

Sebastian GROSICKI<sup>1</sup>

## WPLYW KONCENTRACJI NANOCZĄSTEK $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ NA WŁAŚCIWOŚCI TERMOFIZYCZNE ELEKTROLITU NA BAZIE NaOH

W artykule zaprezentowano wyniki pomiarów współczynnika lepkości dynamicznej oraz gęstości dla elektrolitu z dodatkiem nanocząstek  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cieczą bazową był wodny roztwór mieszaniny  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  oraz  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  w obecności wodorotlenku sodu jako elektrolitu podstawowego. Stężenie elektrolitu podstawowego wynosiło  $1 \text{ mol/dm}^3$  natomiast stężenia  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (żelazicyjanku potasu) i  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (żelazocyjanku potasu) wynosiły  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Badaną nanocieczą jest płyn modelujący w metodzie prądów granicznych, którą stosuje się do wyznaczania współczynników wymiany masy/ciepła. Nanociecze badane były dla sześciu koncentracji objętościowych nanocząstek tj.: 0,005%, 0,010%, 0,015%, 0,025%, 0,050% oraz 0,1 %.

**Słowa kluczowe:** nanociecze, lepkość, gęstość, technika elektrolityczna

### 1. Wprowadzenie

Rozwój technologii elektronicznych, laserowych, jądrowych, techniki kosmicznej i samochodowej, oraz postępująca miniaturyzacja urządzeń stosowanych w ww. technologiach wymuszają konieczność wprowadzenia procesów mających na celu zintensyfikowanie wymiany ciepła [1]. Poprzez pojęcie intensyfikacji procesów wymiany ciepła należy rozumieć wszelkiego rodzaju działania mające na celu podwyższenie wartości współczynników wymiany ciepła. Należy tu wspomnieć, że w kanały znajdujące się w kompaktowych urządzeniach energetycznych (mini wymiennikach ciepła) mają wymiary od 40-400 nm. Istnieje kilka sposobów intensyfikacji procesów wymiany ciepła. Można to osiągnąć poprzez modyfikację mikrokanalów polegającą na zmianie geometrii mikrokanalu lub też wprowadzeniu przegrody w mikrokanale. Zabiegi te powodują zmianę charakteru przepływu cieczy z laminarnego na turbulentny co powoduje zwiększenie wartości współczynników wymiany ciepła. Metody te dają zadowalające rezultaty lecz wymagają modyfikacji konstrukcji już na etapie pro-

---

<sup>1</sup> Autor do korespondencji/corresponding author: Sebastian Grosicki, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, tel.: (17) 865-13-26, e-mail: sebogr@prz.edu.pl

jektowania, co powoduje, że są mało ekonomiczne. Jedną z metod intensyfikacji procesów wymiany ciepła, nie wymagającą ingerencji w modyfikację konstrukcji, jest zastosowanie nanocieczy jako czynnika termodynamicznego.

Pojęcie nanocieczy jest oczywiście pojęciem umownym. Należy tu zauważyć, że nanociecze to zawiesiny składające się z cieczy bazowej oraz cząstek stałych o wymiarach poniżej 100 nm [1]. Najczęściej stosowanymi cieczami bazowymi są: woda, aceton, freony, wodne roztwory glikolu oraz różnego rodzaju czynniki chłodnicze. Natomiast stosowane nanocząstki mogą być metaliczne (Au, Ag, Cu, Ti, Fe, Pt) lub w postaci tlenków ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ). W pracy użyto do badań nanocząstek tritlenku glinu o odmianie polimorficznej  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Jako ciecz bazową zastosowano elektrolit stanowiący czynnik roboczy stosowany w metodzie prądów granicznych nazywanej również techniką elektrolityczną.

Metoda prądów granicznych to jedna z metod służąca do pomiarów współczynników wymiany masy/ciepła, która znalazła zastosowania, zarówno w pomiarach wykonywanych w kanałach konwencjonalnych jak również w mini oraz mikrokanalach. Metoda ta ma przewagę nad innymi metodami stosowanymi do wyznaczania współczynników wymiany ciepła, gdyż niweluje ona błędy powstałe w wyniku montażu czujników temperatury jakimi najczęściej są termopary. Podstawą tej metody jest pomiar wartości prądów granicznych (prądów platou) powstających w procesach elektrolizy przebiegających w układzie z elektrolitem, gdzie powierzchnie katod stanowią elementy modelujące powierzchnię wymiany ciepła w zjawisku rzeczywistym [2]. Współczynnik wymiany masy  $h_D$  wyznacza się na podstawie pomiaru natężenia prądu granicznego, ze wzoru:

$$h_D = I_p / nFAC_b \quad (1)$$

gdzie:  $I_p$  - natężenie prądu granicznego,  $n$  - elektronowość reakcji elektrodowej,  $F$  - stała Faradaya,  $A$  - powierzchnia katody,  $C_b$  - stężenie roboczych jonów w elektrolicie [2].

Wyznaczony na podstawie zależności 1 współczynnik wymiany masy  $h_D$  przelicza się następnie na współczynnik wymiany ciepła stosując analogię między procesami przenoszenia ciepła i masy. Podstawową zależność, wynikającą z analogii procesów wymiany ciepła i masy przy konwekcyjnym przepływie w kanałach, można przedstawić w formie równania zawierającego odpowiednie liczby podobieństwa charakterystyczne dla procesu wymiany ciepła z analogicznymi charakterystycznymi dla procesu wymiany masy:

$$Nu/Sh = (Pr/Sc)^q \quad (2)$$

gdzie:  $Nu$  - liczba Nuselta (bezwymiarowy współczynnik wymiany ciepła),  $Sh$  - liczba Sherwooda (bezwymiarowy współczynnik wymiany masy),  $Pr$ ,  $Sc$  -

odpowiednio liczba Prandtla i Schmidta reprezentujące właściwości termofizyczne płynów w procesach wymiany ciepła i masy.

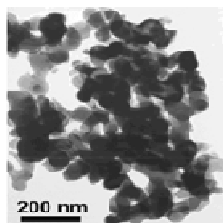
W celu określenia liczby Prandtla oraz liczby Schmidta konieczna jest znajomość współczynnika lepkości dynamicznej oraz gęstość badanego płynu, czyli w tym przypadku czystego elektrolitu oraz elektrolitu z dodatkiem nanocząstek  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Celem niniejszej pracy jest pomiar wartości dynamicznego współczynnika lepkości oraz gęstości czystego elektrolitu oraz elektrolitu zawierającego nanocząstki  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o udziale objętościowym odpowiednio: 0,005%, 0,010%, 0,015%, 0,025%, 0,050% oraz 0,1 %.

## 2. Przygotowanie i charakterystyka elektrolitu

Jak wspomniano wcześniej cieczą bazową do sporządzenia nanoroztworów był elektrolit, którego głównym składnikiem był NaOH. W celu sporządzenia tego roztworu, najpierw odważono na wadze analitycznej o dokładności 0,0001 odpowiednio 40 g NaOH, 3,293 g K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> oraz 3,684 g K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Następnie do kolby miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup> nalano porcję wody destylowanej, w której rozpuszczono wcześniej odważony NaOH. Do tak sporządzonego roztworu dodano następnie K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> oraz K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Roztwór intensywnie wymieszano i dodano wody destylowanej tak aby uzyskać 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu.

Do badań zastosowano nanocząstki  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o czystości 98% charakteryzujące się sferycznym kształtem. Średni wymiar cząstek deklarowany przez producenta (Sigma-Aldrich Co.) wynosił 40 nm. Na rysunku 1 pokazano wykonane za pomocą konfokalnego mikroskopu skaningowego zdjęcie aglomeratów nanoproszku  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na rysunku 2 przedstawiono rzeczywisty wygląd nanoproszku  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zdjęcie wykonano standardowym aparatem fotograficznym.



Rys. 1. Aglomeraty nanoproszku  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 1.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder agglomerates



Rys. 2. Widok nanoproszku  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 2. View of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder

Przygotowanie nanocieczy polegało na wymieszaniu odpowiednich porcji nanoproszku  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z elektrolitem. Roztwory sporządzano w kolbach o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wsypując odpowiednie naważki nanoproszku i uzupełniając je elektrolitem do objętości 100 cm<sup>3</sup>. Koncentracje objętościowe nanocząstek wy-

nosiły odpowiednio: 0,005%, 0,010%, 0,015%, 0,025%, 0,050% oraz 0,1 %. Tak sporządzone roztwory umieszczono w wodzie destylowanej znajdującej się w myjce ultradźwiękowej firmy Bandelin SONOREX DIGITEC DT 102 H na 3 godziny. Po poddaniu nanocieczy działaniu ultradźwięków została ona odstawiona na 19 h i ponownie umieszczona w myjce ultradźwiękowej na okres 3 h. Głównym celem działania ultradźwięków jest rozbicie tworzących się aglomeratów nanoproszku. W czasie przebywania roztworów w myjce ultradźwiękowej aglomeraty nanocząstek ulegają rozbiciu, tworząc jednorodną zawiesinę. Należy tu zaznaczyć, że działanie ultradźwięków nie jest stałe. Jednak efekt sedymentacji nanocząstek po działaniu ultradźwięków jest znikomy. Dla porównania, w roztworach nanocieczy zawierających nanocząstki, które nie zostały rozbite ultradźwiękami sedymentacja nanocząstek zachodzi zdecydowanie szybciej. Dlatego też, poddawanie nanocieczy działaniu ultradźwięków jest w tym przypadku procesem koniecznym w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny, którą możemy nazwać nanocieczą.

### 3. Pomiar lepkości

Pomiar lepkości nanocieczy wykonano na reometrze firmy Brookfield R/S Plus. Widok stanowiska badawczego przedstawia rysunek 3. Do pomiarów lepkości zastosowano układ podwójnej szczeliny (DG DIN 53453). Lepkość rejestrowano korzystając z dedykowanego oprogramowania Rheo 3000. Pomiar lepkości odbywał się w czterech blokach pomiarowych przy odpowiednich prędkościach obrotowych wynoszących 200, 300, 400 i 500 obr/min. Czas trwania pomiaru dla każdej z prędkości wynosił 50 sekund. W trakcie pomiaru program rejestrował 5 punktów pomiarowych dla każdej z czterech prędkości obrotowych. Pomiar lepkości roztworów nanocieczy przeprowadzono w temperaturach 20, 30, 40 i 50°C. Jako wynik końcowy przyjęto średnia arytmetyczną z dwóch kolejnych eksperymentów uwzględniając lepkości otrzymane dla prędkości obrotowych 300, 400 i 500 obr/min.



Rys. 3. Widok stanowiska pomiarowego do pomiarów lepkości: 1-reometr Brookfield'a, 2- termostatowany układ pomiarowy, 3-ultratermostat, 4-komputer sterujący reometrem

Fig. 3. View of measuring position for measuring the viscosity: 1 - Brookfield rheometer, 2 - thermostatted measuring system, 3 - ultrathermostat, 4 - rheometer control computer

#### 4. Pomiar gęstości

Do pomiaru gęstości użyto piknometru o pojemności 25 cm<sup>3</sup> cechowanego na wylew o dokładności 0,001 cm<sup>3</sup>. Badane próbki ważono na wadze analitycznej firmy RADWAG XA 210/Y z dokładnością do 0,00001 g. Próbki termostawiano przy użyciu ultratermostatu. Do pomiaru temperatury użyto miernika temperatury firmy CZAKI EMT-302 o dokładności wskazań  $\pm 1,5\%$ . Pomiaru gęstości nanocieczy dokonano metodą piknometryczną. Piknometr o objętości 25 cm<sup>3</sup> zważono z dokładnością do 0,00001 g na wadze analitycznej, następnie uzupełniono go nanocieczą o stężeniu nanocząstek 0,005%, i umieszczono w termostacie w temperaturze 20°C. Po 15 minutach termostatowania osuszony piknometr zważono na wadze analitycznej. Gęstość obliczano z zależności:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_p} \quad (3)$$

gdzie:  $m_2$  - masa piknometru z nanocieczą,  $m_1$  - masa pustego piknometru,  $V_p$  - objętość piknometru (25 cm<sup>3</sup>)

Pomiaru gęstości elektrolitu wykonano dla temperatur 20, 30, 40 i 50°C. Całą procedurę pomiarową powtórzono również dla elektrolitu o zawartości nanocząstek  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,010%, 0,015%, 0,025%, 0,050% oraz 0,1%.

#### 5. Wyniki pomiarów

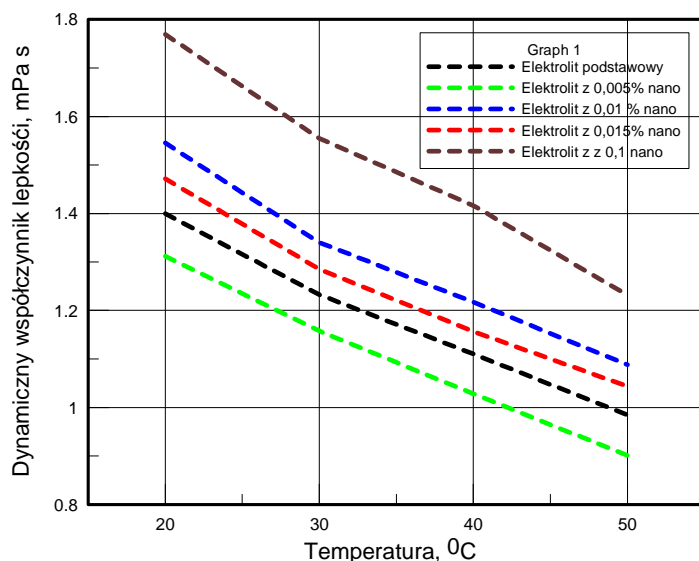
Wyniki pomiarów dynamicznego współczynnika lepkości elektrolitu w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 4. Dla wszystkich badanych koncentracji objętościowych nanocząstek  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w elektrolicie, jak również dla czystego elektrolitu dynamiczny współczynnik lepkości maleje wraz ze wzrostem temperatury. Największe wartości dynamicznego współczynnika lepkości otrzymano dla elektrolitu o stężeniu nanocząstek 0,1%. Natomiast dla stężenia nanocząstek w elektrolicie równego 0,005% wartość dynamicznego współczynnika lepkości jest niższa, niż ta otrzymana dla czystego elektrolitu. Wpływ stężenia nanocząstek na dynamiczny współczynnik lepkości przedstawiono na rysunku 5. Wyniki pomiarów porównano z wynikami badań podanymi w pracach [3, 4]. Autorzy tych prac obliczając dynamiczny współczynnik lepkości korzystali ze wzoru Einsteina:

$$\mu_{ENF} = (1 + 2,5\Phi) \cdot \mu_{ES} \quad (4)$$

gdzie:  $\mu_{ENF}$  - dynamiczny współczynnik lepkości nanocieczy,  $\Phi$  - udział objętościowy nanocząstek,  $\mu_{ES}$  - dynamiczny współczynnik lepkości elektrolitu.

W niniejszych badaniach eksperymentalnych dynamiczny współczynnik lepkości badanych nanocieczy różni się istotnie od wartości tego współczynnika

otrzymanego z równania (4). Rozbieżność ta jest szczególnie widoczna dla elektrolitu o stężeniu nanocząstek równym 0,05%. Zaobserwowano spadek dynamicznego współczynnika lepkości do poziomu lepkości jaką zmierzono dla stężenia nanocząstek w elektrolicie równego 0,01%. Podobną zależność między dynamicznym współczynnikiem lepkości, a stężeniem nanocząstek otrzymano dla całego zakresu temperatur w jakich prowadzono pomiar. Wyniki pomiarów gęstości nanocieczy przedstawiono w tabeli 1. Największą gęstość zmierzono dla czystego elektrolitu. Zwiększenie stężenia nanocząstek w elektrolicie nie wykazało spodziewanego wzrostu gęstości elektrolitu. Mogło to być spowodowane sedymentacją nanocząstek w elektrolicie podczas termostatowania piknometru.



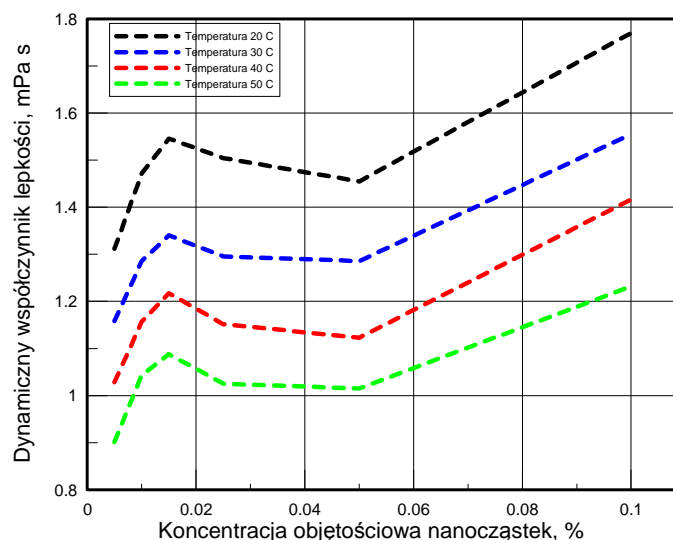
Rys. 4. Wpływ temperatury na dynamiczny współczynnik lepkości elektrolitu dla różnych koncentracji objętościowej nanocząstek

Fig. 4. Effect of the temperature on the dynamic viscosity coefficient of the electrolyte for various volume concentrations of nanoparticles

Tabela. 1. Wyniki pomiarów gęstości

Table. 1 Results of the density measurements

Temperatura	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>						
	elektrolit	elektrolit +0,005% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	elektrolit +0,01% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	elektrolit +0,015% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	elektrolit +0,025% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	elektrolit +0,05% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	elektrolit +0,1% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20 <sup>o</sup> C	1,0720	1,0656	1,0555	1,0634	1,0658	1,0566	1,0650
30 <sup>o</sup> C	1,0679	1,0619	1,0519	1,0599	1,0623	1,0531	1,0615
40 <sup>o</sup> C	1,0637	1,0574	1,0476	1,0546	1,0578	1,0488	1,0572
50 <sup>o</sup> C	1,0571	1,0511	1,0426	1,0502	1,0521	1,0442	1,0528



Rys. 5. Wpływ stężenia nanocząstek  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na dynamiczny współczynnik lepkości

Fig. 5. Effect of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles concentration on the dynamic viscosity coefficient

## 6. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych stwierdzono, że wzrost koncentracji objętościowej nanocząstek  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie wpływa jednoznacznie na wartość dynamicznego współczynnika lepkości. Dla objętościowej koncentracji nanocząstek równej 0,05% nie zaobserwowano wzrostu dynamicznego współczynnika lepkości. Jego wartość jest zbliżona do wartości dynamicznego współczynnika lepkości dla elektrolitu zawierającego koncentrację nanocząstek równą 0,005%. Wyniki te dają podstawę do stwierdzenia, że stosowane przez innych badaczy wzory empiryczne, na podstawie których obliczają oni dynamiczny współczynnik lepkości dla nanocieczy, są obarczone znaczącym błędem. Należy zatem w przypadku elektrolitu zawierającego nanocząstki kierować się badaniami eksperymentalnymi, a nie równaniami empirycznymi.

Z uwagi na brak podobnych badań eksperymentalnych badacze prowadzących badania z użyciem elektrolitu z nanocząstkami nie porównywano otrzymanych wyników badań. Należy tu zwrócić uwagę, że badania właściwości termofizycznych nanocieczy mogą być obarczone pewnym błędem związanym z nieuniknioną sedimentacją nanocząstek. Błąd ten nie jest możliwy do oszacowania, ale może zostać zniwelowany poprzez zastosowanie środków powierzchniowo czynnych, których zadaniem jest stabilizacja nanocieczy. W kolejnych etapach

planowane jest powtórzenie badań z użyciem środków stabilizujących sedymentację nanocząstek w elektrolicie.

### Literatura

- [1] Cieśliński J.T., Krygiel K., Smoleń S.: Wpływ koncentracji nanocząstek na właściwości termofizyczne nanocieczy woda- $\text{Al}_2\text{O}_3$  i woda- $\text{TiO}_2$ , Termodynamika i wymiana ciepła w badaniach procesów ciepłno-przepływowych, OW PRz, Rzeszów 2014.
- [2] Grosicki S., Smusz R., Wilk J.: Koncepcja stanowiska do pomiarów współczynnika wymiany masy/ciepła w mini-wymiennikach, ZN PRz Mechanika, 86 (2014) 349-356.
- [3] Beiki H., Esfahany M.N., Etesami N.: Laminar forced convective mass transfer of  $\text{-Al}_2\text{O}_3$ /electrolyte nanofluid in a circular tube, Int. J. Thermal Sci., 64 (2013) 251-256.
- [4] Beiki H., Esfahany M.N., Etesami N.: Turbulent mass transfer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  electrolyte nanofluids in circular tube, Microfluid Nanofluid, Springer-Verlag 2013.

### INFLUENCE OF CONCENTRATION OF $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ NANOPARTICLES ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF NaOH-BASED ELECTROLYTE

#### Summary

This paper presents the results of measurements of the dynamic viscosity and the density of the electrolyte with addition of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. As the supporting fluid an aqueous solution of  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  in the presence of a sodium hydroxide electrolyte was used. The concentration of the supporting electrolyte was  $1 \text{ mol/dm}^3$  whereas the concentration of ferricyanides was  $0.01 \text{ mol/dm}^3$ . The tested nanofluid represents modeling fluid in the current limits method. This method is used for determining the mass/heat transfer coefficients. Nanofluids were tested for six volume concentrations of nanoparticles, i.e. 0.005%, 0.010%, 0.015%, 0.025%, 0.050% and 0.1 %.

**Keywords:** nanofluids, viscosity, density, electrolytic technique

DOI: 10.7862/rm.2016.4

*Otrzymano/received: 19.10.2015 r.*

*Zaakceptowano/accepted: 21.03.2016 r.*