333,15 K <i>c</i> = 0,50% wag.)	(Fox i in., 2013)
	SWCNTs (<i>d</i> = 0,7 – 2,5 nm, <i>l</i> = 0,5 – 10 μm)	0 0,50	273,15 – 353,15	-0,80 (<i>T</i> = 333,15 K <i>c</i> = 0,50% wag.)	
	Czerń węglowa (4 nm)			-1,60 (<i>T</i> = 333,15 K <i>c</i> = 0,50% wag.)	

	Grafen ($a = 40 - 50$ nm $b = 1 - 10$ μ m)			-1,60 ($T = 333,15$ K $c = 0,50\%$ wag.)	
[BMIm][OTf]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 1,0	293 – 353	9,44 ($T = 293$ K, $c = 1,0\%$ wag.)	(Nieto de Castro i in., 2010)
[BMIm][PF ₆]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 1,0	293 – 353	3,40 ($T = 293$ K, $c = 1,0\%$ wag.)	(Nieto de Castro i in., 2010)
	MWCNTs ($d = 20 - 40$ nm, $l = 5 - 15$ μ m)	0 0,04 0,08	293,15 –	2,50 ($T = 333,15$ K $c = 0,1\%$ wag.)	(Wang i in., 2014)
	F-MWCNTs ($d = 20 - 40$ nm, $l = 5 - 15$ μ m)	0,10 0,12 0,16	323,15		
[BMIm][BF ₄]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 1,0	293 – 353	6,13 ($T = 293$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Ribeiro i in., 2013)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 1,0	298,15	6,13 ($T = 298,15$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Nieto de Castro i in., 2012)
	MWCNTs ($d = 20 - 30$ nm, $l = 10 - 30$ μ m)	0 0,01 0,05 0,50 1,0	303,15 – 363,15	7,5 ($T = 303,15$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Boldoo i in., 2022b)
[HMIm][NTf ₂]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 1,0	293 – 353	6,56 ($T = 293$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Ribeiro i in., 2013)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 1,0	298,15	6,81 ($T = 298,15$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Nieto de Castro i in., 2012)
[HMIm][OTf]	MWCNTs ($d = 20 - 30$ nm, $l = 10 - 30$ μ m)	0 0,01 0,05 0,50 1,0	303,15 – 363,15	3,25 ($T = 303,15$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Boldoo i in., 2021, 2022b)
	Grafen	0 0,01 0,03 0,06	298,15 – 473,15	22,9 ($T = 473,15$ K $c = 0,06\%$ wag.)	(Liu i in., 2014)
[HMIm][BF ₄]	Grafen	0 0,03 0,06	273,15 – 338,15	18,6 ($T = 338,15$ K $c = 0,06\%$ wag.)	(Wang i in., 2012)
	MWCNTs			13,2 ($T = 328,15$ K	

		<i>c</i> = 0,06% wag.)			
	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0	293 – 353	4,8 (<i>T</i> = 293 K, <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Nieto de Castro i in., 2010)
	MWCNTs (<i>d</i> = 90 – 120 nm)	0 0,05	283,15 –	148 (<i>T</i> = 328,15 K <i>c</i> = 0,50% wag.)	(Asleshirin i in., 2022)
	Grafen (60 – 80 nm)	0,10 0,50	323,15	139 (<i>T</i> = 328,15 K <i>c</i> = 0,50% wag.)	
[HMIIm][PF ₆]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50	278 – 358	24,6 (<i>T</i> = 347 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	(Oster i in., 2019b)
	Grafit (400 – 1200 nm)	1,0 3,0		18,5 (<i>T</i> = 308 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	
	MWCNTs (<i>d</i> = 20 – 30 nm, <i>l</i> = 10 – 30 μm)	0 0,01 0,05 0,50 1,0	303,15 – 363,15	8,39 (<i>T</i> = 303,15 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2021, 2022b)
	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0	293 – 353	1,8 (<i>T</i> = 293 K, <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Nieto de Castro i in., 2010)
	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0	293 – 353	6,56 (<i>T</i> = 293 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Ribeiro i in., 2013)
	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0	298,15	6,62 (<i>T</i> = 298,15 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Nieto de Castro i in., 2012)
[C ₁₂ MIm][NTf ₂]	MWCNTs (<i>d</i> = 20 – 30 nm, <i>l</i> = 10 – 30 μm)	0 0,01 0,05 0,50 1,0	303,15 – 363,15	12,1 (<i>T</i> = 303,15 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2021, 2022b)
[P _{14,6,6,6}][N(CN) ₂]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,50	293 – 335	-1,82 (<i>T</i> = 335,15 K <i>c</i> = 0,50% wag.)	(França i in., 2018)
[P _{14,6,6,6}][EtO]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 0,5 1,0	278 – 358	19,4 (<i>T</i> = 278 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	(Oster i in., 2019a)
	Grafit (400 – 1200 nm)	1,0 3,0		11,6 (<i>T</i> = 358 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	

	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			8,40 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)	
[P _{14,6,6,6}][ButO]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)			22,6 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)	
	Grafit (400 – 1200 nm)	0	278 – 358	10,7 ($T = 358$ K $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019a)
		0,5			
		1,0 3,0			
Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			11,4 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)		
[P _{14,6,6,6}][HexO]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)			21,4 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)	
	Grafit (400 – 1200 nm)	0	278 – 358	11,2 ($T = 358$ K $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019a)
		0,5			
		1,0 3,0			
Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			10,3 ($T = 358$ K $c = 3,0\%$ wag.)		
[P _{14,6,6,6}][OctO]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)			19,8 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)	
	Grafit (400 – 1200 nm)	0	278 – 358	12,0 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019a)
		0,5			
		1,0 3,0			
Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			9,5 ($T = 588$ K $c = 3,0\%$ wag.)		
[P _{14,6,6,6}][DecO]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)			22,0 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)	
	Grafit (400 – 1200 nm)	0	278 – 358	20,6 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019a)
		0,5			
		1,0 3,0			
Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			9,2 ($T = 278$ K $c = 3,0\%$ wag.)		
[P _{14,6,6,6}][Phosph]	MWCNTs ($d = 50 - 60$ nm, $l = 10 - 20$ μ m)	0 0,10	280 – 360	1,50 ($T = 280$ K $c = 0,1\%$ wag.)	(Ferreira i in., 2013)

[P _{14,6,6,6}][NTf ₂]	MWCNTs (<i>d</i> = 50 – 60 nm, <i>l</i> = 10 – 20 μm)	0 0,10 0,20	280 – 360	0,70 (<i>T</i> = 280 K <i>c</i> = 0,2% wag.)	(Ferreira i in., 2013)
[N _{4,1,1,1}][NTf ₂]	Czerń węglowa (<i>d</i> < 50 nm)	0 1,0	283 – 343	-0,50 (<i>T</i> = 323 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Paul i in., 2014)

Tablica B34 Zestawienie badań właściwej izobarycznej pojemności cieplej nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi obecnymi w literaturze.

Ciecz jonowa	Nanocząstki węglowe	<i>c</i> (%wag.)	<i>T</i> (K)	Maksymalna zmiana <i>c_p</i> (%)	Literatura	
[PMPyr][NTF ₂]	in-house 16h MWCNTs (<i>d</i> = 60-80 nm, <i>l</i> = 770 μm)	0 0,3 1,0	293,15 – 363,15	2,7 (<i>T</i> = 328,15 K, <i>c</i> = 1,0%wag.)	(Cwynar i in., 2023)	
	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0 3,0	293,15 – 363,15	12,0 (<i>T</i> = 308,15 K <i>c</i> = 3,0%wag.)		(Oster i in., 2018b)
	Grafit (400 – 1200 nm)			32,0 (<i>T</i> = 363,15 K <i>c</i> = 3,0%wag.)		
[BMPyr][NTf ₂]	Nanocyl™ NC7000 MWCNTs (<i>d</i> = 9,5 nm, <i>l</i> = 1,5 μm)	0 0,2 1,0	293,15 – 363,15	0,82 (<i>T</i> = 338,15 K, <i>c</i> = 1,0%wag.)	(Cwynar i in., 2023)	
	in-house 16h MWCNTs (<i>d</i> = 60-80 nm, <i>l</i> = 770 μm)	0 0,25 1,0	363,15 – 363,15	1,4 (<i>T</i> = 338,15 K, <i>c</i> = 1,0%wag.)		
	MWCNTs-COOH (<i>d</i> = 50 nm, <i>l</i> < 500 μm)	0 1,0	293,15 – 323,15	-0,64 (<i>T</i> = 293,15 K, <i>c</i> = 1,0%wag.)		
	MWCNTs-OH (<i>d</i> = 50 nm, <i>l</i> = 250 μm)			0,69 (<i>T</i> = 323,15 K, <i>c</i> = 1,0%wag.)		
[EMIm][SCN]	in-house 7h MWCNTs (<i>d</i> = 60 – 80 nm,	0 1,0	298,15	-0,36 (<i>T</i> = 298,15 K <i>c</i> = 1,0%wag.)	(Józwiak i in., 2020b)	

$l = 440 \mu\text{m}$					
in-house 16h MWCNTs ($d = 60\text{-}80 \text{ nm}$, $l = 770 \mu\text{m}$)	0 1,0			-0,24 ($T = 298,15 \text{ K}$, $c = 1,0\%$ wag.)	
Tuball TM SWCNTs ($d = 2,0 \text{ nm}$, $l = 5,0 \mu\text{m}$)	0 0,75 1,0			1,4 ($T = 298,15 \text{ K}$ $c = 1,0\%$ wag.)	
in-house 7h MWCNTs ($d = 60 - 80 \text{ nm}$, $l = 440 \mu\text{m}$)	0 1,0	298,15 - 343,15		-0,80 ($T = 343,15 \text{ K}$, $c = 1,0\%$ wag.)	(Józwiak i in., 2021a)
in-house 7h MWCNTs ($d = 60 - 80 \text{ nm}$, $l = 440 \mu\text{m}$)	0 1,0			-2,6 ($T = 323,15 \text{ K}$, $c = 0,75\%$ wag.)	
in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80 \text{ nm}$, $l = 770 \mu\text{m}$)	0 1,0	293,15 - 323,15		0,35 ($T = 323,15 \text{ K}$, $c = 1,0\%$ wag.)	
h-CNTs ($d = 100 \text{ nm}$, $l = 1\text{-}10 \mu\text{m}$)	0 1,0			-0,77 ($T = 298,15 \text{ K}$, $c = 1,0\%$ wag.)	
MWCNTs-C18 ($d = 45 \text{ nm}$, $l = 250 \mu\text{m}$)	0 2,5	293,15 -		0,53 ($T = 318,15 \text{ K}$, $c = 1,0\%$ wag.)	(Cwynar i in., 2023)
MWCNTs- PEG ($d = 45 \text{ nm}$, $l = 250 \mu\text{m}$)	0 1,0	363,15		2,7 ($T = 363,15 \text{ K}$, $c = 1,0\%$ wag.)	
	0 0,10 0,25 0,50 0,75 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0	293,15 - 323,15		2,6 ($T = 323,15 \text{ K}$, $c = 5,0\%$ wag.)	

[EMIm][SCN]	SWCNTs ($d = 1,6$ nm, $l = 5$ μm)	0	293,15	1,1 ($T =$	(Cwynar i in., 2023)
		0,75 1,0	– 363,15	318,15 K, $c =$ 0,75% wag.)	
[EMIm][N(CN)₂]	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770$ μm)	0	293,15	-2,2 ($T = 293,15$ K	(Cwynar i in., 2023)
		1,0	– 323,15	$c =$ 1,0% wag.)	
[EMIm][C(CN)₃]	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770$ μm)	0	293,15	-0,57 ($T = 298,15$ K	(Cwynar i in., 2023)
		1,0	– 323,15	$c =$ 1,0% wag.)	
[EMIm][EtSO₄]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μm)	0	293,15	10,8 ($T = 293,15$ K	(Oster i in., 2018b)
		0,5 1,0 3,0	– 363,15	$c =$ 3,0% wag.)	
[EMIm][EtSO₄]	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770$ μm)			-0,93 ($T =$	(Cwynar i in., 2023)
				293,15 K, $c =$ 1,0% wag.)	
		0	293,15	-0,68 ($T =$	
[EMIm][NTf₂]	MWCNTs- COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μm)	1,0	– 323,15	298,15 K, $c =$ 1,0% wag.)	(Cwynar i in., 2023)
				-0,66 ($T =$	
[EMIm][NTf₂]	MWCNTs-OH ($d = 50$ nm, $l = 250$ μm)			318,15 K, $c =$ 1,0% wag.)	(Parmar i in., 2021)
		0	293 –	-2,47 ($T = 331,15$ K	
[EMIm][NTf₂]	MWCNTs ($d = 6 - 9$ nm, $l = 5$ μm)	0,01	343	$c =$ 1,0% wag.)	(Parmar i in., 2022)
		0,25 0,50 0,75 1,0	–	-2,47 ($T = 331,15$ K	
[EMIm][NTf₂]	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770$ μm)	0	293,15	$c =$ 1,0% wag.)	(Cwynar i in., 2023)
		1,0	– 323,15	-0,55 ($T = 293,15$ K	

[EMIm][DEP]	MWCNTs-COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μ m)	0 1,0	293,15 – 323,15	-0,62 ($T = 293,15$ K, $c = 1,0\%$ wag.)	(Cwynar i in., 2023)
[EMIm][EtO]	Grafen (4 – 20 nm)	0 0,05 0,10 0,30 0,50 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0	303,15 – 383,15	-2,38 ($T = 343,15$ K, $c = 5,0\%$ wag.)	(Zhang i in., 2019)
	MWCNTs-COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μ m)	0 1,0	293,15 – 323,15	-0,84 ($T = 303,15$ K, $c = 1,0\%$ wag.)	(Cwynar i in., 2023)
[EEIm][EtSO ₄]	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770$ μ m)	0 0,50	293,15 – 323,15	-0,26 ($T = 293,15$ K, $c = 1,0\%$ wag.)	(Cwynar i in., 2023)
[EEIm][HSO ₄]	MWCNTs-COOH ($d = 50$ nm, $l < 500$ μ m)	0 1,0	293,15 – 323,15	1,12 ($T = 323,15$ K, $c = 1,0\%$ wag.)	(Cwynar i in., 2023)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10$ μ m)	0 0,5 1,0 3,0	293,15 – 363,15	12,2 ($T = 313,15$ K $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2018b)
[BMIm][NTf ₂]	MWCNTs ($d = 6 - 9$ nm, $l = 5$ μ m)	0 1,0	293 – 343	-0,50 ($T = 294$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Parmar i in., 2022)
	Tlenek grafenu (17 nm)	0 0,5 1,0 2,0	288,15 – 338,15	43 ($T = 338,15$ K, $c = 2,0\%$ wag.)	(Hosseinghorbani i in., 2020)
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770$ μ m)	0 1,0	293,15 – 323,15	-0,36 ($T = 318,15$ K $c = 1,0\%$ wag.)	(Cwynar i in., 2023)

[BdMIm][NTf ₂]	Czerń węglowa (4 nm)	0 0,50 1,0 2,5	337,15 – 437,15	-30,4 (<i>T</i> = 437,15 K, <i>c</i> = 2,5% wag.)	(Bridges i in., 2011)	
[BMIm][N(CN) ₂]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm) Grafit (400 – 1200 nm)	0 0,5 1,0 3,0	293,15 – 363,15	13,2 (<i>T</i> = 293,15 K <i>c</i> = 3,0% wag.) 34,0 (<i>T</i> = 363,15 K <i>c</i> = 3,0% wag.)	(Oster i in., 2018b)	
[BMIm][PF ₆]	Baytubes C150 HP MWCNTs (<i>d</i> = 13 - 16 nm, <i>l</i> = 1 - 10 μm)	0 1,0 1,5	308 – 423	2,4 (<i>T</i> = 353 K, <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Nieto de Castro i in., 2010)	
[HMIm][NTf ₂]	MWCNTs (<i>d</i> = 20 – 30 nm, <i>l</i> = 10 – 30 μm)	0				
		0,01		-15,4		
		0,05	303 –	(<i>T</i> = 303 K, <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2021)	
		0,10	384			
		0,50				
		1,0				
MWCNTs (<i>d</i> = 6 – 9 nm, <i>l</i> = 5 μm)	0			-15,0		
	0,01		303 –	(<i>T</i> = 303 K, <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2022b)	
	0,05	363				
MWCNTs (<i>d</i> = 6 – 9 nm, <i>l</i> = 5 μm)	0		293 –	-0,43 (<i>T</i> = 298 K <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Parmar i in., 2022)	
	1,0	343				
in-house 16h MWCNTs (<i>d</i> = 60-80 nm, <i>l</i> = 770 μm)				-0,49 (<i>T</i> = 313,15 K, <i>c</i> = 1,0% wag.)		
MWCNTs- COOH (<i>d</i> = 50 nm, <i>l</i> < 500 μm)	0		293,15	0,78 (<i>T</i> = 298,15 K, <i>c</i> = 1,0% wag.)	(Cwynar i in., 2023)	
	1,0		353,15			
MWCNTs-OH (<i>d</i> = 50 nm, <i>l</i> = 250 μm)				-0,85 (<i>T</i> = 293,15 K, <i>c</i> = 1,0% wag.)		
[HMIm][OTf]	MWCNTs (<i>d</i> = 20 – 30 nm,	0 0,01 0,05	303 – 384	-11,10 (<i>T</i> = 384 K,	(Boldoo i in., 2021)	

	$l = 10 - 30 \mu\text{m}$	0,10 0,50 1,0		$c =$ 1,0% wag.)	
		0 0,01 0,05 0,50 1,0	303,15 – 363,15	-12,7 ($T = 303 \text{ K}$, $c =$ 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2022b)
	Grafen	0 0,03 0,06	298,15 – 488,15	-1,3 ($T =$ 373,15 K, $c =$ 0,06% wag.)	(Liu i in., 2014)
[HMIm][BF ₄]	Grafen	0 0,03 0,06	293,15 – 353,15	-0,90 ($T = 293 \text{ K}$, $c =$ 0,06% wag.)	(Wang i in., 2012)
	MWCNTs	0 0,5	298,15 – 618,15	19 ($T = 330 \text{ K}$, $c =$ 0,5% wag.)	(Asleshirin i in., 2022)
	MWCNTs ($d = 90 - 120$)	0 0,5	298,15 – 618,15	12 ($T = 310 \text{ K}$, $c =$ 0,5% wag.)	
	Grafen (60 – 80 nm)	0 0,01 0,05 0,10 0,50 1,0	303 – 384	-11 ($T = 384 \text{ K}$, $c =$ 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2021)
[HMIm][PF ₆]	MWCNTs ($d = 20 - 30$ nm, $l = 10 - 30 \mu\text{m}$)	0 0,01 0,05 0,50 1,0	303,15 – 363,15	-10 ($T = 303 \text{ K}$, $c =$ 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2022b)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10 \mu\text{m}$)	0 0,5 1,0	293,15 – 363,15	13 ($T = 293,15 \text{ K}$ $c =$ 3,0% wag.)	(Oster i in., 2018b)
	Grafit (400 – 1200 nm)	3,0	363,15	32 ($T = 348,15 \text{ K}$ $c =$ 3,0% wag.)	
[OMIm][NTf ₂]	MWCNTs ($d = 6 - 9 \text{ nm}$, $l = 5 \mu\text{m}$)	0 1,0	293 – 343	-0,80 ($T = 296 \text{ K}$	(Parmar i in., 2022)

				$c =$ 1,0% wag.)	
	in-house 16h MWCNTs ($d = 60 - 80$ nm, $l = 770 \mu\text{m}$)	0 1,0	293,15 – 323,15	0,82 ($T = 313,15$ K $c =$ 1,0% wag.)	(Cwynar i in., 2023)
[C ₁₀ MIm][NTf ₂]	MWCNTs ($d = 6 - 9$ nm, $l = 5 \mu\text{m}$)	0 1,0	293 – 343	1,71 ($T = 343$ K $c =$ 1,0% wag.)	(Parmar i in., 2022)
		0 0,01 0,05 0,10 0,50 1,0		-17 ($T = 384$ K, $c =$ 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2021)
[C ₁₂ MIm][NTf ₂]	MWCNTs ($d = 20 - 30$ nm, $l = 10 - 30 \mu\text{m}$)		303 – 384		
		0 0,01 0,05 0,50 1,0	303,15 – 3 63,15	-17 ($T = 303$ K, $c =$ 1,0% wag.)	(Boldoo i in., 2022b)
	MWCNTs ($d = 6 - 9$ nm, $l = 5 \mu\text{m}$)	0 1,0	293 – 343	0,86 ($T = 294$ K $c =$ 1,0% wag.)	(Parmar i in., 2022)
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10 \mu\text{m}$)			12 ($T =$ 298,15 K, $c =$ 3,0% wag.)	
[P _{14,6,6,6}][EtO]	Grafit (400 – 1200 nm)	0 0,5 1,0 3,0	298,15 – 363,15	35 ($T =$ 363,15 K, $c =$ 3,0% wag.)	(Oster i in., 2019a)
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			28 ($T =$ 363,15 K, $c =$ 3,0% wag.)	
[P _{14,6,6,6}][ButO]	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10 \mu\text{m}$)	0 0,5 1,0 3,0	298,15 – 363,15	10 ($T =$ 298,15 K, $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019a)
	Grafit (400 – 1200 nm)			36 ($T =$ 363,15 K, $c =$ 3,0% wag.)	

	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			31 ($T = 363,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10 \mu\text{m}$)			11 ($T = 298,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	
[P _{14,6,6,6}][HexO]	Grafit (400 – 1200 nm)	0 0,5 1,0 3,0	298,15 – 363,15	35 ($T = 363,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019a)
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			30 ($T = 363,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10 \mu\text{m}$)			12 ($T = 298,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	
[P _{14,6,6,6}][OctO]	Grafit (400 – 1200 nm)	0 0,5 1,0 3,0	298,15 – 363,15	33 ($T = 363,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019a)
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			28 ($T = 363,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	
	Baytubes C150 HP MWCNTs ($d = 13 - 16$ nm, $l = 1 - 10 \mu\text{m}$)			12 ($T = 298,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	
[P _{14,6,6,6}][DecO]	Grafit (400 – 1200 nm)	0 0,5 1,0 3,0	298,15 – 363,15	33 ($T = 363,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	(Oster i in., 2019a)
	Węgiel mezoporowaty (rozmiar porów 20 – 40 nm)			29 ($T = 363,15$ K, $c = 3,0\%$ wag.)	
[P _{14,6,6,6}][Phosph]	MWCNTs	0 0,10	310 – 515	8,0	(Ferreira i in., 2013)

				($d = 50 - 60$ nm, $l = 10 - 20 \mu\text{m}$)	($T =$ 363,15 K, $c =$ 3,0% wag.)	
[P _{14,6,6,6}][NTf ₂]	MWCNTs	0	310 -	($d = 50 - 60$ nm, $l = 10 - 20 \mu\text{m}$)	13 ($T =$ 350,15 K, $c =$ 3,0% wag.)	(Ferreira i in., 2013)
		0,10 0,20	515			

Wykaz cytowanych w tekście prac naukowych

Akbari E., & Buntat Z. (2017). Benefits of using carbon nanotubes in fuel cells: A review.

International Journal of Energy Research, 41(1), 92–102. <https://doi.org/10.1002/er.3600>

Ali N., Teixeira J. A., & Addali A. (2018). A Review on Nanofluids: Fabrication, Stability, and

Thermophysical Properties. *Journal of Nanomaterials*, 2018, e6978130.

<https://doi.org/10.1155/2018/6978130>

Aljasmi A., AlJimiz A. S., AlKhalidi K. H. A. E., & AlTuwaim M. S. (2022). Dependency of

Physicochemical Properties of Imidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide-Based

Ionic Liquids on Temperature and Alkyl Chain. *Journal of Chemical & Engineering*

Data, 67(4), 858–868. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00919>

Alonso L., Arce A., Francisco M., & Soto A. (2010). Extraction Ability of Nitrogen-Containing

Compounds Involved in the Desulfurization of Fuels by Using Ionic Liquids. *Journal of*

Chemical & Engineering Data, 55(9), 3262–3267. <https://doi.org/10.1021/je100075m>

Anantharaj R., & Banerjee T. (2011). Phase Behaviour of 1-Ethyl-3-methylimidazolium

Thiocyanate Ionic Liquid with Catalytic Deactivated Compounds and Water at Several

Temperatures: Experiments and Theoretical Predictions. *International Journal of*

Chemical Engineering, 2011, e209435. <https://doi.org/10.1155/2011/209435>

Andreatta A. E., Arce A., Rodil E., & Soto A. (2010). Physical properties and phase equilibria of

the system isopropyl acetate+isopropanol+1-octyl-3-methyl-imidazolium

bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Fluid Phase Equilibria*, 287(2), 84–94.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.09.015>

Andrews R., Jacques D., Qian D., & Rantell T. (2002). Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application. *Accounts of Chemical Research*, 35(12), 1008–1017.

<https://doi.org/10.1021/ar010151m>

Angell C. A., Ansari Y., & Zhao Z. (2012). Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discussions*, 154(0), 9–27. <https://doi.org/10.1039/C1FD00112D>

Arora B., & Attri P. (2020). Carbon Nanotubes (CNTs): A Potential Nanomaterial for Water Purification. *Journal of Composites Science*, 4(3), Article 3.

<https://doi.org/10.3390/jcs4030135>

Arosa Y., Algnamat B. S., Rodríguez C. D., Lago E. L., Varela L. M., & de la Fuente R. (2018). Modeling the Temperature-Dependent Material Dispersion of Imidazolium-Based Ionic Liquids in the VIS-NIR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(51), 29470–29478.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08971>

Asleshirin S., Mazaheri H., Omidkhah M. R., & Hassani Joshaghani A. (2022). Investigation of Thermophysical Properties of Io Nanofluids Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes and Graphene. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(2), 380–391.

<https://doi.org/10.30492/ijcce.2020.121326.4273>

Bakthavatchalam B., Habib K., Saidur R., Saha B. B., & Irshad K. (2020). Comprehensive study on nanofluid and ionanofluid for heat transfer enhancement: A review on current and future perspective. *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112787.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112787>

Bakthavatchalam B., Habib K., Wilfred C. D., Saidur R., & Saha B. B. (2022). Comparative evaluation on the thermal properties and stability of MWCNT nanofluid with conventional surfactants and ionic liquid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(1), 393–408. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10374-x>

- Balducci A. (2018). Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries. W B. Kirchner & E. Perlt (Red.), *Ionic Liquids II* (s. 1–27). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-89794-3_1
- Boldoo T., Chinnasamy V., Kim M., & Cho H. (2022a). CO₂ entrapment using 1–hexyl-3–methyl-imidazolium room temperature ionic liquids with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of CO₂ Utilization*, 66, 102285. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102285>
- Boldoo T., Lee M., & Cho H. (2022b). Enhancing the solar energy conversion and harvesting characteristics of multiwalled carbon nanotubes-modified 1-hexyl-3-methyl-imidazolium cation ionic liquids. *International Journal of Energy Research*, 46(7), 8891–8907. <https://doi.org/10.1002/er.7763>
- Boldoo T., Lee M., Kang Y. T., & Cho H. (2021). Development of artificial neural network model for predicting dynamic viscosity and specific heat of MWCNT nanoparticle-enhanced ionic liquids with different [HMIM]-cation base agents. *Journal of Molecular Liquids*, 341, 117356. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117356>
- Boncel S., Jędrysiak R. G., Czerw M., Kolanowska A., Blacha A. W., Imielski M., Józwiak B., Dzida M. H., Greer H. F., & Sobotnicki A. (2022). Paintable Carbon Nanotube Coating-Based Textronics for Sustained Holter-Type Electrocardiography. *ACS Applied Nano Materials*, 5(10), 15762–15774. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03904>
- Bridges N. J., Visser A. E., & Fox E. B. (2011). Potential of Nanoparticle-Enhanced Ionic Liquids (NEILs) as Advanced Heat-Transfer Fluids. *Energy & Fuels*, 25(10), 4862–4864. <https://doi.org/10.1021/ef2012084>
- Canongia Lopes J. N. A., & Pádua A. A. H. (2006). Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(7), 3330–3335. <https://doi.org/10.1021/jp056006y>

- Cavieres J., José Inestrosa-Izurieta M., Vasco D. A., & Urzúa J. I. (2022). Ionanofluids based on ionic liquid mixtures, a new approach as an alternative material for solar energy storage. *Journal of Molecular Liquids*, 351, 118677. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118677>
- Chandrasekar M., & Suresh S. (2009). A Review on the Mechanisms of Heat Transport in Nanofluids. *Heat Transfer Engineering*, 30(14), 1136–1150. <https://doi.org/10.1080/01457630902972744>
- Chen H., Ding Y., & Tan C. (2007). Rheological behaviour of nanofluids. *New Journal of Physics*, 9(10), 367. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/367>
- Chernikova E. A., Glukhov L. M., Krasovskiy V. G., Kustov L. M., Vorobyeva M. G., & Koroteev A. A. (2015). Ionic liquids as heat transfer fluids: Comparison with known systems, possible applications, advantages and disadvantages. *Russian Chemical Reviews*, 84(8), 875. <https://doi.org/10.1070/RCR4510>
- Choi S. U. S., & Eastman J. A. (1995). *Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles* (ANL/MSD/CP-84938; CONF-951135-29). Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States). <https://www.osti.gov/biblio/196525>
- Cwynar K., Dziadosz J., Scheller Ł., Zorębski E., Jędrysiak R., Kolanowska A., Blacha A., Boncel S., & Dzida M. (2023). On isobaric heat capacity of ionanofluids with carbon nanotubes – An experimental study. *Journal of Molecular Liquids*, 387, 122535. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122535>
- Das L., Rubbi F., Habib K., Aslfattahi N., Saidur R., Baran Saha B., Algarni S., Irshad K., & Alqahtani T. (2021). State-of-the-art ionic liquid & ionanofluids incorporated with advanced nanomaterials for solar energy applications. *Journal of Molecular Liquids*, 336, 116563. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116563>
- Duangthongsuk W., & Wongwises S. (2009). Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂-water nanofluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33(4), 706–714. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2009.01.005>

- Dupont J. (2011). From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey. *Accounts of Chemical Research*, 44(11), 1223–1231. <https://doi.org/10.1021/ar2000937>
- Dzida M., Boncel S., Józwiak B., Greer H. F., Dulski M., Scheller Ł., Golba A., Flamholz R., Dzido G., Dziadosz J., Kolanowska A., Jędrzyak R., Blacha A., Cwynar K., Zorębski E., Bernardes C. E. S., Lourenço M. J. V., & Nieto de Castro C. A. (2022). High-Performance Ionanofluids from Subzipped Carbon Nanotube Networks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(45), 50836–50848. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c14057>
- Eftekhari A. (2017). Supercapacitors utilising ionic liquids. *Energy Storage Materials*, 9, 47–69. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.06.009>
- Einstein A. (1911). Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen”. *Annalen Der Physik*, 339(3), 591–592. <https://doi.org/10.1002/andp.19113390313>
- Fabre E., & Murshed S. M. S. (2021). A comprehensive review of thermophysical properties and prospects of ionanocolloids in thermal energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151, 111593. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111593>
- Faizan M., Ahmed R., & Ali H. M. (2021). A critical review on thermophysical and electrochemical properties of Ionanofluids (nanoparticles dispersed in ionic liquids) and their applications. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 124, 391–423. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.02.004>
- Falvo M. R., Clary G. J., Taylor R. M., Chi V., Brooks F. P., Washburn S., & Superfine R. (1997). Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, 389(6651), Article 6651. <https://doi.org/10.1038/39282>
- Feng R., Zhao D., & Guo Y. (2010). Revisiting Characteristics of Ionic Liquids: A Review for Further Application Development. *Journal of Environmental Protection*, 01(02), Article 02. <https://doi.org/10.4236/jep.2010.12012>

- Fernandes A. M., Rocha M. A. A., Freire M. G., Marrucho I. M., Coutinho J. A. P., & Santos L. M. N. B. F. (2011). Evaluation of Cation–Anion Interaction Strength in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, *115*(14), 4033–4041.
<https://doi.org/10.1021/jp201084x>
- Ferreira A. G. M., Simões P. N., Ferreira A. F., Fonseca M. A., Oliveira M. S. A., & Trino A. S. M. (2013). Transport and thermal properties of quaternary phosphonium ionic liquids and IoNanofluids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *64*, 80–92.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.04.013>
- Fox E. B., Visser A. E., Bridges N. J., & Amoroso J. W. (2013). Thermophysical Properties of Nanoparticle-Enhanced Ionic Liquids (NEILs) Heat-Transfer Fluids. *Energy & Fuels*, *27*(6), 3385–3393. <https://doi.org/10.1021/ef4002617>
- França J. M. P., Lourenço M. J. V., Murshed S. M. S., Pádua A. A. H., & Nieto de Castro C. A. (2018). Thermal Conductivity of Ionic Liquids and IoNanofluids and Their Feasibility as Heat Transfer Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *57*(18), 6516–6529.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04770>
- França J. M. P., Nieto de Castro C. A., & Pádua A. A. H. (2017). Molecular interactions and thermal transport in ionic liquids with carbon nanomaterials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(26), 17075–17087. <https://doi.org/10.1039/C7CP01952A>
- França J. M. P., Reis F., Vieira S. I. C., Lourenço M. J. V., Santos F. J. V., Nieto de Castro C. A., & Pádua A. A. H. (2014). Thermophysical properties of ionic liquid dicyanamide (DCA) nanosystems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *79*, 248–257.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.05.008>
- França J. M. P., Vieira S. I. C., Lourenço M. J. V., Murshed S. M. S., & Nieto de Castro C. A. (2013). Thermal Conductivity of [C₄mim][(CF₃SO₂)₂N] and [C₂mim][EtSO₄] and Their IoNanofluids with Carbon Nanotubes: Experiment and Theory. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *58*(2), 467–476. <https://doi.org/10.1021/jc301183r>

- Fredlake C. P., Crosthwaite J. M., Hert D. G., Aki S. N. V. K., & Brennecke J. F. (2004). Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954–964. <https://doi.org/10.1021/je034261a>
- Freire M. G., Teles A. R. R., Rocha M. A. A., Schröder B., Neves C. M. S. S., Carvalho P. J., Evtuguin D. V., Santos L. M. N. B. F., & Coutinho J. A. P. (2011). Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(12), 4813–4822. <https://doi.org/10.1021/je200790q>
- Fröba A. P., Rausch M. H., Krzeminski K., Assenbaum D., Wasserscheid P., & Leipertz A. (2010). Thermal Conductivity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction. *International Journal of Thermophysics*, 31(11), 2059–2077. <https://doi.org/10.1007/s10765-010-0889-3>
- Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y., Yamamoto T., Takigawa T., Ishii N., & Aida T. (2003). Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 300(5628), 2072–2074. <https://doi.org/10.1126/science.1082289>
- Ge R., Hardacre C., Nancarrow P., & Rooney D. W. (2007). Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(5), 1819–1823. <https://doi.org/10.1021/je700176d>
- Goel N., Taylor R. A., & Otanicar T. (2020). A review of nanofluid-based direct absorption solar collectors: Design considerations and experiments with hybrid PV/Thermal and direct steam generation collectors. *Renewable Energy*, 145, 903–913. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.097>
- González B., & González E. J. (2014). Physical properties of the pure 1-methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid and its binary mixtures with alcohols. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.08.021>

- Gouveia A. S. L., Tomé L. C., & Marrucho I. M. (2016). Density, Viscosity, and Refractive Index of Ionic Liquid Mixtures Containing Cyano and Amino Acid-Based Anions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *61*(1), 83–93.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00242>
- Greer A. J., Jacquemin J., & Hardacre C. (2020). Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules*, *25*(21), Article 21. <https://doi.org/10.3390/molecules25215207>
- Hallett J. P., & Welton T. (2011). Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews*, *111*(5), 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- Harris P. J. F. (2004). Carbon nanotube composites. *International Materials Reviews*, *49*(1), 31–43. <https://doi.org/10.1179/095066004225010505>
- Hentschke R. (2016). On the specific heat capacity enhancement in nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, *11*(1), Article 1. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1188-5>
- Hosseinghorbani A., Mozaffarian M., & Pazuki G. (2020). Application of graphene oxide IoNanofluid as a superior heat transfer fluid in concentrated solar power plants. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, *111*, 104450.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.104450>
- Hunt P. A., Ashworth C. R., & Matthews R. P. (2015). Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, *44*(5), 1257–1288. <https://doi.org/10.1039/C4CS00278D>
- Ibrahim K. S. (2013). Carbon nanotubes-properties and applications: A review. *Carbon Letters*, *14*(3), 131–144. <https://doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.131>
- Iijima S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, *354*(6348), Article 6348.
<https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Jagadeeswara Rao Ch., Venkata Krishnan R., Venkatesan K. A., Nagarajan K., & Srinivasan T. G. (2009). Thermochemical properties of some bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide based room temperature ionic liquids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *97*(3), 937–943. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0193-2>

- Józwiak B., & Boncel S. (2020). Rheology of ionanofluids – A review. *Journal of Molecular Liquids*, 302, 112568. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112568>
- Józwiak B., Dziadosz J., Golba A., Cwynar K., Dzido G., Zorębski E., Kolanowska A., Jędrzyśiak R., Gancarz P., Scheller Ł., Boncel S., & Dzida M. (2020a). Thermophysical Properties of IoNanofluids Composed of 1-ethyl-3-methylimidazolium Thiocyanate and Carboxyl-functionalized Long Multi-walled Carbon Nanotubes. *Fluids*, 5(4), 214. <https://doi.org/10.3390/fluids5040214>
- Józwiak B., Dzido G., Kolanowska A., Jędrzyśiak R. G., Zorębski E., Greer H. F., Dzida M., & Boncel S. (2021a). From lab and up: Superior and economic heat transfer performance of ionanofluids containing long carbon nanotubes and 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 172, 121161. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121161>
- Józwiak B., Dzido G., Zorębski E., Kolanowska A., Jędrzyśiak R., Dziadosz J., Libera M., Boncel S., & Dzida M. (2020b). Remarkable Thermal Conductivity Enhancement in Carbon-Based Ionanofluids: Effect of Nanoparticle Morphology. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(34), 38113–38123. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09752>
- Józwiak B., Greer H. F., Dzido G., Kolanowska A., Jędrzyśiak R., Dziadosz J., Dzida M., & Boncel S. (2021b). Effect of ultrasonication time on microstructure, thermal conductivity, and viscosity of ionanofluids with originally ultra-long multi-walled carbon nanotubes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 77, 105681. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105681>
- Józwiak B., Scheller Ł., Greer H. F., Cwynar K., Urbaniec K., Dzido G., Dziadosz J., Jędrzyśiak R., Kolanowska A., Blacha A., Boncel S., & Dzida M. (2023). Water-like thermal conductivity of ionanofluids containing high aspect ratio multi-walled carbon nanotubes and 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with cyano-functionalized anions. *Journal of Molecular Liquids*, 391, 123329. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123329>

- Kalb R. S. (2020). Toward Industrialization of Ionic Liquids. W M. B. Shiflett (Red.), *Commercial Applications of Ionic Liquids* (s. 261–282). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35245-5_11
- Kaszuba M., Corbett J., Watson F. M., & Jones A. (2010). High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1927), 4439–4451. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0175>
- Keblinski P., Phillpot S. R., Choi S. U. S., & Eastman J. A. (2002). Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(4), 855–863. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(01\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00175-2)
- Kianfar E., & Mafi S. (2021). Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis. *Fine Chemical Engineering*, 22–31. <https://doi.org/10.37256/fce.212021693>
- Klein J. M., Squire H., Dean W., & Gurkan B. E. (2020). From Salt in Solution to Solely Ions: Solvation of Methyl Viologen in Deep Eutectic Solvents and Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(29), 6348–6357. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03296>
- Kolanowska A., Kuziel A., Li Y., Jurczyk S., & Boncel S. (2017). Rieche formylation of carbon nanotubes – one-step and versatile functionalization route. *RSC Advances*, 7(81), Article 81. <https://doi.org/10.1039/C7RA10525H>
- Koller T. M., Schmid S. R., Sachnov S. J., Rausch M. H., Wasserscheid P., & Fröba A. P. (2014). Measurement and Prediction of the Thermal Conductivity of Tricyanomethanide- and Tetracyanoborate-Based Imidazolium Ionic Liquids. *International Journal of Thermophysics*, 35(2), 195–217. <https://doi.org/10.1007/s10765-014-1617-1>
- Lau A. K.-T., & Hui D. (2002). The revolutionary creation of new advanced materials—Carbon nanotube composites. *Composites Part B: Engineering*, 33(4), 263–277. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(02\)00012-4](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(02)00012-4)

- Liu H., & Jiang L. (2016). Wettability by Ionic Liquids. *Small*, 12(1), 9–15.
<https://doi.org/10.1002/sml.201501526>
- Liu J., Wang F., Zhang L., Fang X., & Zhang Z. (2014). Thermodynamic properties and thermal stability of ionic liquid-based nanofluids containing graphene as advanced heat transfer fluids for medium-to-high-temperature applications. *Renewable Energy*, 63, 519–523.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.10.002>
- Liu Q., Ma L., Wang S., Ni Z., Fu X., Wang J., & Zheng Q. (2021). Study on the properties of density, viscosity, excess molar volume, and viscosity deviation of [C2mim][NTf2], [C2mmim][NTf2], [C4mim][NTf2], and [C4mmim][NTf2] with PC binary mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 325, 114573. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114573>
- Liu Q., Zhao L., Ma L., Chu J., Wang J., & Zang Y. (2020). Hydroxyethyl Group Effect on Properties of Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide-Type Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(10), 4780–4789.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00187>
- Lourenço M. J. V., & Vieira S. I. C. (2014). *Nanofluids: Synthesis, Properties and Applications – Nova Science Publishers*. <https://novapublishers.com/shop/nanofluids-synthesis-properties-and-applications/>
- M. S. S. Esperança J., Canongia Lopes J. N., Tariq M., Santos L. M. N. B. F., Magee J. W., & Rebelo L. P. N. (2010). Volatility of Aprotic Ionic Liquids—A Review. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(1), 3–12. <https://doi.org/10.1021/je900458w>
- Ma B., & Banerjee D. (2018). A Review of Nanofluid Synthesis. W G. Balasubramanian (Red.), *Advances in Nanomaterials: Fundamentals, Properties and Applications* (s. 135–176). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-64717-3_6
- Ma C., Laaksonen A., Liu C., Lu X., & Ji X. (2018). The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents. *Chemical Society Reviews*, 47(23), 8685–8720.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00325D>

- Maxwell J. C. (1873). *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon Press.
- Misono T. (2019). Dynamic Light Scattering (DLS). W M. Abe (Red.), *Measurement Techniques and Practices of Colloid and Interface Phenomena* (s. 65–69). Springer.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-5931-6_10
- Murshed S. M. S., Leong K. C., & Yang C. (2009). A combined model for the effective thermal conductivity of nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 29(11), 2477–2483.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.12.018>
- Murshed S. M. S., Leong K. C., & Yang C. (2008a). Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 47(5), 560–568.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2007.05.004>
- Murshed S. M. S., Leong K. C., & Yang C. (2008b). Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids – A critical review. *Applied Thermal Engineering*, 28(17), 2109–2125. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.01.005>
- Murshed S. M. S., & Nieto de Castro C. A. (2014). Superior thermal features of carbon nanotubes-based nanofluids – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 155–167. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.017>
- Musiał M., Cheng S., Wojnarowska Z., & Paluch M. (2020). Density, viscosity, and high-pressure conductivity studies of tricyanomethanide-based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 317, 113971. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113971>
- Musiał M., Kuczak M., Scheller Ł., Dziadosz J., Józwiak B., Greer H. F., Kolanowska A., Jędrysiak R. G., Blacha A., Musioł R., Mrozek-Wilczkiewicz A., Boncel S., & Dzida M. (2023). Biosafety of carbon-based ionanofluids: In vitro cytotoxicity against healthy versus cancer cells. *Journal of Molecular Liquids*, (wysłane).
- Musiał M., Malarz K., Mrozek-Wilczkiewicz A., Musioł R., Zorębski E., & Dzida M. (2017). Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids as Sustainable Media in Heat-Transfer Processes.

- ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 11024–11033.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02918>
- Musiał M., Zorębski E., Zorębski M., & Dzida M. (2019). Effect of alkyl chain length in cation on thermophysical properties of two homologous series: 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonates. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111511.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111511>
- Neves C. M. S. S., Kurnia K. A., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., Lopes J. N. C., Freire M. G., & Rebelo L. P. N. (2013). Systematic Study of the Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Cyano-Functionalized Anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(35), 10271–10283. <https://doi.org/10.1021/jp405913b>
- Nieto de Castro C. A. (2010). Thermophysical properties of ionic liquids: Do we know how to measure them accurately? *Journal of Molecular Liquids*, 156, 10–17.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.06.007>
- Nieto de Castro C. A., Lourenço M. J. V., Ribeiro A. P. C., Langa E., Vieira S. I. C., Goodrich P., & Hardacre C. (2010). Thermal Properties of Ionic Liquids and IoNanofluids of Imidazolium and Pyrrolidinium Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(2), 653–661. <https://doi.org/10.1021/je900648p>
- Nieto de Castro C. A., Murshed S. M. S., Lourenço M. J. V., Santos F. J. V., Lopes M. L. M., & França J. M. P. (2012). Enhanced thermal conductivity and specific heat capacity of carbon nanotubes ionanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 62, 34–39.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2012.03.010>
- Nieto de Castro C. A., Paredes X., Vieira S., Murshed S., Lourenço M. J., & Santos F. (2017a). IoNanofluids: Innovative Agents for Sustainable Development. W *Nanotechnology for Energy Sustainability* (s. 911–936). John Wiley & Sons, Ltd.
<https://doi.org/10.1002/9783527696109.ch37>

- Nieto de Castro C. A., Vieira S. I. C., Lourenço M. J., & Murshed S. M. S. (2017b). Understanding Stability, Measurements, and Mechanisms of Thermal Conductivity of Nanofluids. *Journal of Nanofluids*, 6(5), 804–811. <https://doi.org/10.1166/jon.2017.1388>
- Olivier-Bourbigou H., Magna L., & Morvan D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1), 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>
- Oster K., Goodrich P., Jacquemin J., Hardacre C., Ribeiro A. P. C., & Elsinawi A. (2018a). A new insight into pure and water-saturated quaternary phosphonium-based carboxylate ionic liquids: Density, heat capacity, ionic conductivity, thermogravimetric analysis, thermal conductivity and viscosity. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 121, 97–111. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.02.013>
- Oster K., Hardacre C., Jacquemin J., Ribeiro A. P. C., & Elsinawi A. (2019a). Ionic liquid-based nanofluids (ionanofluids) for thermal applications: An experimental thermophysical characterization. *Pure and Applied Chemistry*, 91(8), 1309–1340. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-1114>
- Oster K., Hardacre C., Jacquemin J., Ribeiro A. P. C., & Elsinawi A. (2019b). Thermal Conductivity Enhancement Phenomena in Ionic Liquid-Based Nanofluids (Ionanofluids). *Australian Journal of Chemistry*, 72(2), 21. <https://doi.org/10.1071/CH18116>
- Oster K., Hardacre C., Jacquemin J., Ribeiro A. P. C., & Elsinawi A. (2018b). Understanding the heat capacity enhancement in ionic liquid-based nanofluids (ionanofluids). *Journal of Molecular Liquids*, 253, 326–339. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.025>
- Pamies R., Avilés M. D., Arias-Pardilla J., Carrión F. J., Sanes J., & Bermúdez M. D. (2019). Rheological study of new dispersions of carbon nanotubes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.074>

- Pamies R., Espejo C., Carrión F. J., Morina A., Neville A., & Bermúdez M. D. (2017). Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube-imidazolium tosylate ionic liquid dispersions. *Journal of Rheology*, *61*(2), 279–289. <https://doi.org/10.1122/1.4975108>
- Papović S., Bešter-Rogač M., Vraneš M., & Gadžurić S. (2016). The effect of the alkyl chain length on physicochemical features of (ionic liquids+ γ -butyrolactone) binary mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *99*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.03.034>
- Páramo R., Zouine M., Sobrón F., & Casanova C. (2006). Saturated Heat Capacities of Some Linear and Branched Alkylbenzenes between (332 and 401) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *51*(1), 123–126. <https://doi.org/10.1021/je050273f>
- Paredes X., Lourenço M. J., Castro C. N. de, & Wakeham W. (2021). Thermal Conductivity of Ionic Liquids and IoNanofluids. Can Molecular Theory Help? *Fluids*, *6*(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/fluids6030116>
- Parmar N., Bendová M., Wagner Z., & Jacquemin J. (2022). A study of changes in the heat capacity of carbon nanotube-based ionanofluids prepared from a series of imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *24*(36), 22181–22190. <https://doi.org/10.1039/D2CP02110B>
- Parmar N., Bendová M., Wagner Z., Pěnkavová V., Douihri I., & Jacquemin J. (2021). Carbon Nanotube-Based Ionanofluids for Efficient Energy Storage: Thermophysical Properties' Determination and Advanced Data Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *60*(20), 7714–7728. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06008>
- Paul T. C., Morshed A. K. M. M., & Khan J. A. (2014). Effect of Nanoparticle Dispersion on Thermophysical Properties of Ionic Liquids for its Potential Application in Solar Collector. *Procedia Engineering*, *90*, 643–648. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.785>

- Payzullaev A. N., Allaev B. A., Mirzaev S. Z., Abdiev J. M., Urinov J., & Parkash A. (2023). The Impact of Silicon Dioxide Nanoparticle Size on the Viscosity and Stability of Nanofluids: A Comprehensive Study. *ECS Advances*, 2(3), 031001. <https://doi.org/10.1149/2754-2734/ace121>
- Pereiro A. B., Veiga H. I. M., Esperança J. M. S. S., & Rodríguez A. (2009). Effect of temperature on the physical properties of two ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(12), 1419–1423. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.06.020>
- Requejo P. F., Gómez E., Calvar N., & Domínguez Á. (2015). Application of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquid as Solvent for the Liquid Extraction of Benzene from Its Mixtures with Aliphatic Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(4), 1342–1349. <https://doi.org/10.1021/ie5040489>
- Ribeiro A. P. C., Vieira S. I. C., Goodrich P., Hardacre C., Lourenço M. J. V., & de Castro C. A. N. (2013). Thermal Conductivity of [C_nmim][(CF₃SO₂)₂N] and [C₄mim][BF₄] Ionic Nanofluids with Carbon Nanotubes—Measurement, Theory and Structural Characterization. *Journal of Nanofluids*, 2(1), 55–62. <https://doi.org/10.1166/jon.2013.1035>
- R. MacFarlane D., A. Forsyth S., Golding J., & B. Deacon G. (2002). Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444–448. <https://doi.org/10.1039/B205641K>
- Rocha M. A. A., Bastos M., Coutinho J. A. P., & Santos L. M. N. B. F. (2012). Heat capacities at 298.15K of the extended [C_nC₁im][Ntf₂] ionic liquid series. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 53, 140–143. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.04.025>
- Rodrigues A. S. M. C., Almeida H. F. D., Freire M. G., Lopes-da-Silva J. A., Coutinho J. A. P., & Santos L. M. N. B. F. (2016). The effect of n vs. Iso isomerization on the thermophysical properties of aromatic and non-aromatic ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 423, 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.04.009>

- Safarov J., Nachhu P., Hassel E., & Müller K. (2021). Thermophysical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide in a wide range of temperatures and pressures. *Journal of Molecular Liquids*, 332, 115552. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115552>
- Santos D., Santos M., Franceschi E., Dariva C., Barison A., & Mattedi S. (2016). Experimental Density of Ionic Liquids and Thermodynamic Modeling with Group Contribution Equation of State Based on the Lattice Fluid Theory. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(1), 348–353. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00592>
- Scheller L., Dziadosz J., Józwiak B., Greer H. F., Jędrysiak R., Kolanowska A., Dzido G., Cwynar K., Boncel S., & Dzida M. (2023). On twin substantially improved thermal properties and stability of pyrrolidinium-based ionanofluids with long multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 390, 122971. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122971>
- Seki S., Kobayashi T., Kobayashi Y., Takei K., Miyashiro H., Hayamizu K., Tsuzuki S., Mitsugi T., & Umabayashi Y. (2010). Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 152(1), 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2009.10.008>
- Seki S., Serizawa N., Ono S., Takei K., Hayamizu K., Tsuzuki S., & Umabayashi Y. (2019). Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Room-Temperature Ionic Liquids with Common Cations/Anions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(2), 433–441. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00334>
- Seki S., Tsuzuki S., Hayamizu K., Umabayashi Y., Serizawa N., Takei K., & Miyashiro H. (2012). Comprehensive Refractive Index Property for Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(8), 2211–2216. <https://doi.org/10.1021/je201289w>
- Seoane R. G., Corderí S., Gómez E., Calvar N., González E. J., Macedo E. A., & Domínguez Á. (2012). Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical

Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(5), 2492–2504. <https://doi.org/10.1021/ie2029255>

Shakeel A., Mahmood H., Farooq U., Ullah Z., Yasin S., Iqbal T., Chassagne C., & Moniruzzaman M. (2019). Rheology of Pure Ionic Liquids and Their Complex Fluids: A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(16), 13586–13626. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02232>

Shevelyova M. P., Paulechka Y. U., Kabo G. J., Blokhin A. V., Kabo A. G., & Gubarevich T. M. (2013). Physicochemical Properties of Imidazolium-Based Ionic Nanofluids: Density, Heat Capacity, and Enthalpy of Formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(9), 4782–4790. <https://doi.org/10.1021/jp3059432>

Shimizu K., Bernardes C. E. S., & Canongia Lopes J. N. (2014). Structure and Aggregation in the 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid Homologous Series. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(2), 567–576. <https://doi.org/10.1021/jp409987d>

Shin D., & Banerjee D. (2011). Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(5–6), Article 5–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.11.017>

Silva W., Zanatta M., Ferreira A. S., Corvo M. C., & Cabrita E. J. (2020). Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(20), Article 20. <https://doi.org/10.3390/ijms21207745>

Singh S. K., & Savoy A. W. (2020). Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 112038. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>

Singh V. V., Nigam A. K., Batra A., Boopathi M., Singh B., & Vijayaraghavan R. (2012). Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors and Biosensors. *International Journal of Electrochemistry*, 2012, e165683. <https://doi.org/10.1155/2012/165683>

- Soriano A. N., Doma B. T., & Li M.-H. (2010). Density and refractive index measurements of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *41*(1), 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.07.002>
- Tariq M., Carvalho P. J., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., Lopes J. N. C., & Rebelo L. P. N. (2011). Viscosity of (C2–C14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range. *Fluid Phase Equilibria*, *301*(1), 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.018>
- Tariq M., Esperança J. M. S. S., Rebelo L. P. N., Paredes X., Santos F. J. V., & Nieto de Castro C. A. (2021). Viscosity of [C4mim][(CF3SO2)2N], [C4mim][N(CN)2], [C2mim][C2H5SO4] and [Aliquat][N(CN)2] in a wide temperature range. Measurement, correlation, and interpretation. *Journal of Molecular Liquids*, *337*, 116482. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116482>
- Tariq M., Forte P. A. S., Gomes M. F. C., Lopes J. N. C., & Rebelo L. P. N. (2009). Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *41*(6), 790–798. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.01.012>
- Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., & Prato M. (2006). Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, *106*(3), 1105–1136. <https://doi.org/10.1021/cr050569o>
- Tokuda H., Tsuzuki S., Susan Md. A. B. H., Hayamizu K., & Watanabe M. (2006). How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(39), 19593–19600. <https://doi.org/10.1021/jp064159v>
- Ueno K., Tokuda H., & Watanabe M. (2010). Ionicity in ionic liquids: Correlation with ionic structure and physicochemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*(8), 1649–1658. <https://doi.org/10.1039/B921462N>

- Vataščin E., & Dohnal V. (2017). Thermodynamic properties of aqueous solutions of [EMIM] thiocyanate and [EMIM] dicyanamide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *106*, 262–275. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.12.008>
- Vataščin E., & Dohnal V. (2015). Thermophysical properties of aqueous solutions of the 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquid. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *89*, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.05.011>
- V. Chaban V. (2015). The tricyanomethanide anion favors low viscosity of the pure ionic liquid and its aqueous mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*(47), 31839–31849. <https://doi.org/10.1039/C5CP05666G>
- Verma S. K., Gupta N. K., & Rakshit D. (2020). A comprehensive analysis on advances in application of solar collectors considering design, process and working fluid parameters for solar to thermal conversion. *Solar Energy*, *208*, 1114–1150. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.08.042>
- Waliszewski D., Stępniański I., Piekarski H., & Lewandowski A. (2005). Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids. *Thermochimica Acta*, *433*(1–2), 149–152. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.03.001>
- Wang B., Hao J., Li Q., & Li H. (2014). New insights into thermal conduction mechanisms of multi-walled carbon nanotube/ionic liquid suspensions. *International Journal of Thermal Sciences*, *83*, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.04.019>
- Wang B., Wang X., Lou W., & Hao J. (2010). Rheological and Tribological Properties of Ionic Liquid-Based Nanofluids Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(19), 8749–8754. <https://doi.org/10.1021/jp1005346>
- Wang F., Han L., Zhang Z., Fang X., Shi J., & Ma W. (2012). Surfactant-free ionic liquid-based nanofluids with remarkable thermal conductivity enhancement at very low loading of

- graphene. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 314. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-314>
- Wang G., Xing Z., Zhang X., Liu F., & Zhang Q. (2022). Thermodynamic, excess Properties and Intermolecular interactions of ionic liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium thiocyanate and propylene carbonate mixtures. *Journal of Solution Chemistry*, 51(5), 594–608. <https://doi.org/10.1007/s10953-022-01154-2>
- Welton T. (2018). Ionic liquids: A brief history. *Biophysical Reviews*, 10(3), 691–706. <https://doi.org/10.1007/s12551-018-0419-2>
- Xie H., Zhao Z., Zhao J., & Gao H. (2016). Measurement of thermal conductivity, viscosity and density of ionic liquid [EMIM][DEP]-based nanofluids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(3), 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.024>
- Xue L., Keblinski P., Phillpot S. R., Choi S. U.-S., & Eastman J. A. (2004). Effect of liquid layering at the liquid–solid interface on thermal transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(19), 4277–4284. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.05.016>
- Yebra F., Troncoso J., & Román L. (2020). Thermal conductivity of ionic liquids under pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 515, 112573. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112573>
- Zaripov Z. I., Gumerov F. M., Khairutdinov V. F., Małgorzata Musiał, Edward Zorębski, Marzena Dzida, & Abdulagatov I. M. (2019). Thermal conductivity and thermal diffusivity of Pyrrolidinium-Based Ionic liquids at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 485, 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.12.025>
- Zeng S., Zhang X., Bai L., Zhang X., Wang H., Wang J., Bao D., Li M., Liu X., & Zhang S. (2017). Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process. *Chemical Reviews*, 117(14), 9625–9673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00072>

- Zhang F.-F., Zheng F.-F., Wu X.-H., Yin Y.-L., & Chen G. (2019). Variations of thermophysical properties and heat transfer performance of nanoparticle-enhanced ionic liquids. *Royal Society Open Science*, 6(4), 182040. <https://doi.org/10.1098/rsos.182040>
- Zhang L., Liu J., He G., Ye Z., Fang X., & Zhang Z. (2014). Radiative properties of ionic liquid-based nanofluids for medium-to-high-temperature direct absorption solar collectors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 521–528. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.040>
- Zheng Y., Zheng Y., Wang Q., & Wang Z. (2021). Density, Viscosity, and Electrical Conductivity of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Dicyanamide Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1), 480–493. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00754>
- Zorębski E., Geppert-Rybczyńska M., & Zorębski M. (2013). Acoustics as a Tool for Better Characterization of Ionic Liquids: A Comparative Study of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide Room-Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(14), 3867–3876. <https://doi.org/10.1021/jp400662w>
- Zorębski E., & Góralski P. (2007). Molar heat capacities for (1-butanol+1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-butanediol, and 2-methyl-2,4-pentanediol) as function of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(12), 1601–1607. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.04.011>
- Zorębski E., Musiał M., Bałuszyńska K., Zorębski M., & Dzida M. (2018). Isobaric and Isochoric Heat Capacities as Well as Isentropic and Isothermal Compressibilities of Di- and Trisubstituted Imidazolium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(14), 5161–5172. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00506>
- Zorębski E., Zorębski M., Dzida M., Goodrich P., & Jacquemin J. (2017a). Isobaric and Isochoric Heat Capacities of Imidazolium-Based and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids

as a Function of Temperature: Modeling of Isobaric Heat Capacity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(9), 2592–2606.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04780>

Zorębski E., Zorębski M., Musiał M., & Dzida M. (2017b). Ultrasonic Relaxation Spectra for Pyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides: A Comparison with Imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(42), 9886–9894. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07433>

Zorębski M., Zorębski E., Dzida M., Skowronek J., Jęzak S., Goodrich P., & Jacquemin J. (2016). Ultrasonic Relaxation Study of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Probing the Role of Alkyl Chain Length in the Cation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(14), 3569–3581. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12635>