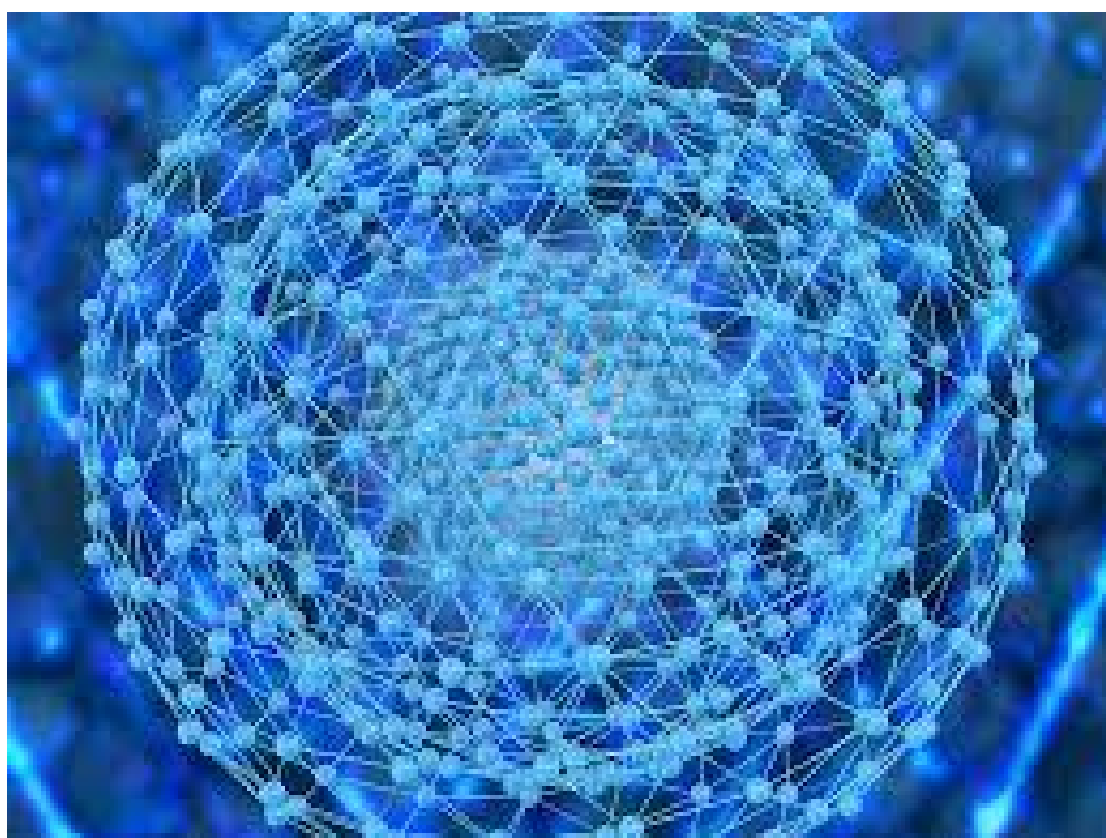


ΤΕΙ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΕ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ



ΞΕΝΟΥ ΑΓΑΘΗ
ΡΗΓΑ ΜΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : Δρ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ Π. ΜΑΡΙΑ

ΠΑΤΡΑ 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΕΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε από τις φοιτήτριες Ξένου Αγαθή και Ρήγα Μαρία υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Δρ. Μαρίας Π. Θεοδωροπούλου. Θα θέλαμε να την ευχαριστήσουμε για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της καθώς και για την υπομονή της μέχρι να φέρουμε εις πέρας την παρούσα πτυχιακή εργασία. Θα θέλαμε επίσης να ευχαριστήσουμε τον Δρ. Αγγελόπουλο Χρήστο για την βοήθεια του στο ινστιτούτο ΙΕΧΜΗ καθώς και τις οικογένειες μας για την στήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία αναφέρεται η χρήση των νανορευστών και πόσο ωφέλιμα είναι για τον άνθρωπο. Επίσης παρουσιάζεται η θεωρητική προσέγγιση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών καθώς και η πειραματική μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την σταθερότητα των νανορευστών.

Πιο συγκεκριμένα στο 1^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά για τα νανοσωματίδια, που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των νανορευστών.

Στο 2^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι παραγωγής των νανορευστών και τα πλεονεκτήματά τους και στο 3^ο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοσή τους.

Στο 4^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη θεωρητική προσέγγιση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών και γίνεται περιγραφή των τεχνικών μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας.

Στο 5^ο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που έγιναν με σκοπό την μέτρηση του PH και του ζ-potential σε διάφορα νανορευστά, ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

Τέλος στο 6^ο κεφάλαιο εκθέτονται τα συμπεράσματα αλλά και οι προτάσεις για περαιτέρω μελέτη.

SUMMARY

The present study refers to the use of nanofluids and how beneficial they are to human beings. The theoretical approach of the thermal conductivity as well as the experimental study of the factors are also presented which affect the stability of nanofluids.

In particular in the 1st chapter there is a reference to the nanoparticles which are used for the preparation of the nanofluids.

The 2nd chapter refers to the methods of production of the nanofluids and its advantages and in the 3rd chapter there is a description of the factors which affect their efficiency.

When it comes to the 4th chapter there is a mention to the theoretical approach and the thermal conductivity of the nanofluids as well as the description of the techniques of measurement of the thermal conductivity.

As for the 5th chapter there is a presentation of the results of the experiments conducted with the main purpose of measuring the pH and the j – potential in various nanofluids at regular intervals.

Finally in the 6th chapter not only are the conclusions exposed but also the suggestions for further study.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΕΙΕΣ	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	II
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	5
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	5
1.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	6
1.2 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	8
1.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	18
1.3.1 Δυναμική Διάθλαση Δέσμης Φωτός (DLS).....	19
1.3.2 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)	20
1.3.3 Φασματοσκοπία Ακτινών Χ Πρωτονιομένης Δέσμης (XPS).....	21
1.3.4 Nanoparticle Tracking Analysis (NTA).....	22
1.3.5 Φασματοσκοπία Υπέρουθρου Μετασχηματισμού FOURIER (FTIR).....	23
1.3.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM).....	25
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	29
ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ	29
2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	31
2.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	33
2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	35
ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	35

3.1	ΡΕΟΛΟΓΙΑ	35
3.1.1	Παραδείγματα ρεολογικών μετρήσεων	36
3.2	ΙΞΩΔΕΣ	37
3.3	ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΙΞΩΔΟΥΣ	37
3.4	ΜΕΛΕΤΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ	41
3.5	ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	45
3.5.1	Μέθοδοι αξιολόγησης της σταθερότητας των νανορευστών	45
3.5.2	Η επιρροή του ΡΗ στη σταθερότητα των Νανοσωματιδίων	48
3.5.3	Προσθήκη τασιενεργών	50
3.5.4	Υπερηχητική ανάδευση	50
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	51
	ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	51
4.1	ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	51
4.2	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	59
4.2.1	Μέθοδος παράλληλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση	59
4.2.2	Μέθοδος θερμαντικών πλακών σε περίπου μόνιμη κατάσταση	62
4.2.3	Μέθοδος ταλάντωσης της θερμοκρασίας	63
4.2.4	Μέθοδος θερμαινόμενου σύρματος σε μη μόνιμη κατάσταση	64
4.2.5	Άλλες μέθοδοι μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας	66
4.3	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	68
4.3.1	Επιρροή του συνεχούς μέσου	68
4.3.2	Επιρροή του μεγέθους και της συγκέντρωσης των Σωματιδίων	68
4.3.3	Επιρροή του σχήματος των σωματιδίων	70

4.3.4 Επιρροή της θερμοκρασίας και του pH	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	73
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	73
5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ	73
5.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	79
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	81

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη που ασχολείται με δομές μεγέθους μεταξύ των 1 και 100 νανομέτρων, δηλαδή της τάξης του δισεκατομμυριοστού (10^{-9} m), τα οποία ονομάζονται νανοϋλικά και τις εφαρμογές τους [1].

Οι εφαρμογές της έχουν γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη σε όλους σχεδόν τους επιστημονικούς κλάδους και επηρεάζουν πολλούς τομείς κυρίως οικονομικούς, βιομηχανικούς καθώς και κοινωνικούς συμβάλλοντας σημαντικά στη βελτίωση της ποιότητας ζωής μας. Η νανοτεχνολογία μας δίνει την δυνατότητα της δημιουργίας μιας νέας γενιάς προϊόντων πιο αποδοτικών και ισχυρών βοηθώντας περαιτέρω στην εξέλιξη της επιστήμης.

Ο Richard P. Feynman το 1959 έκανε την πρώτη επιστημονική αναφορά στη νανοτεχνολογία (χωρίς την αναφορά του όρου νανοτεχνολογία) ο οποίος αργότερα βραβεύτηκε με το Νόμπελ Φυσικής [2]. Ο Norio Taniguchi , καθηγητής του πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο , σε μια διατριβή του το 1974 δημιούργησε τον όρο « Νανοτεχνολογία » για να περιγράψει με ακρίβεια την κατασκευή υλικών με αντοχές νανομέτρου [3]. Ο Eric Drexler το 1980 επαναπροσδιόρισε τον όρο « Νανοτεχνολογία » είναι πιο γνωστός σαν αυτός που έφερε την επανάσταση της νανοτεχνολογίας.

Η χρήση των νανορευστών συνεχώς αυξάνεται σε διάφορες εφαρμογές εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν.

Η βασικότερη χρήση τους είναι η μεταφορά θερμότητας και αυτό γιατί με τα νανορευστά μπορεί να αυξηθεί πολύ η απόδοση μιας μηχανής ή ενός άλλου συστήματος μεταφοράς θερμότητας άρα τα νανορευστά μπορούν να βελτιώσουν τα συστήματα θέρμανσης, ψύξης, κλιματισμού και εξετάζεται η χρήση τους ακόμα και σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Ένας άλλος τομέας στον οποίο μπορεί να αποδειχθεί πόσο ωφέλιμα είναι τα νανορευστά για τον άνθρωπο είναι αυτός της ιατρικής. Με την βοήθεια μαγνητικών νανοσωματιδίων και όχι μόνο, οι ερευνητές προσπαθούν να ανακαλύψουν νέες τεχνικές ίασης.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται πλέον σχεδόν παντού. Παρακάτω αναφέρουμε μερικές εφαρμογές της.

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ: Ένας τομέας που βελτιώνεται πολύ με την βοήθεια των νανορευστών είναι αυτός της μεταφοράς θερμότητας.

Τα νανορευστά μπορούν να μειώσουν την κατανάλωση ενέργειας για την άντληση ρευστών μεταφοράς θερμότητας και αυτό συμβαίνει εξαιτίας της υψηλής θερμικής αγωγιμότητάς τους .

Λόγω της καλύτερης απόδοσης τους τα θερμικά συστήματα μπορούν να γίνουν μικρότερα και ελαφρύτερα. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να δημιουργηθούν βελτιωμένα, πιο αποδοτικά οχήματα με αποτέλεσμα οι μεταφορές να είναι πολύ πιο οικονομικές [4].

Μεταφορές : λόγο των ενισχυμένων ιδιοτήτων τους έχουν μεγάλη ζήτηση στη βιομηχανία των μεταφορών. Ψυκτικά υγρά και λάδια κινητήρων, κιβώτια αυτόματης μετάδοσης κίνησης, συνθετικά ρευστά υψηλής θερμοκρασίας δεν παρέχουν την απαραίτητη μεταφορά θερμότητας σε σχέση με τα νανορευστα. Η χρήση τους δίνει τη δυνατότητα χρήσης μικρότερων και ελαφρύτερων αντλιών, κινητήρων και άλλων συσκευών. Έτσι έχουμε μείωση του όγκου των οχημάτων το οποίο οδηγεί σε μικρότερη κατανάλωση καυσίμων, μείωση των καυσαερίων και εξοικονόμηση χρημάτων [5].

ΙΑΤΡΙΚΗ-ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ: Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στην ιατρική έχουν ως σκοπό τη βελτίωση των ιατρικών εργαλείων , συσκευών , φαρμάκων καθώς και την εύρεση νέων μεθόδων ίασης [6]. Οι εφαρμογές της είναι πολλές , κάποιες από αυτές είναι:

- ογκολογία : λόγο της επιφάνειάς τους τα νανოსωματίδια προσκολλούνται πιο εύκολα στα καρκινικά κύτταρα με αποτέλεσμα να έχουμε περισσότερα θετικά αποτελέσματα στην αντιμετώπιση του καρκίνου. Πιο συγκεκριμένα τα νανοςωματίδια που χρησιμοποιούνται στην ογκολογία πρέπει να διαθέτουν έναν συνδυασμό συγκεκριμένων χαρακτηριστικών, κυρίως σε σχέση με το υδροδυναμικό μέγεθος και την επικάλυψη επιφάνειας.

Η συμβολή της νανοτεχνολογίας αφορά τόσο στη διάγνωση των κακοηθειών όσο και στη θεραπεία [7,8].

- χειρουργική : Ιδιαίτερα στη χειρουργική, υπάρχουν πολλές δυνατότητες και εφαρμογές βασισμένες στη νανοτεχνολογία. Η καθοδηγούμενη χειρουργική μέσω νανοαπεικόνισης, η καθοδηγούμενη χειρουργική μέσω νανοσωματιδίων με χρήση της υπερθερμίας και της φωτοδυναμικής θεραπείας, η ενδοκυττάρια χειρουργική με ή χωρίς χρήση Laser, οι βελτιώσεις στα χειρουργικά εργαλεία είναι κάποιες από τις εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη χειρουργική [9].

-ρομποτική : νανο-ρομπότ τα οποία θα εκτελούν διάφορες ιατρικές εργασίες μέσα στο ανθρώπινο σώμα . Εισάγονται στον οργανισμό με σκοπό να ανιχνεύουν καταστροφές ιστών και μολύνσεις. Σύμφωνα με τον Robert Freitas του Ιδρύματος για τις Νανοκατασκευές στις Η.Π.Α ένα νανο-ρομπότ δεν θα έπρεπε να έχει διαστάσεις μεγαλύτερες των 0,3-3 μm. Αυτό για να μπορεί να ρέει μέσα στα τριχοειδή αγγεία [10,11].

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ: Τα αυτοκίνητα θα γίνουν πιο λεπτά και φιλικά προς το περιβάλλον και πιο ασφαλή. Νανοκρύσταλλοι μετάλλων κάνουν τα αυτοκίνητα ανθεκτικότερα διότι έχει αποδειχθεί ότι είναι έως και 300% σκληρότεροι από άλλα μέταλλα [12].

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ: Η ανάπτυξη κατάλληλων νανοϋλικών επιτρέπει την παραγωγή ενέργειας και τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας κάνοντάς την έτσι φιλική προς το περιβάλλον. Κατά συνέπεια έχουμε την παραγωγή εύκαμπτων φωτοβολταϊκών τα οποία επιτρέπουν την τοποθέτηση τους σε οποιαδήποτε επιφάνεια διασφαλίζοντας παράλληλα την ανακύκλωση τους.

Έχουν αναπτυχθεί μπαταρίες που με τη χρήση της νανοτεχνολογίας εμφανίζουν υψηλότερο χρόνο ζωής και είναι επαναφορτιζόμενες [13].

ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ: Οι νανοσωλήνες άνθρακα θα αποτελούν ένα πρώτης τάξεως υλικό για τη δημιουργία συμπαγών κατασκευών, τα δομικά υλικά θα βασίζονται στους νανοσωλήνες άνθρακα κάτι που θα δώσει την ευκαιρία για τη δημιουργία ανθεκτικότερων κτιρίων, γεφυρών και γενικά κατασκευών [14,15].

ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ: Στα τρανζίστορς το πυρίτιο θα αντικατασταθεί από νανοσωλήνες άνθρακα.

Τα spintronics (σπειροειδής - στροφωνική ηλεκτρονική τεχνολογία) θα αντικαταστήσουν την ηλεκτρονική.

Ανάπτυξη κβαντικών και μοριακών υπολογιστών που θα επεξεργάζονται δεδομένα σε κβαντικό και μοριακό επίπεδο [16].

ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΑ ΥΛΙΚΑ: Τα καθημερινά ρούχα θα είναι κατασκευασμένα ώστε μην τσαλακώνονται ούτε να ξεθωριάζουν, τα ρούχα που προορίζονται για ειδικές χρήσεις (στολές) θα είναι σχεδόν άφθαρτα δεν θα σχίζονται ούτε θα καταστρέφονται [17]. Η οδοντόκρεμα θα έχει νανοσωματίδια που θα φροντίζουν την υγιεινή των δοντιών [18].

ΤΡΟΦΗ: Θα χρησιμοποιούνται νανοκάψουλες για τη χορήγηση λιπασμάτων, και ορμονών, νανοαισθητήρες για την ανίχνευση παθογόνων μικροβίων, νανοσωματίδια για χορήγηση DNA σε φυτά (targeted genetic engineering), για απομάκρυνση χημικών ή παθογόνων οργανισμών από τα τρόφιμα, νανογαλακτώματα για την διασπορά των θρεπτικών συστατικών.

ηλεκτροχημικοί νανοαισθητήρες για την ανίχνευση του αιθυλενίου

και νανοσωματίδια από ασήμι, μαγνήσιο και ψευδάργυρο τα οποία έχουν αντιμικροβιακή και αντιμυκητιακή δράση [19].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα νανοσωματίδια είναι σωματίδια που το μέγεθος τους είναι της τάξεως των 10^{-9}m και μπορούν να έχουν υγρή ή στερεή μορφή και χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τις ιδιότητες σε ένα άλλο υλικό [20].

Η μελέτη των νανοσωματιδίων ξεκίνησε από τον 19^ο αιώνα. Η χρήση τους όμως έχει παρατηρηθεί από τις αρχές του 4^{ου} αιώνα π.Χ. με το χαρακτηριστικό παράδειγμα της κούπας του Λυκούργου [21] (εικόνα 1.1). Το κύπελλο αυτό είναι φτιαγμένο από διχρωμικό γυαλί, στο οποίο έχουν ενσωματωθεί νανοσωματίδια Αργύρου και Χρυσού. Εξαιτίας αυτών των προσμίξεων το χρώμα του κυπέλλου αλλάζει ανάλογα με την απορρόφηση και την σκέδαση του φωτός. Όταν το φως σκεδάζεται πάνω στην επιφάνεια του το κύπελλο φαίνεται πράσινο, γιατί τα νανοσωματίδια Αργύρου σκεδάζουν το πράσινο και αφήνουν να διέλθει πορτοκαλί χρώμα. Όταν, όμως, το φως διέρχεται μέσα από το κύπελλο τα νανοσωματίδια Χρυσού μετατοπίζουν την απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, δίνοντας ένα έντονο κόκκινο χρώμα στο γυαλί [22].



Εικόνα 1.1 Το κύπελλο του Λυκούργου όταν φωτίζεται εξωτερικά(αριστερά) και από το εσωτερικό του (δεξιά).

Τα νανοσωματίδια έχουν βελτιωμένες ιδιότητες (θερμικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές) σε σύγκριση με τα ίδια τα υλικά από τα οποία δημιουργούνται. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του λόγου επιφάνειας τους προς τον όγκο τους, ο οποίος είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με τα μητρικά υλικά.

Ο λόγος επιφάνειας προς τον όγκο για τα νανοσωματίδια παίζει καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες τους. Όταν σε ένα σφαιρικό νανοσωματίδιο μειώσουμε την ακτίνα μεγαλώνει ο λόγος επιφάνειας προς τον όγκο. Έτσι όταν μειώνουμε τον όγκο σε ένα σωματίδιο αυξάνεται το εμβαδόν επιφάνειας με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός ατόμων στην επιφάνεια του σε σχέση με αυτά που υπάρχουν στο εσωτερικό του. Έτσι όσο περισσότερο μειώνουμε το μέγεθος των νανοσωματιδίων τόσο αυξάνονται τα άτομα στην επιφάνεια του και έτσι τα νανοσωματίδια μας γίνονται πιο δραστικά χημικά [23].

1.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Για την παρασκευή των νανοσωματιδίων υπάρχουν διάφορες τεχνικές . Οι πιο γνωστές είναι η πυρόλυση, η τριβή, η συμπύκνωση και η μέθοδος παραγωγής με χρήση laser.

- Πυρόλυση

Σε αυτή τη μέθοδο το υλικό περνάει από ένα στόμιο σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία και θερμαίνεται δημιουργώντας έτσι νανοσωματίδια και σταθεροποιούνται έχοντας μικρότερη κατανομή μεγέθους [20,24].

- Τριβή

Σε αυτή τη μέθοδο σωματίδια ανεξαρτήτως σχήματος αλέθονται σε ειδικούς μύλους ώστε να δημιουργηθούν μικρότερα σωματίδια με νανοδιαστάσεις.

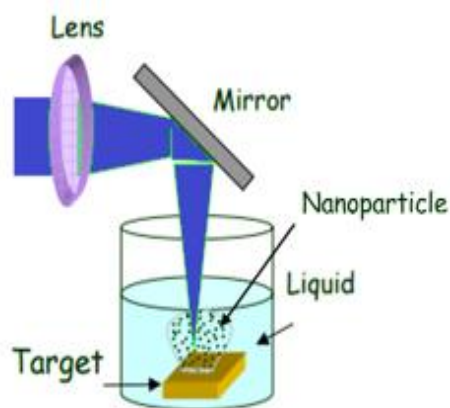
- Συμπύκνωση

Σε αυτή τη μέθοδο υπάρχουν ειδικοί φούρνοι όπου αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Εκεί τοποθετείται το υλικό που θέλουμε να επεξεργαστούμε και στη συνέχεια εξατμίζεται.

Το αέριο που παράγεται διασπείρεται σε ένα υγρό και μετά ψύχεται. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται νανοσωματίδια.

- Μέθοδος αποδόμησης υλικού με χρήση παλμικού laser

Το 1960 αναπτύχθηκε για πρώτη φορά μια άλλη μέθοδος που έχει γίνει βασική για την παρασκευή νανοσωματιδίων και ονομάζεται μέθοδος αποδόμησης υλικού με χρήση παλμικού laser (εικόνα 1.2) σε υγρό περιβάλλον. Για την παραγωγή νανοσωματιδίων υπάρχει μια διάταξη στην οποία απελευθερώνεται μια δέσμη, εστιάζεται με ένα μεγεθυντικό φακό και στη συνέχεια με τη βοήθεια κατόπτρων προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια ενός μεταλλικού αντικειμένου που βρίσκεται μέσα σε υγρό και από αυτό το αντικείμενο παράγονται τα νανοσωματίδια [25].



Εικόνα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης για παραγωγή νανοσωματιδίων με την χρήση παλμικού laser.

1.2 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η μορφολογία των νανοσωματιδίων ποικίλει ανάλογα με την παραγωγή τους και την χρήση για την οποία δημιουργήθηκαν. Οι επιστήμονες έχουν δώσει σε αυτά ονομασίες με βάση το πραγματικό τους σχήμα. Οι μορφές αυτές προκύπτουν από την επίδραση διάφορων παραγόντων όπως γαλακτώματα σωματιδίων, κρυσταλλογραφικά πρότυπα των ίδιων των υλικών, ρινίσματα αλουμίνιας. Οι ονομασίες που έχουν τα σωματίδια είναι νανοσφαιρίδια (nanospheres), νανοκουτιά (nanoboxes), νανοσωλήνες (nanotubes), νανοσήματα (nanowires), νανοΐνες (nanoines), νανοσκώληκες (nanoworms) κ.α.

Τα νανοσωματίδια που είναι άμορφα παίρνουν συνήθως σφαιρική μορφή. Κάποιες μορφές νανοσωματιδίων εξυπηρετούν ένα συγκεκριμένο σκοπό όπως οι μεγάλοι μήκους νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίες γεφυρώνουν μια ηλεκτρική σύνδεση [26].

Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση νανορευστών είναι μέταλλα (Cu, Ni, Al, Au, Ag), οξειδία μετάλλων (Al_2O_3 , TiO_2 , CuO , SiO_2 , Fe_2O_3 , $BaTiO_3$) και κάποια άλλα συστατικά (CNT, SiC, $CaCO_3$, graphene) με μεγέθη 1-100 nm.

Μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά νανοσωματίδια είναι :

Νανοσωματίδια χρυσού (Au): Συντίθενται εύκολα, είναι χημικά σταθερά, βιοσυμβατά και έχουν μοναδικές οπτικές ιδιότητες [27,28].

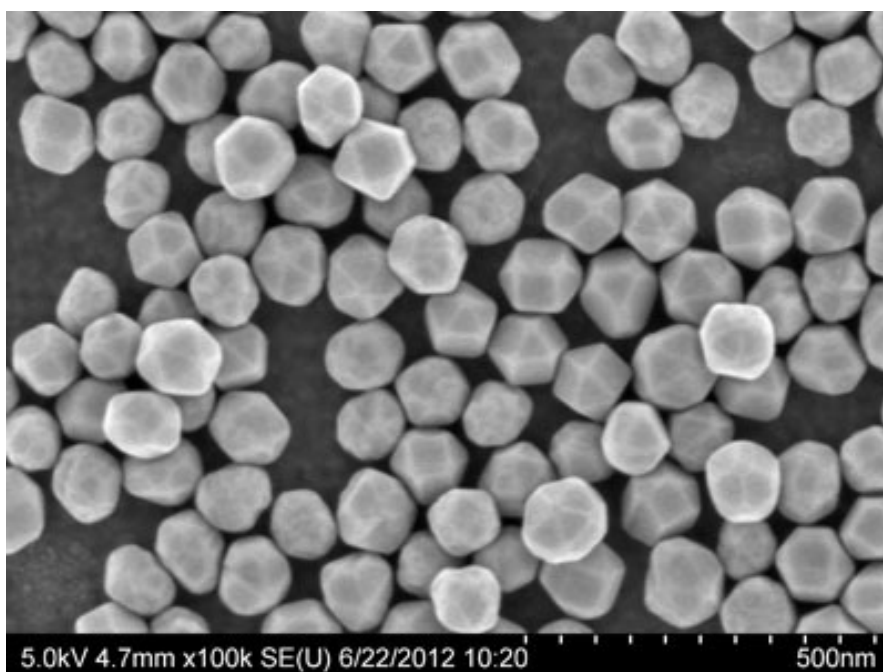
Νανοσωματίδια αργύρου (Ag) : Έχουν εξίσου καλές οπτικές ιδιότητες με τα νανοσωματίδια του χρυσού, βρίσκουν εφαρμογή σε βιολογικά συστήματα σαν βιολογικοί αισθητήρες ανίχνευσης ουσιών, έχουν όμως μικρή σταθερότητα. Λόγω των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές όπως π.χ. σε ρούχα [29,30].

Νανοσωματίδια χαλκού (Cu): Όλκιμα μεταλλικά νανοσωματίδια με υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Λόγο της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας-όγκου έχουν πολύ ισχυρή καταλυτική δράση καθώς επίσης χρησιμεύουν ως αντιμυκητιακά και αντιβακτηριακά μέσα [31].

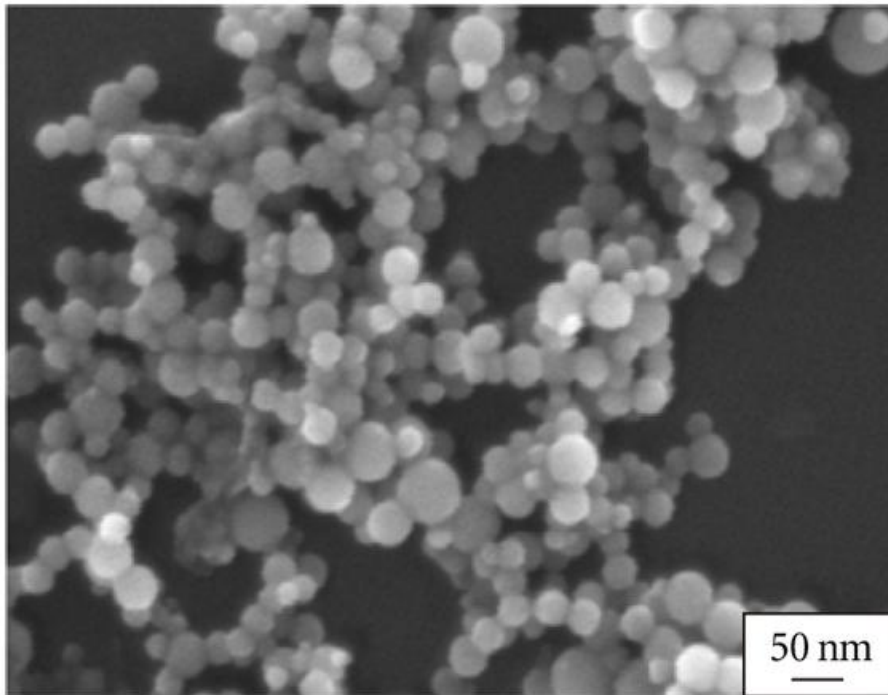
Νανοσωματίδια αλουμίνας (Al_2O_3): Έχουν υψηλή σκληρότητα, καλή σταθερότητα και χρησιμοποιούνται σε πολλά προϊόντα όπως πλαστικά, κεραμικά κ.α. για ενίσχυση και βελτίωση των ιδιοτήτων τους [32].

Νανοσωματίδια τιτανίου (Ti): Έχουν μικρό βάρος και είναι ανθεκτικά στη διάβρωση. Επίσης έχουν μεγάλη αντοχή στην ακτινοβολία [33].

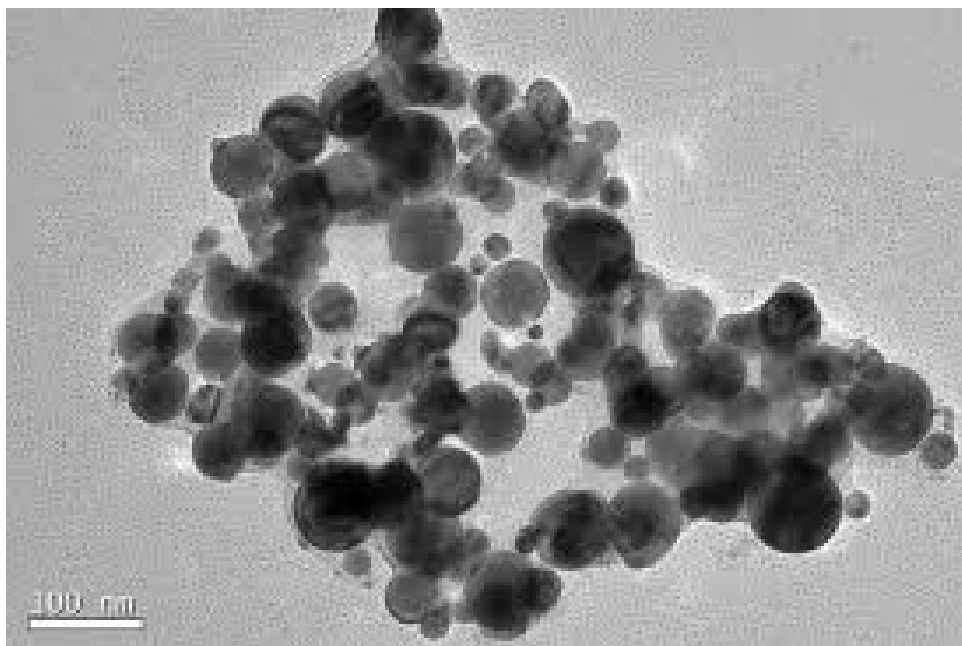
Νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2): Είναι σταθερά, έχουν χαμηλή τοξικότητα και θερμική αγωγιμότητα [34].



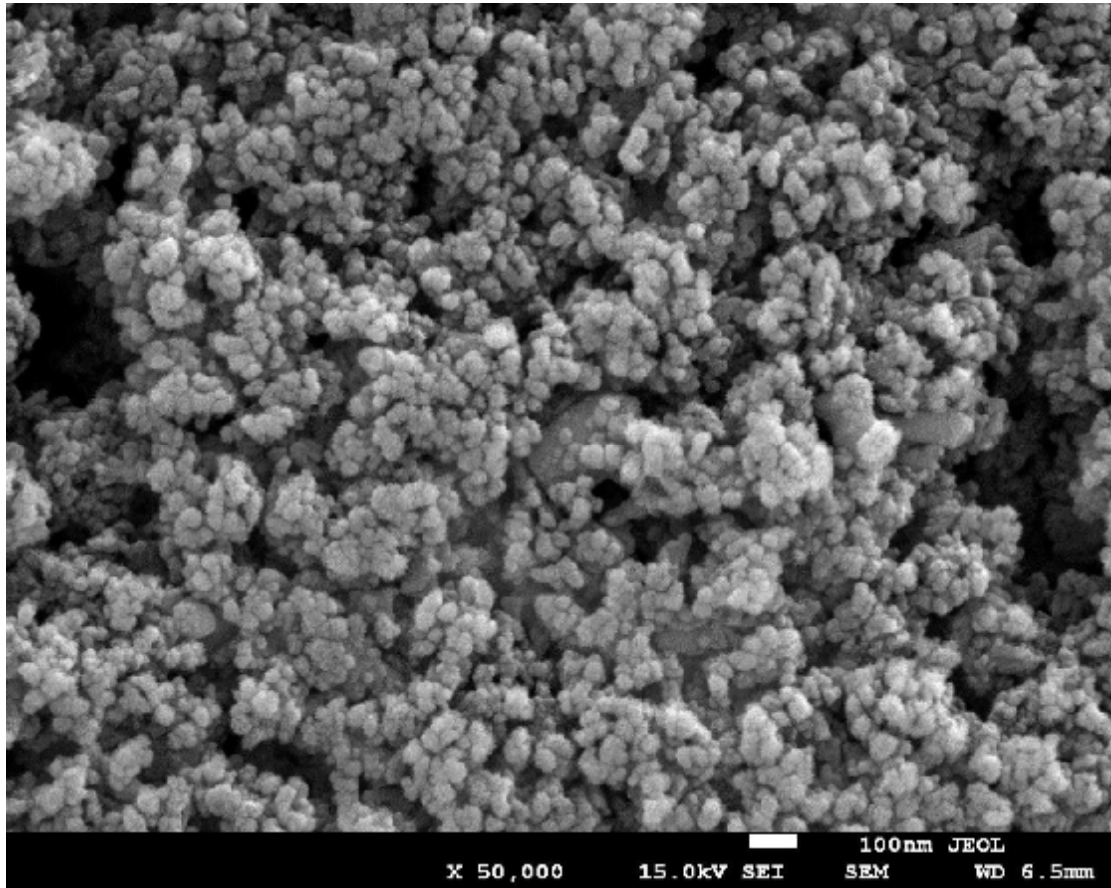
Εικόνα 1.3 νανοσωματίδια χρυσού (Au) [35]



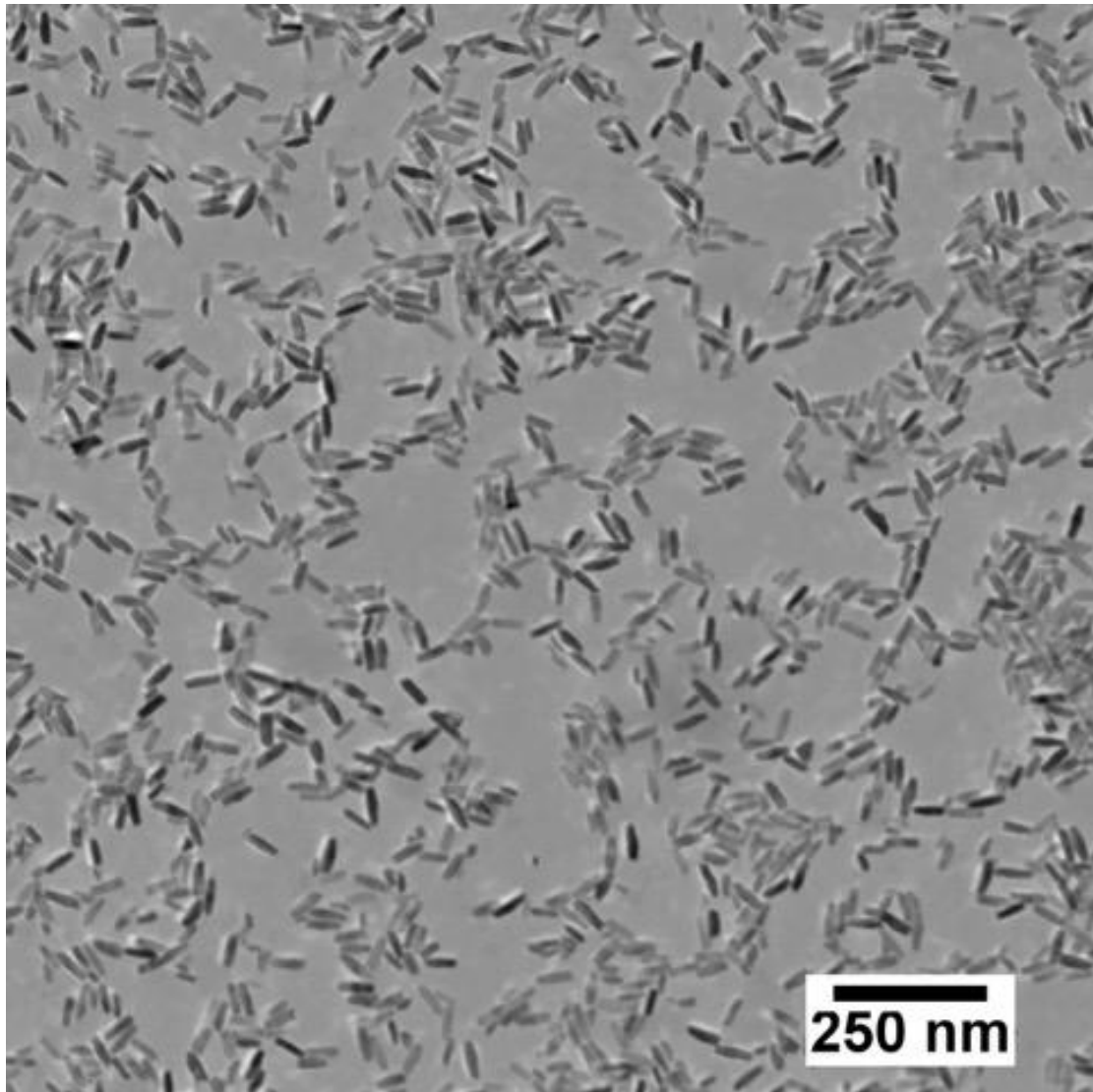
Εικόνα 1.4 νανοσωματίδια αλουμινίου (Al) [36]



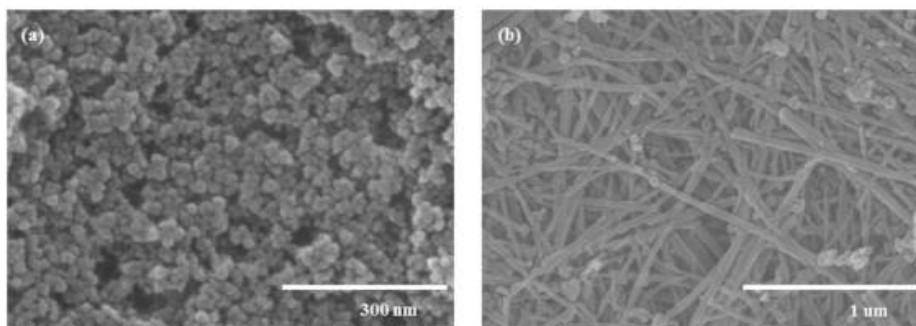
Εικόνα 1.5 νανοσωματίδια νικελίου (Ni) [37]



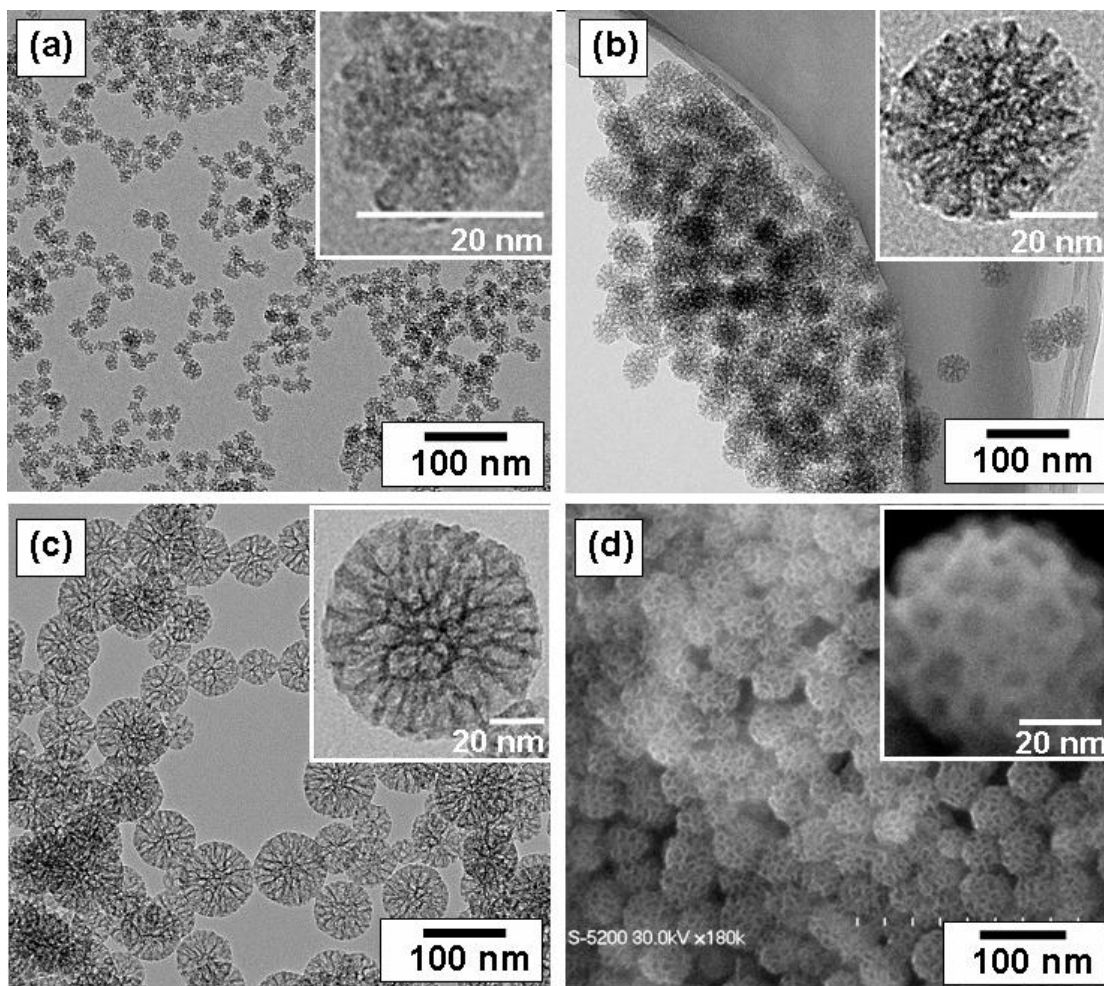
Εικόνα 1.6 SEM. νανοσωματίδια οξειδίου του αλουμινίου(Al₂O₃) [38]



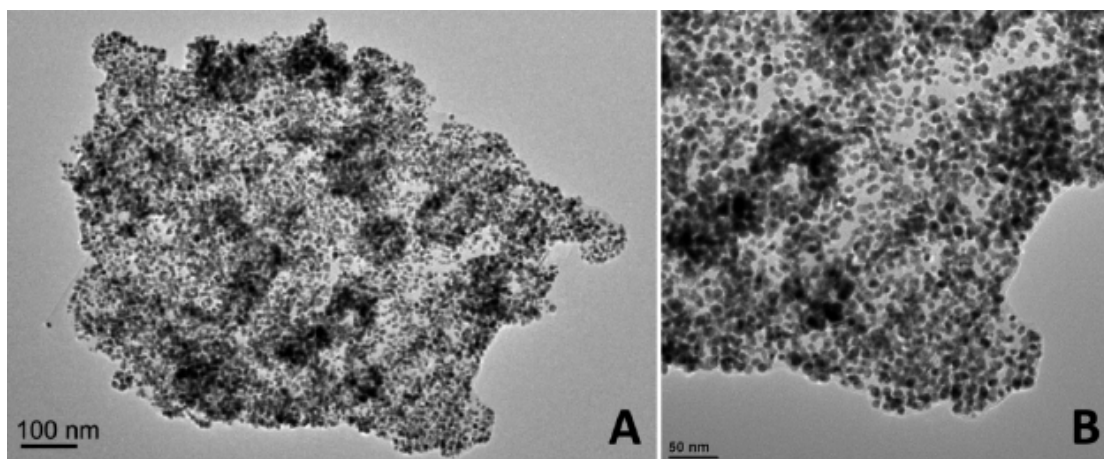
Εικόνα 1.7 νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου (TiO₂) [39]



Εικόνα 1.8 νανοσωματίδια TiO₂ [40]



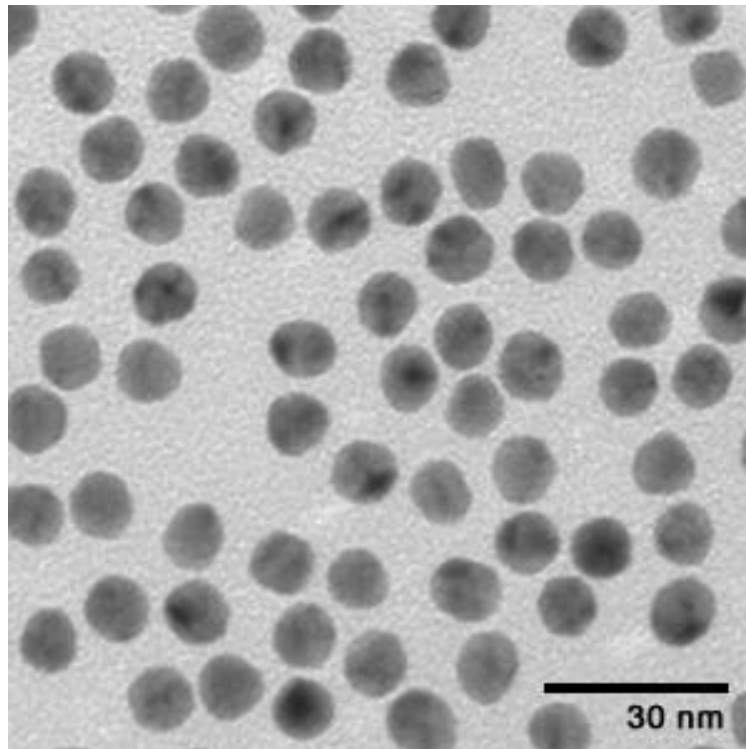
TEM (a, b, και c) Εικόνα 1.9 νανοσωματίδια πυριτίου : (a) 20nm, (b) 45nm, και (c) 80nm. SEM (d) Εικόνα: νανοσωματίδια πυριτίου [41].



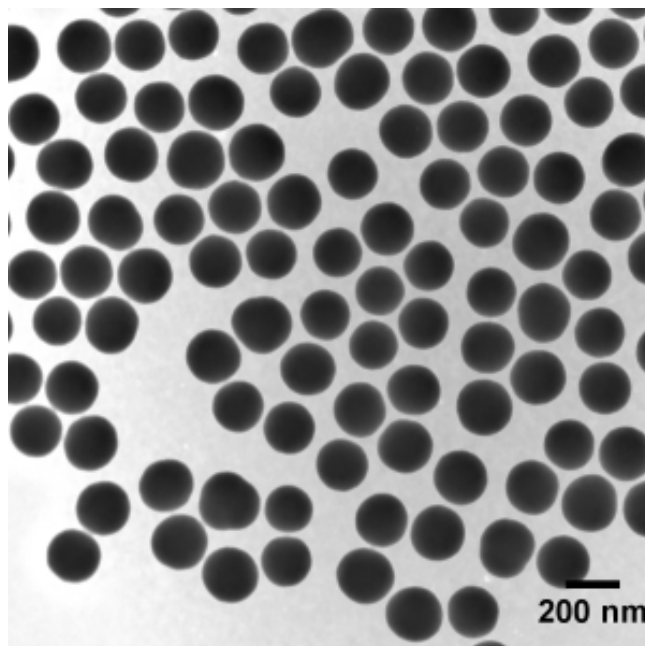
TEM :Εικόνα 1.10 (A) νανοσωματίδια γραφενίου, (B) νανοσωματίδια χρυσού

Νανοσφαίρες

Είναι σωματίδια διαμέτρου 10 – 200 nm και μπορούν να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά .



Εικόνα 1.11 Νανοσφαιρίδια χρυσού [42]

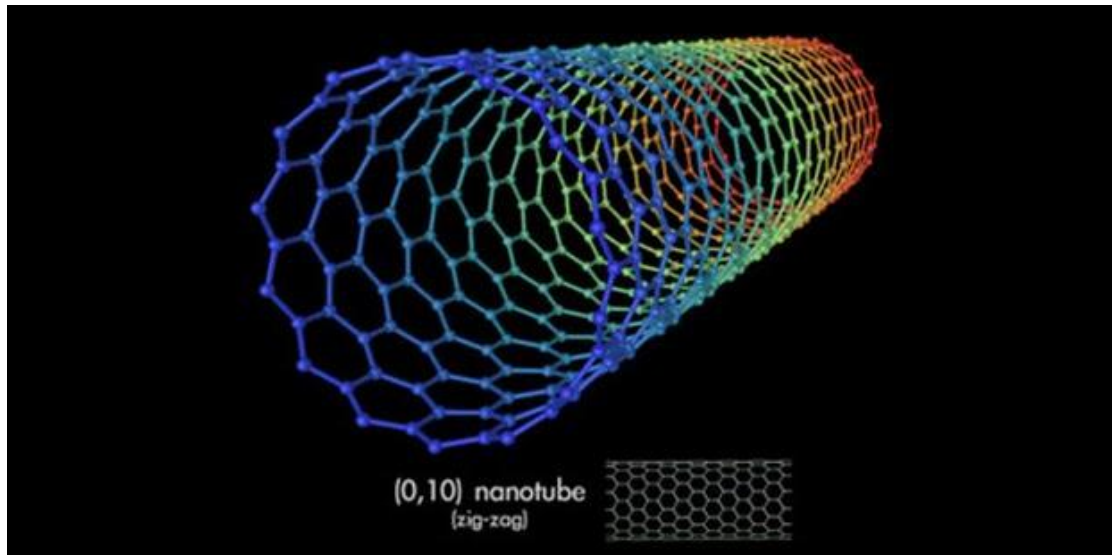


Εικόνα 1.12 Νανοσφαιρίδια πυριτίου [43]

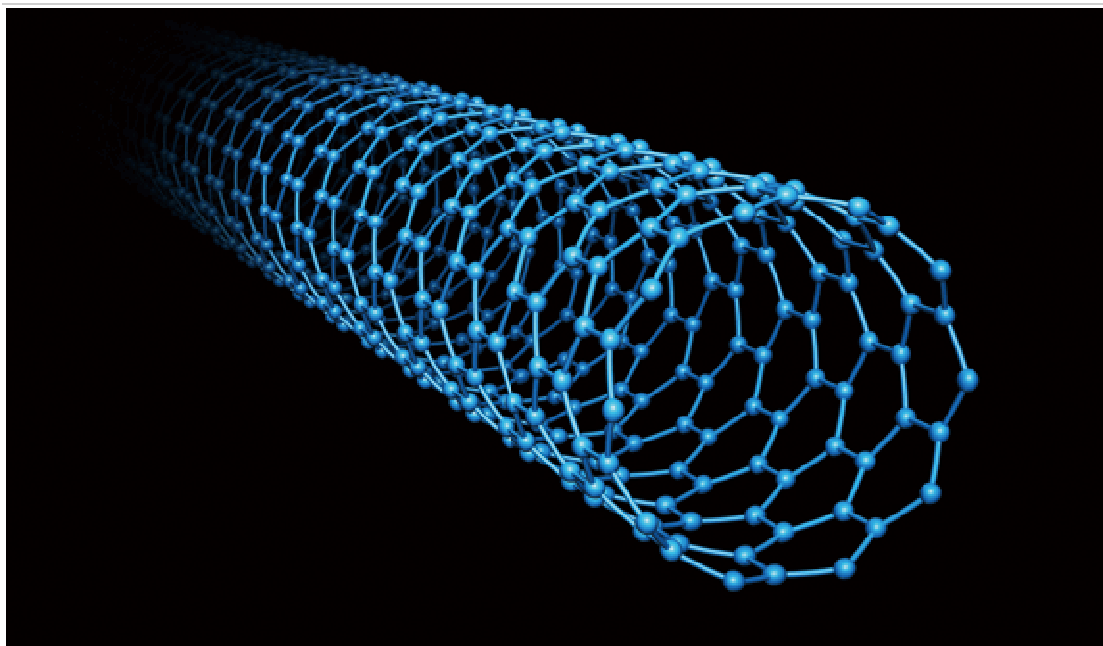
Νανοσωλήνες

Είναι νανοσωματίδια τα οποία σχηματίζονται σε μορφή σωλήνα αρκετά μεγάλου μέσα από τον οποίο μπορούν να διοχετεύονται άλλα νανοσωματίδια.

Οι πρώτοι νανοσωλήνες που ανακαλύφθηκαν ήταν νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) .



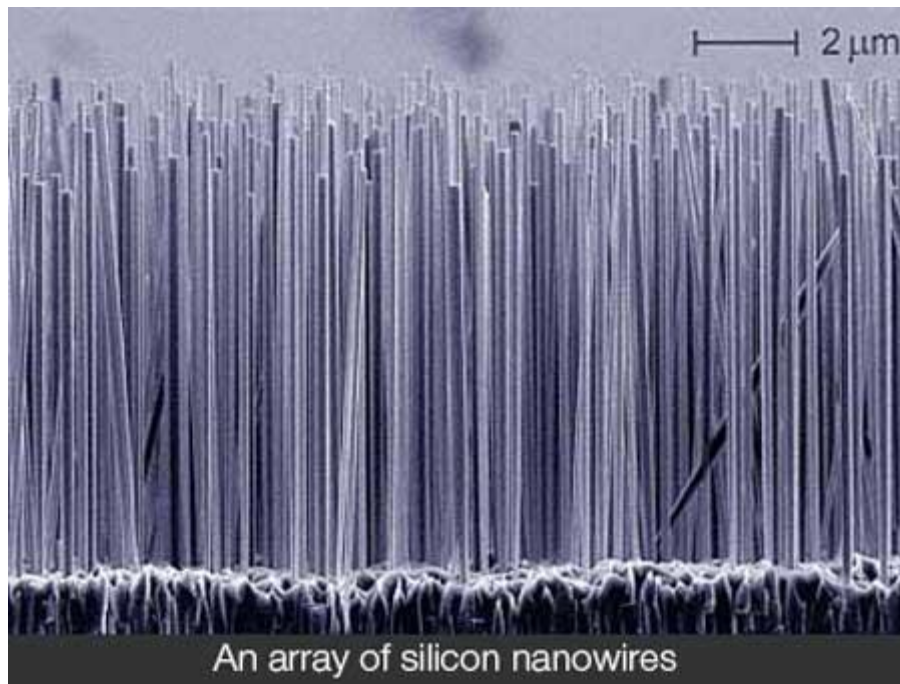
Εικόνα 1.13 Νανοσωλήνας άνθρακα (zig-zag) [44]



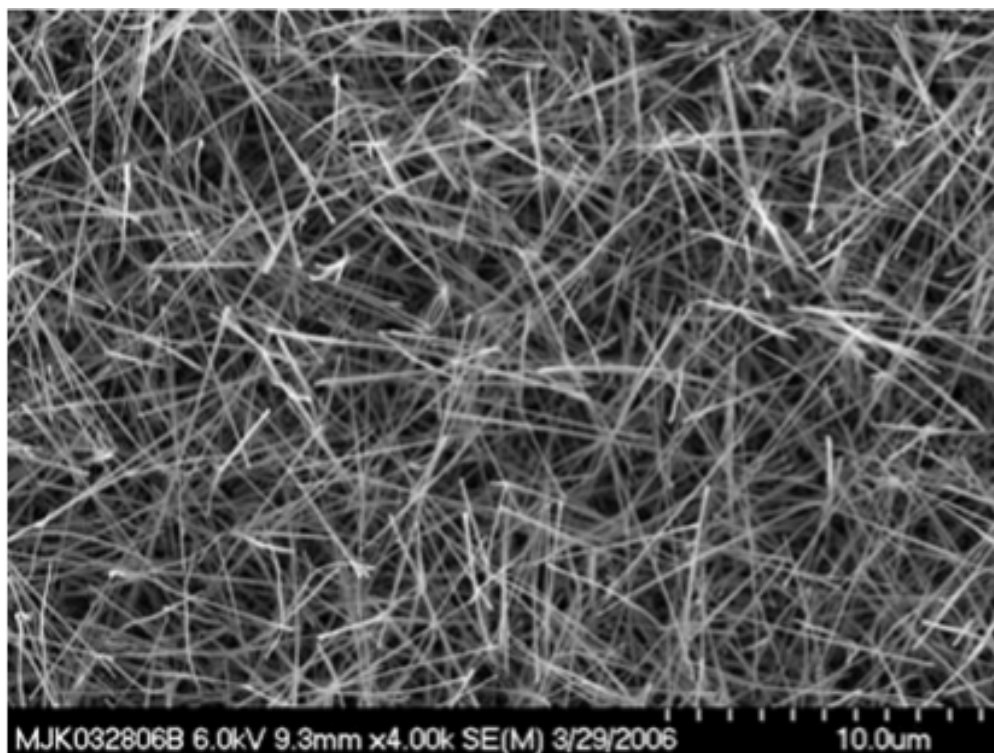
Εικόνα 1.14 Νανοσωλήνας άνθρακα [45]

Νανοσύρματα

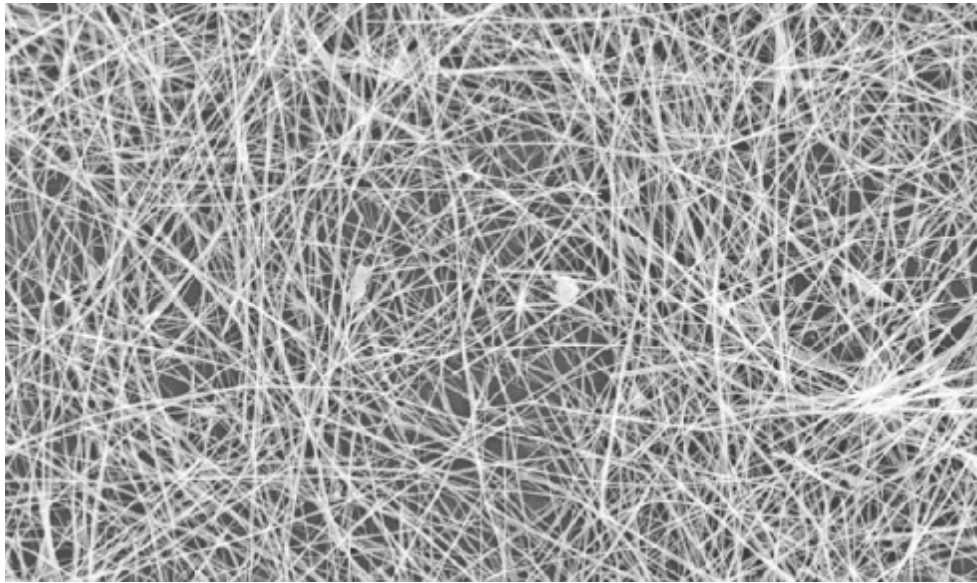
Είναι νανοσωματίδια που σχηματίζουν λεπτά σύρματα μεγάλου μήκους .



Εικόνα 1.15 Νανοσύρματα πυριτίου [46]



Εικόνα 1.16 (SEM)Νανοσύρματα διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) [47]



Εικόνα 1.17 Νανοσύρματα Αργύρου [48]

Το σημαντικότερο πρόβλημα των νανοσωματιδίων είναι η τάση που έχουν να δημιουργούν συσσωματώματα με αποτέλεσμα να μην έχουμε την επιθυμητή σταθερότητα του κυρίως μέσου στο οποίο είναι διεσπαρμένα.

1.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων γίνεται με διάφορες μεθόδους. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές ώστε να έχουμε όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Ο χαρακτηρισμός είναι απαραίτητος γιατί έτσι μπορούμε να προσδιορίσουμε το σχήμα τους, το μέγεθος τους και τη χημική τους σύσταση τα οποία θα παίξουν σημαντικό ρόλο για τις εφαρμογές που θα χρησιμοποιηθούν.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

1. Δυναμική Διάθλαση Δέσμης Φωτός
Dynamic Light Scattering – DLS
2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία
Electron Microscopy – SEM, TEM
3. Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων
Atomic Force Microscopy - AFM
4. Φασματοσκοπία Ακτινών Χ Πρωτονιόμενης Δέσμης
X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS
5. Φασματοσκοπία Κώνεως Ακτινών Χ
Powder X-Ray Diffractometry – XRD
6. Φασματοσκοπία Υπερύθρων Μετασχηματισμών Fourier
Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIS
7. Nanoparticle Tracking Analysis – NTA

1.3.1 Δυναμική Διάθλαση Δέσμης Φωτός (DLS)

Με την τεχνική αυτή μπορούμε να μετρήσουμε την κίνηση Brown και να υπολογίσουμε το μέγεθος των νανοσωματιδίων.

Η κίνηση Brown είναι η τυχαία κίνηση σωματιδίων λόγω συγκρούσεων από τα μόρια του διαλύτη που τα περιβάλλουν.

Όσο πιο μεγάλο είναι το σωματίδιο τόσο πιο αργή είναι η κίνηση. Το μέγεθος του σωματιδίου υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση των Stokes- Einstein [49].

$$d(H) = \frac{k * T}{3 * \pi * \eta * D} \quad (1.1)$$

όπου

$d(H)$ – υδροδυναμική διάμετρος σωματιδίου

D – παράμετρος που ονομάζεται translational diffusion coefficient

k – σταθερά Boltzman's

T – απόλυτη θερμοκρασία

η – Ιξώδες περιβάλλοντος υγρού

Για να γίνει δυνατός ο προσδιορισμός της ταχύτητας πρέπει να μετρηθεί ο ρυθμός μεταβολής της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός ο οποίος εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων.

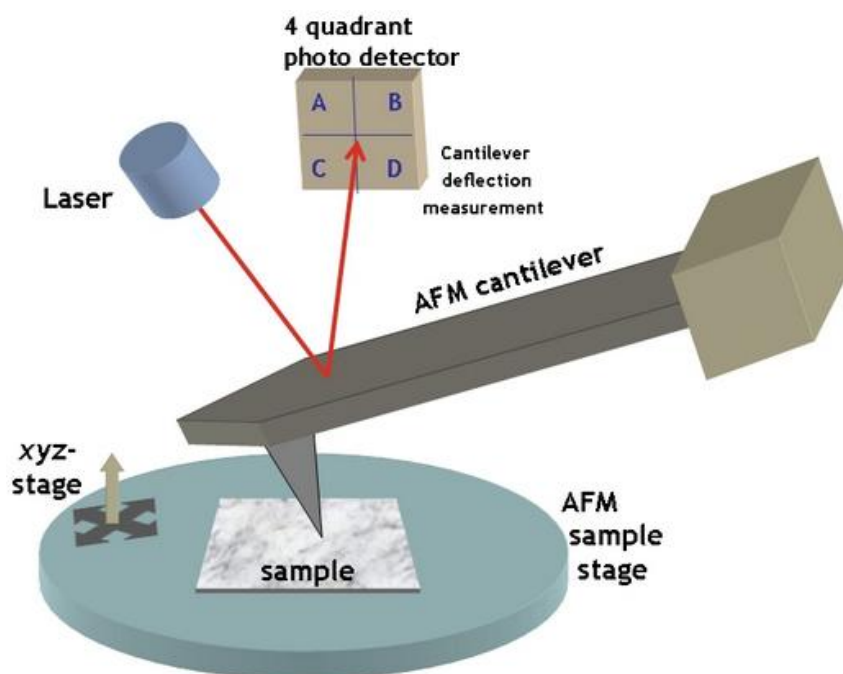
Η μέτρηση γίνεται με την χρήση ενός οργάνου που ονομάζεται αυτόματος ψηφιακός σχετιστής, ο οποίος είναι σχεδιασμένος για να μετράει το βαθμό ομοιότητας μεταξύ δύο σημάτων ή ενός σήματος σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

1.3.2 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Σε αυτή την τεχνική χαρακτηρισμού νανοσωματιδίων χρησιμοποιείται μικροσκόπιο ατομικής δύναμης το οποίο με την βοήθεια μιας ακίδας σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. (εικόνα1.18) [51].

Το δείγμα τοποθετείται σε αντικραδαστική τράπεζα και πάνω από αυτό βρίσκεται μια ακίδα(συνήθως κεραμική) η οποία είναι τοποθετημένη επάνω σε ένα μοχλοβραχίονα. Καθώς μετακινείται ο μοχλοβραχίονας η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος και καθώς έλκεται ή απωθείται λόγω της επαφής της με το δείγμα (δυνάμεις coulomb, Van-Der-Waals) εκτρέπεται ο μοχλοβραχίονας.

Το άκρο του μοχλοβραχίονα ακολουθείται πάντα από μια δέσμη λέιζερ και κάθε εκτροπή αντανακλάται από το επάνω μέρος σε ένα σύνολο θέσεων σε μια φωτοδίοδο. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με την απόκλιση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος μας δίνει την μορφολογία της επιφάνειας [50].



Εικόνα 1.18 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων .

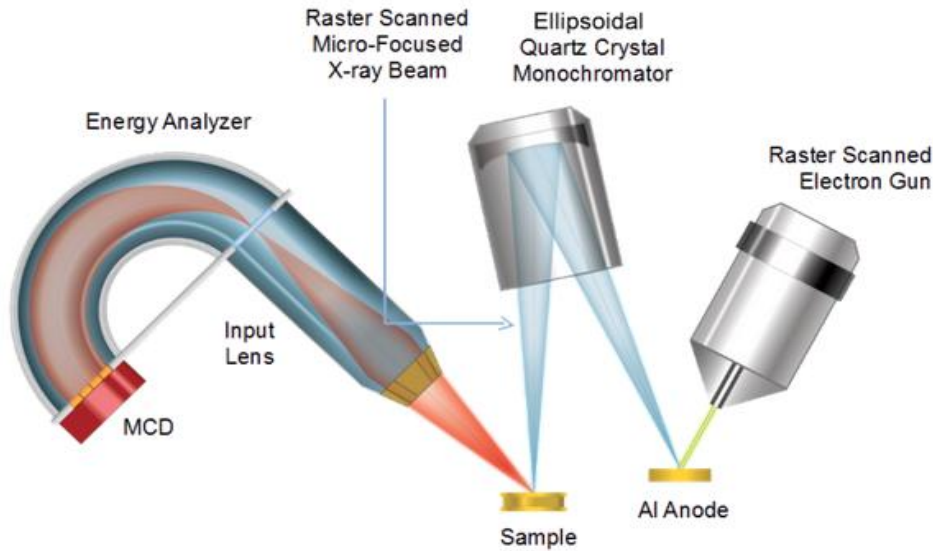
1.3.3 Φασματοσκοπία Ακτινών Χ Πρωτονιομένης Δέσμης(XPS)

Η παραπάνω φασματοσκοπική τεχνική χρησιμοποιείται για να μας δώσει πληροφορίες για την στοιχειακή σύνθεση του δείγματος μας καθώς και για την χημική και ηλεκτρονική κατάσταση των στοιχείων που υπάρχουν μέσα στο υλικό αυτό στην αρχική του κατάσταση αλλά και μετά από επεξεργασία (όπως για παράδειγμα τομή ή θραύση).

Αυτή η τεχνική λαμβάνει φάσματα με την ακτινοβολήση του υλικού με μια δέσμη ακτινών x και ταυτόχρονα γίνεται μέτρηση για την κινητική ενέργεια των στοιχείων και για την κίνηση των ηλεκτρονίων εξαιτίας της διέγερσης από την δέσμη ακτινών x. (εικόνα 1.19) [53].

Για την ανάλυση των στοιχείων χρησιμοποιείται ένας αναλυτής ενέργειας ηλεκτρονίων με τη βοήθεια του οποίου καθορίζεται η ταυτότητα και η ποσότητα ενός στοιχείου καθώς και η χημική του κατάσταση.

Η λειτουργία της τεχνικής αυτής είναι παρόμοια με την λειτουργία του SEM, δηλαδή χρησιμοποιείται μια λεπτή εστιασμένη ηλεκτρική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος για να δημιουργήσει εικόνα για προβολή δείγματος. Η επιφάνεια του δείγματος μπορεί να αναλυθεί σε βάθος λιγότερου από 5nm. Επίσης το μέγεθος της δέσμης ακτινών x μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί ανάλογα με το μέγεθος του δείγματος [52].



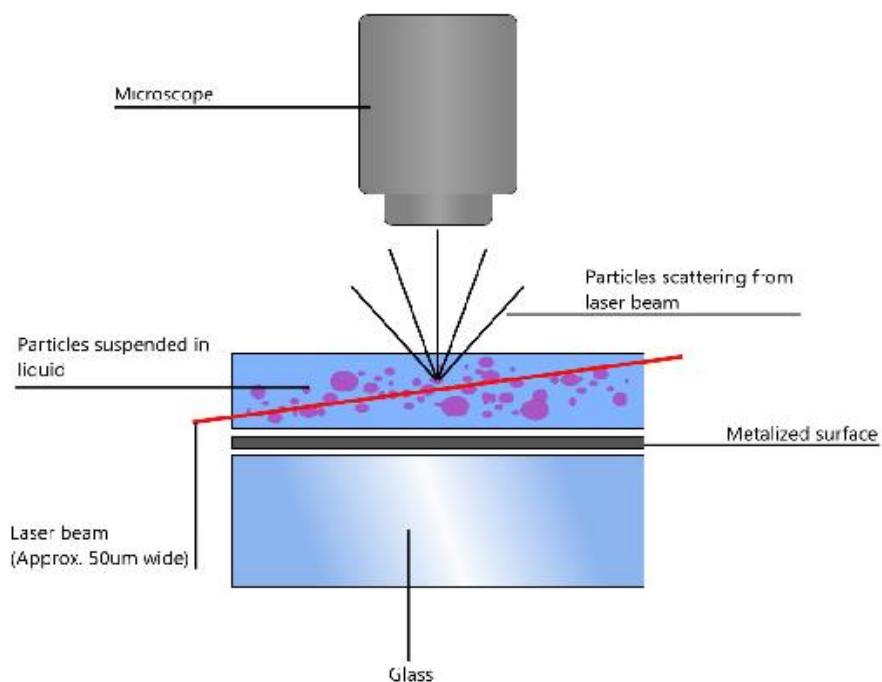
Εικόνα 1.19 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης φασματοσκοπίας ακτίνων x.

1.3.4 Nanoparticle Tracking Analysis (NTA)

Η παραπάνω τεχνική χρησιμοποιεί τις ιδιότητες της σκέδασης φωτός και της κίνησης Brown ώστε να υπολογιστεί το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος σε υγρό εναιώρημα .

Μια δέσμη laser διέρχεται μέσα από ένα θάλαμο που βρίσκεται το δείγμα και καθώς αυτή διέρχεται από τα σωματίδια που βρίσκονται στην ευθεία του φωτός της δέσμης μπορεί να γίνει εύκολα οπτικοποίηση μέσω μιας κάμερας. Με αυτή την κάμερα γίνεται καταγραφή της κίνησης των σωματιδίων και στη συνέχεια μπορεί να προσδιοριστεί η υδροδυναμική τους διάμετρος με την βοήθεια της εξίσωσης Stokes-Einstein .

Αυτή η τεχνική μας προσφέρει αξιόπιστα αποτελέσματα για το μέγεθος των σωματιδίων και για άλλα χαρακτηριστικά του πληθυσμού των σωματιδίων [54]. Επίσης υπάρχει μια λειτουργία φθορισμού η οποία μπορεί να μας δώσει συγκεκριμένα αποτελέσματα για σωματίδια που έχουν επισημανθεί (εικόνα 1.20) [55].



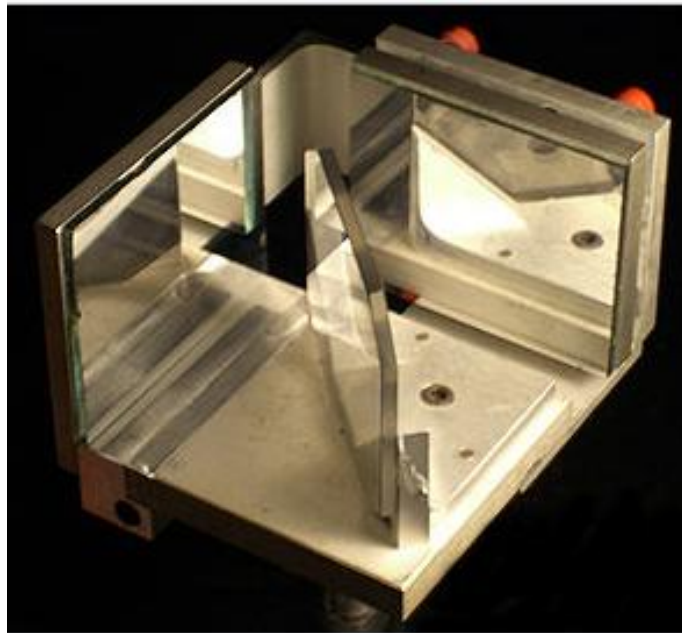
Εικόνα 1.20 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής nanoparticle tracking analysis.

1.3.5 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού FOURIER (FTIR)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται συχνά γιατί μπορεί να πετύχει ποιοτική ανάλυση για μεγάλο εύρος οργανικών και ανόργανων δειγμάτων. Με αυτή τη μέθοδο λαμβάνεται ένα υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής ενός στερεού, υγρού ή αερίου αλλά η βασική διαφορά σε σχέση με τις άλλες τεχνικές είναι ότι μπορεί να συλλέγει δεδομένα σε μια ευρεία περιοχή του φάσματος. Αυτό συμβαίνει γιατί αντί να χρησιμοποιείται μονοχρωματική δέσμη, εκπέμπεται δέσμη που περιέχει πολλές συχνότητες φωτός ταυτόχρονα.

Αφού υπολογιστεί πόση από τη δέσμη απορροφήθηκε από το δείγμα γίνεται τροποποίηση στη δέσμη ώστε να περιέχει διαφορετικό συνδυασμό συχνοτήτων και λαμβάνονται άλλα δεδομένα. Η λήψη των δεδομένων γίνεται με μια συσκευή, το συμβολόμετρο Michelson (εικόνα1.21) [56], μια συγκεκριμένη διαμόρφωση κατόπτρων ένα από τα οποία κινείται. Σε αυτές τις κινήσεις των κατόπτρων κάθε μήκος κύματος του φωτός περιοδικά μπλοκάρει και διαβιβάζεται πολλές φορές.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και μετά τα αποτελέσματα εισάγονται σε ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή για να υπολογίσει την απορρόφηση που αντιστοιχεί σε κάθε μήκος κύματος. Για να γίνει αυτή η επεξεργασία χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος μετασχηματισμού Fourier [57].



Εικόνα 1.21 Συμβολόμετρο Michelson.

1.3.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM)

Μία από τις καλύτερες τεχνικές για την μελέτη των νανοσωματιδίων είναι το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (εικόνα 1.22) (SEM).

Το SEM υπερτερεί σε σχέση με άλλα μικροσκόπια για διάφορους λόγους:

- 1) Έχει την δυνατότητα να εστιάζει σε μεγάλα βάθη.
- 2) Έχει μέγιστη μεγέθυνση 10.000-50.000. (Σε οπτικό μικροσκόπιο έχουμε μεγέθυνση 1.000-2.000)
- 3) Μας παρέχει πληροφορίες και για την σύσταση του υλικού.
- 4) Τα σφάλματα που σχετίζονται με την εστίαση του αντικειμένου είναι μικρότερα [58].

Το βασικό του μειονέκτημα είναι η τιμή του που κυμαίνεται στις 200.000-300.000 ευρώ.

Αρχή της μεθόδου

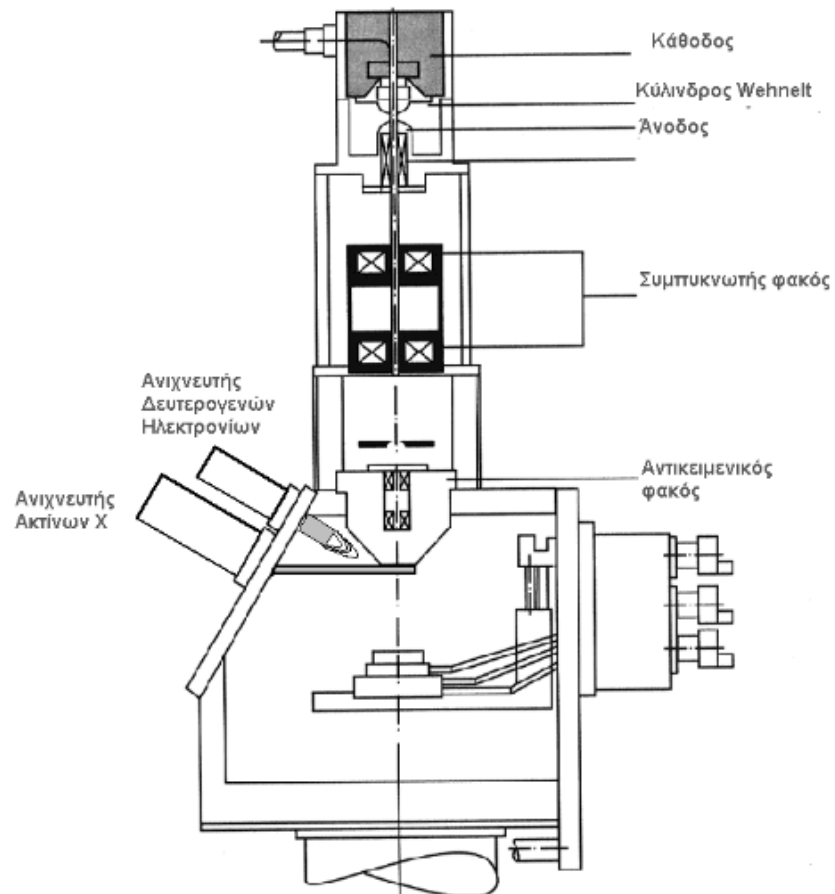
Το Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων κάνει απεικόνιση μικροσκοπικών επιφανειών σε φωτογραφία χρησιμοποιώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων για να "φωτίσουν" και να εξάγουν πληροφορία για το δείγμα.

Η απεικόνιση της φωτογραφίας γίνεται σημείο-σημείο αντίθετα από τα οπτικά μικροσκόπια [59].

Λειτουργία του SEM

Στο Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων δημιουργείται μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων και "φωτίζεται" ένα-ένα σημείο στο δείγμα την φορά. Μετά την επαφή της δέσμης ηλεκτρονίων πάνω στο σημείο αναδύονται δύο ειδών ηλεκτρόνια τα οποία συλλέγονται από έναν ανιχνευτή ο οποίος ανάλογα με το σήμα του ρυθμίζει την φωτεινότητα σε ένα συγκεκριμένο σημείο πάνω στην οθόνη παρατήρησης.

Η σάρωση της ηλεκτρονικής δέσμης επάνω στο υλικό είναι σε πλήρη συγχρονισμό με την σάρωση της οθόνης παρατήρησης σε διαφορετικές κλίμακες βέβαια.



Εικόνα 1.22 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM

Σε αυτή την τεχνική παράγονται τα ηλεκτρόνια τα οποία στη συνέχεια επιταχύνονται λόγω της υψηλής τάσης V . Ένας αρνητικά φορτισμένος κύλινδρος ο "κύλινδρος Wehnelt" αποτρέπει την διασπορά των ηλεκτρονίων και έτσι δημιουργείται μια δέσμη ηλεκτρονίων. Αυτά τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται συνεχώς και αυτή η τάση επιτάχυνσης είναι που καθορίζει το μήκος κύματος.

Στη συνέχεια υπάρχει ο συμπυκνωτής φακού και το αντικειμενικό άνοιγμα ώστε να έχουμε όσο πιο λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων γίνεται για να πετύχουμε την καλύτερη ανάλυση στην εικόνα του SEM. Επίσης υπάρχει και ο αντικειμενικός φακός που χρησιμεύει ώστε να είναι το δείγμα καλά εστιασμένο.

Με την βοήθεια των δύο φακών και του αντικειμενικού ανοίγματος ο χρήστης μπορεί να αλλάξει τη διάμετρο και το ρεύμα της δέσμης ρυθμίζοντας την ισχύ του συμπυκνωτή.

Μετά την επαφή της δέσμης στο υλικό προκύπτουν δύο είδη ηλεκτρονίων, τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προέρχονται από τους εξωτερικούς φλοιούς των ατόμων του δείγματος και μας δίνουν πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος με καλή ανάλυση.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από την μεγάλη εκτροπή της δέσμης από τους πυρήνες των ατόμων.

Μπορούν να δραπετεύσουν από μεγαλύτερο βάθος από ότι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια αλλά δεν έχουν τόσο καλή ανάλυση όσο αυτά . Έτσι επιτυγχάνεται αναλυτική απεικόνιση [60,61].

Επίσης από μεγαλύτερο βάθος από τα ηλεκτρόνια προέρχονται οι ακτίνες χ . Αυτή η ακτινοβολία είναι πολύ χαρακτηριστική του ατόμου που εκπέμπει και έτσι έχουμε αναλυτική πληροφορία για το δείγμα μας αλλά δεν έχουμε εικόνα σάρωσης γιατί η συλλογή των ακτινών χ είναι αργή.

1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Όπως αναφέραμε τα νανοσωματίδια σε σχέση με τα υπόλοιπα σωματίδια διαθέτουν ιδιαίτερες φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στο μεγάλο λόγο επιφάνειας-μάζας ότι ,δηλαδή η επιφάνεια τους διαθέτει ένα μεγάλο ποσοστό μορίων και ατόμων συγκριτικά με το εσωτερικό τους.

Επίσης σημαντικός παράγοντας είναι και η μορφολογία τους καθώς σωματίδια με ασυνήθιστη μορφολογία βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Παρουσιάζουν μοναδικές οπτικές ιδιότητες καθώς μπορούν να συγκρατούν τα ηλεκτρόνια τους λόγω της χημικής τους σύνθεσης και του μεγέθους τους.

Έχουν επίσης τη δυνατότητα να ενσωματώνονται σε μια σταθερή μήτρα ώστε να αυξήσουν τη θερμική τους αγωγιμότητα.

Κάποια μεταλλικά νανοσωματίδια αν μειώσουν το μέγεθος τους ενισχύουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Η μεγάλη τους επιφάνεια δίνει την δυνατότητα να επεξεργαστούν σε μεγάλες θερμοκρασίες. Επίσης σύνθετα νανοσωματίδια ανάλογα με τη σύσταση τους και το μέγεθος τους έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα ένα σύνθετο νανοσωματίδιο μπορεί να έχει υψηλό μέτρο ελαστικότητας αλλά να μη μειώνεται η αντοχή του σε μία κρούση. Οι ξεχωριστές τους ιδιότητες τα κάνουν αρκετά ενδιαφέροντα και ενισχύουν την ζήτηση τους σε πολλές εφαρμογές [61,62].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ

Στη σύγχρονη εποχή η ανάγκη για βελτίωση των συσκευών και συστημάτων μεταφοράς ενέργειας έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πρωτοποριακών μεθόδων ώστε να γίνει η απόδοση των ρευστών μεταφοράς ενέργειας όσο το δυνατόν καλύτερη. Τα ρευστά που χρησιμοποιούνται κυρίως σαν μέσα μεταφοράς ενέργειας είναι το νερό, το λάδι και η αιθυλενογλυκόλη τα οποία όμως δεν έχουν μεγάλο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και έτσι δεν ανταποκρίνονται επαρκώς στις ανάγκες μας. Σε αντίθεση με τα παραπάνω ρευστά, υπάρχουν κάποια υλικά όπως για παράδειγμα τα μέταλλα που έχουν καλή θερμική αγωγιμότητα και γι αυτό οι ερευνητές προσπαθούν να τα ενσωματώσουν στα απλά ρευστά ώστε να προκύψουν νέα ρευστά με καλές θερμικές ιδιότητες τα οποία ονομάζονται νανορευστά.

Τα νανορευστά είναι ρευστά που περιέχουν αιωρήματα νανοσωματιδίων και παρουσιάζουν βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες.

Τα υλικά από τα οποία δημιουργούνται τα νανοσωματίδια παίζουν καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες του νανορευστού. Πρέπει να έχουν μεγάλο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας ώστε να δημιουργηθεί ένα ενισχυμένο νανορευστό. Βέβαια το νανορευστό δεν εξαρτάται μόνο από το υλικό των νανοσωματιδίων αλλά και από το σχήμα τους και το επίπεδο συγκέντρωσης τους.

Τα νανοσωματίδια μπορούν να δημιουργηθούν από μέταλλα, αμέταλλα, ημιαγωγούς, κεραμικά οξειδία, κεραμικά καρβίδια και συνθετικά υλικά.

Τα τελευταία χρόνια γίνονται μελέτες και για διαφορετικά είδη νανορευστών τα οποία είναι διαποτισμένα με νανοσταγονίδια και ονομάζονται κολλοειδή νανορευστά [63].

Στους 2 παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι τιμές θερμικής αγωγιμότητας των ρευστών που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν το κυρίως ρευστό (πίνακας 2.1) και των υλικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοσωματιδίων (πίνακας 2.2) για θερμοκρασία $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Πίνακας 2.1 Τιμές θερμικής αγωγιμότητας ρευστών

Βασικό Ρευστό	Θερμική Αγωγιμότητα [W/mK]
Νερό	0.613
Αιθυλενογλυκόλη	0.253
Μηχανέλαιο	0.145

Πίνακας 2.2 Τιμές θερμικής αγωγιμότητας υλικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοσωματιδίων.

	Υλικό	Χημικό Σύμβολο	Θερμική Αγωγιμότητα [W/mK]
Μέταλλα	Άργυρος	Ag	429
	Χαλκός	Cu	401
	Χρυσός	Au	318
	Αργίλιο	Al	237
	Σίδηρος	Fe	80.4
Αμέταλλα	Πυρίτιο	Si	148
Κεραμικά Οξειδία	Οξείδιο του χαλκού	CuO	80
	Οξείδιο του αργιλίου	Al ₂ O ₃	40
Ημιαγωγοί	Οξείδιο του τιτανίου	TiO ₂	8.4
Κεραμικά Καρβίδια	Καρβίδιο πυριτίου	SiC	120
	Καρβίδιο τιτανίου	TiC	5.64

2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Η παραγωγή των νανορευστών βασίζεται στη διασπορά στερεών νανοσωματιδίων σε κάποιο ρευστό. Συχνά τα υλικά παράγονται σε μορφή νανοσωματιδίων και στη συνέχεια διοχετεύονται στο κυρίως υγρό.

Υπάρχουν 2 μέθοδοι παραγωγής νανορευστών, η μέθοδος ενός βήματος και η μέθοδος δύο βημάτων.

Η μέθοδος ενός βήματος δημιουργεί και διασκορπίζει τα νανοσωματίδια στο ρευστό σε ένα βήμα. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ατμοποίηση της πρώτης ύλης σε συνθήκες κενού και χρησιμοποιείται για διασπορά μεταλλικών σωματιδίων. Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Το πλεονέκτημα είναι ότι εμποδίζει την συσσώρευση των νανοσωματιδίων στο ρευστό.

Τα μειονεκτήματα είναι ότι με αυτόν τον τρόπο παραγωγής τα αντιδρώντα που είναι σε περίσσεια δεν μπορούν να απομακρυνθούν και δεύτερον ότι μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής (άρα και η ποσότητα των παραγόμενων νανοσωματιδίων) λόγω της ανάγκης για συνθήκες κενού. Επίσης έχει μεγάλο κόστος.

Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε στην Ιαπωνία το 1978 αλλά όσο περνάνε τα χρόνια και άλλοι ερευνητές ασχολούνται με την τεχνική συμβάλλοντας πολύ στην βελτίωση της [64].

Στη μέθοδο των δύο βημάτων η δημιουργία των νανοσωματιδίων και η διασπορά τους στο κυρίως ρευστό γίνεται σε διαφορετικά βήματα. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται για την διασπορά σωματιδίων οξειδίων του μετάλλου και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες φυσικές, χημικές και μηχανικές [64].

- Συμπύκνωση. Στην συγκεκριμένη τεχνική το αρχικό υλικό θερμαίνεται σε συνθήκες κενού, εξατμίζεται ένα μέρος του και ο ατμός που προκύπτει οδηγείται σε θάλαμο αδρανούς η μη αδρανούς αερίου, στη συνέχεια ψύχεται απότομα με αποτέλεσμα να έχουμε τη δημιουργία νανοσωματιδίων λόγω της συμπύκνωσης των μορίων του αερίου. Η μέθοδος αυτή θεωρείται η πιο οικονομική και έχει καλύτερο αποτέλεσμα.
- Διάσπαση των πρώτων υλών στα νανοσωματίδια με δυνατότητα δημιουργίας στοιβάδας(π.χ. πολυμερούς ή θειόλης) γύρω από αυτά, για την διευκόλυνση της αιωρηματοποίησης.
- Η μηχανική τεχνική αφορά στην άλεση και αργότερα κονιορτοποίηση του υλικού αλλά δεν είναι τόσο αποδοτική.

Μετά την διαδικασία παραγωγής ακολουθεί η διασπορά των νανοσωματιδίων στο κυρίως ρευστό. Ωστόσο υπάρχει ένα βασικό πρόβλημα, η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.

2.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Τα νανορευστά έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα κοινά ρευστά που χρησιμοποιούνται σαν μέσα μεταφοράς θερμότητας όπως [65,66]:

- Βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας

Τα νανοσωματίδια έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια για το ίδιο κλάσμα όγκου και για αυτό το λόγο αυξάνεται η ικανότητα μεταφοράς θερμότητας. Αυτό συμβαίνει γιατί η μεταφορά θερμότητας σχετίζεται με την επιφάνεια του κάθε αντικειμένου.

- Βελτίωση των συστημάτων μεταφοράς θερμότητας

Με την χρήση των νανορευστών έχει αναπτυχθεί η δυνατότητα δημιουργίας μικρότερων συστημάτων μεταφοράς ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται σημαντικά το κόστος παραγωγής αλλά μας εξυπηρετεί και για την μείωση του όγκου που καταλαμβάνουν αυτά τα συστήματα.

- Μείωση φραξίματος καναλιών λόγω των μικροσωματιδίων

Η χρήση νανοσωματιδίων είναι καλύτερη για εφαρμογές μικροκαναλιών γιατί με τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους συνήθως έφραζαν οι αγωγοί και τα κανάλια.

- Μείωση αντλητικής ισχύος

Με την χρήση των νανορευστών έχουμε σε συγκεκριμένο σύστημα βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας, άρα έχουμε μείωση της αντλητικής ισχύος και κατά συνέπεια μικρότερο κόστος λειτουργίας.

2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Τα νανορευστά βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά θερμικά συστήματα. Μερικά από αυτά αναφέρονται παρακάτω [67,68].

- Μεταφορές : λόγω των ενισχυμένων ιδιοτήτων τους έχουν μεγάλη ζήτηση στη βιομηχανία των μεταφορών. Ψυκτικά υγρά και λάδια κινητήρων, κιβώτια αυτόματης μετάδοσης κίνησης, συνθετικά ρευστά υψηλής θερμοκρασίας δεν παρέχουν την απαραίτητη μεταφορά θερμότητας σε σχέση με τα νανορευστά. Η χρήση τους δίνει τη δυνατότητα χρήση μικρότερων και ελαφρύτερων αντλιών, κινητήρων και άλλων συσκευών. Έτσι έχουμε μείωση του όγκου των οχημάτων το οποίο οδηγεί σε μικρότερη κατανάλωση καυσίμων, μείωση των καυσαερίων και εξοικονόμηση χρημάτων.
- Μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS): τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί η χρήση των MEMS. Τα MEMS κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους παράγουν υψηλά ποσά θερμότητας και τα συμβατικά ψυκτικά ρευστά δεν μπορούν να ανταπεξέλθουν. Η χρήση όμως των νανορευστών λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους τους βοηθά στην καλύτερη και άμεση ψύξη των MEMS διότι αποδίδουν καλύτερα σε υψηλές θερμοκρασίες και δε φράζουν τα κανάλια ψύξης. Έτσι τα νανορευστά αποτελούν το ιδανικό ψυκτικό μέσο για τα MEMS σε ιδιαίτερες συνθήκες ροής θερμότητας.
- Συστήματα θέρμανσης, εξαερισμού και κλιματισμού: μπορούν να βελτιώσουν τη δυνατότητα μεταφοράς θερμότητας στα συστήματα θέρμανσης, εξαερισμού και κλιματισμού. Μια μέθοδος που μελετάται είναι η άντληση ψυκτικού μέσου από ένα σημείο που βρίσκεται το ψυκτικό μέσο σε άλλο. Με τη χρήση νανορευστών αυτή η διαδικασία θα μπορούσε να είναι πιο αποδοτική και οικονομική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

3.1 ΡΕΟΛΟΓΙΑ

Ροή ονομάζεται η συνεχής, μη αντιστρεπτή και μόνιμη παραμόρφωση που υφίστανται τα ρευστά όταν επιδρούν πάνω τους διατμητικές τάσεις.

Ρεολογία είναι ο επιστημονικός κλάδος που ασχολείται με την μελέτη της ροής των ρευστών όταν εφαρμόζονται πάνω σε αυτά δυνάμεις.

Η μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων γίνεται σε όλα τα είδη των ρευστών ανεξαρτήτως αν πρόκειται για Νευτώνεια ή μη-Νευτώνεια ρευστά. Νευτώνεια ονομάζονται τα ρευστά στα οποία το ιξώδες δεν εξαρτάται από τον ρυθμό μεταβολής της πίεσης αλλά επηρεάζεται μόνο από την θερμοκρασία, σε αντίθεση με τα μη-Νευτώνεια ρευστά στα οποία αλλάζει το ιξώδες σε σχέση με την δύναμη που ασκείται πάνω σε αυτά. Μετρήσεις μπορούν να γίνουν για παράδειγμα σε αραιωμένα διαλύματα, σε ημι-στερεά όπως κρέμες, σε λιωμένα ή στερεά πολυμερή όπως η άσφαλτος, ακόμα και σε βιολογικά ρευστά όπως το αίμα.

Οι ιδιότητες των υλικών είναι πολύπλοκες γιατί τα αποτελέσματα των μετρήσεων εξαρτώνται από τις εξωτερικές συνθήκες, την θερμοκρασία, την κλίμακα χρόνου, από την πίεση και την ένταση της δύναμης που εφαρμόζεται αλλά και από την σταθερότητα του υλικού.

Οι μετρήσεις των ρεολογικών ιδιοτήτων παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη των προϊόντων, καθώς βοηθούν στην επεξεργασία αλλά και στην παραγωγή του προϊόντος.

Συνήθως η μελέτη γίνεται με ροόμετρα (εικόνα 3.1) [69] αλλά σε μικροκλίμακα χρησιμοποιείται μια συσκευή που ονομάζεται μικροτριχοειδές ιξωδόμετρο. Ο τύπος του ροόμετρου που απαιτείται για κάθε μέτρηση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως για παράδειγμα το μέγεθος του δείγματος, τις σχετικές τιμές διάτμησης και το ιξώδες [69].

Kinexus range

Next generation rheometer redefines ease of use



Measurement	Rheology and viscosity
Torque range	0.5nNm to 250mNm
Temperature range	-40°C to 300°C
Technology	Rheometry - rotational

Εικόνα 3.1 Ροόμετρο, συσκευή μέτρησης ροής και ιξώδους.

3.1.1 Παραδείγματα ρεολογικών μετρήσεων

- Μελέτη της σχέσης ροής/παραμόρφωσης για τα μη-Νευτώνεια Ρευστά και αξιολόγηση της χρήσης τους.
- Αξιολόγηση και βελτιστοποίηση της σταθερότητας των ρευστών.
- Ανάλυση των επιπτώσεων της μοριακής αρχιτεκτονικής των πολυμερών στην ιξωδοελαστικότητα και αξιολόγηση της χρήσης τους.
- Αξιολόγηση προϊόντων.

3.2 ΙΞΩΔΕΣ

Με τον όρο ιξώδες χαρακτηρίζεται μια από τις ιδιότητες της ύλης των ρευστών και συγκεκριμένα η αντίσταση που αυτά παρουσιάζουν κατά τη ροή τους. Αυτή η αντίσταση οφείλεται στις εσωτερικές τριβές που δημιουργούνται μεταξύ των μορίων των ρευστών από δυνάμεις συνοχής με αποτέλεσμα το ίδιο το ιξώδες να αποτελεί μέτρο αντίστασης του ρευστού. Το μέτρο του ιξώδους είναι ο συντελεστής εσωτερικής τριβής του υγρού .

Το ιξώδες ενός ρευστού εξαρτάται από :

- Τη δύναμη των ελκυστικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων τα οποία εξαρτώνται από τη σύνθεση, το μέγεθος και τη μορφή τους
- Την κινητική ενέργεια των μορίων τα οποία εξαρτώνται από τη θερμοκρασία.

Το ιξώδες αποτελεί μία σημαντική ιδιότητα της ροής των ρευστών. Η πτώση πίεσης, η μεταφορά θερμότητας, η άντληση δύναμης εξαρτώνται άμεσα από το ιξώδες. Η ανάλυσή του είναι σημαντική για τον προσδιορισμό της θερμικής συμπεριφοράς των ρευστών και της μεταφοράς θερμότητας εάν όμως η αύξηση του δεν είναι επιθυμητή τότε δημιουργείται πρόβλημα στη σταθερότητα του ρευστού. Το ιξώδες των νανορευστών εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και τη μορφή των κόκκων των νανοσωματιδίων, το κλάσμα όγκου, τη θερμοκρασία, το pH κ.λπ.

3.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΙΞΩΔΟΥΣ

Υπάρχουν αρκετοί τύποι για την εκτίμηση του ιξώδους. Η πρώτη προσέγγιση για τον υπολογισμό του ιξώδους έγινε από τον Einstein το 1906. Αποτελεί τη βασική παραδοχή για το ιξώδες των ρευστών που περιέχουν σφαιρικά εναιωρήματα με χαμηλό κλάσμα όγκου ($\phi_p < 0.02$). Το μοντέλο του δείχνει μια γραμμική αύξηση του ιξώδους με κατ' όγκο συγκέντρωση σωματιδίων.

Θεώρησε το ρευστό τόσο αραιό έτσι ώστε η κίνηση ενός σωματιδίου να μην επηρεάζει την κίνηση των υπολοίπων και κατά συνέπεια όλου του ρευστού [70,71].

$$\text{Το μοντέλο του Einstein [72] είναι : } \mu_{eff} = (1 + 2.5\varphi_p)\mu_b \quad (3.1)$$

Όπου

μ_{eff} είναι το ιξώδες του εναιωρήματος

φ_p είναι το κλάσμα όγκου των σωματιδίων στο βασικό ρευστό

μ_b είναι το ιξώδες του βασικού ρευστού

Μετά τον Einstein αρκετοί ερευνητές επέκτειναν τη θεωρία του .

Οι Krieger & Dougherty το 1959 πρότειναν ένα ημι-εμπειρικό μοντέλο για το διατμητικό ιξώδες για τυχαία μονοδιασπαρμένα σφαιρικά σωματίδια [73].

$$\text{Το μοντέλο είναι : } \mu_{eff} = \mu_b \left[1 - \frac{\varphi_p}{\varphi_m} \right]^{-\eta\varphi_m} \quad (3.2)$$

Όπου

φ_m είναι το μέγιστο σωματίδιο του κλάσματος όγκου

η είναι το εγγενές ιξώδες

Ο Batchelor το 1972 τροποποίησε την εξίσωση του Einstein εισάγοντας αποτελέσματα της κίνησης Brown . Ανέπτυξε το μοντέλο του λαμβάνοντας υπόψη τα ισοτροπικά εναιωρήματα των άκαμπτων και σφαιρικών νανοσωματιδίων [74].

$$\text{Το μοντέλο είναι : } \mu_{eff} = (1 + 2.5\varphi_p + 6.5\varphi_p^2)\mu_b \quad (3.3)$$

Ο Brinkman το 1952 επέκτεινε το μοντέλο του Einstein για μέτριες συγκεντρώσεις σωματιδίων (<4%).

$$\text{Το μοντέλο είναι : } \mu_{eff} = (1 - \varphi_p)^{2.5}\mu_b \quad (3.4)$$

Κανένα από τα παραπάνω μοντέλα δε μας δίνει με ακρίβεια την τιμή του ιξώδους των νανορευστών.

Οι περισσότερες εξισώσεις σχετίζουν το ιξώδες με το κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων και τη θερμοκρασία . Μετρήσεις του ιξώδους δείχνουν πως αυτό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και ότι έχουν μη γραμμική σχέση . Ενώ ο Einstein δίνει γραμμική σχέση και απέχει πολύ από την πραγματική προσέγγιση του. Όλα τα μοντέλα διαφέρουν κατά πολύ μεταξύ τους .

Κάποια νανορευστά παρουσιάζονται άλλοτε ως νευτώνεια και άλλοτε ως μη νευτώνεια. Οι διαφορές πιθανόν να βασίζονται στο κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων, στις ιδιότητες των βασικών ρευστών κλπ [75].

Περισσότερα μοντέλα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 3.1):

Πίνακας 3.1: μοντέλα ιξώδους

Investigator	Equation
Einstein (1906)	$\mu_{eff} = (1 + 2.5\phi_p)\mu_b$
Simha (1940)	$\mu_{eff} = \left\{ 1 + \frac{1}{15} \left[14 + \frac{(a/c)^2}{\ln(2a/c) - 1.5} + \frac{3(a/c)^2}{\ln(2a/c) - 0.5} \right] \phi_p \right\} \mu_b$
Simha (1940)	$\mu_{eff} = \left[1 + \frac{16}{15} \frac{(a/c)}{\arctan(a/c)} \phi_p \right] \mu_b$
Eilers (1941)	$\mu_{eff} = \left[1 + \frac{1.25}{1 - (\phi_p/\phi_{p,max})} \phi_p \right] \mu_b = \left\{ 1 + 2.5\phi_p + [1.5625 + (2.5/\phi_{p,max})] \phi_p^2 + \dots \right\} \mu_b$
De Bruijn (1942)	$\mu_{eff} = \frac{1}{1.25\phi_p + 1.552\phi_p^2} \mu_b = (1 + 2.5\phi_p + 4.698\phi_p^2 + \dots) \mu_b$
Kuhn and Kuhn (1945)	$\mu_{eff} = \left\{ 1 + \frac{1}{15} \left[21 + \frac{(a/c)^2}{\ln(2a/c) - 1.5} + \frac{3(a/c)^2}{\ln(2a/c) - 0.5} \right] \phi_p \right\} \mu_b$
Vand (1948)	$\mu_{eff} = (1 + 2.5\phi_p + 7.349\phi_p^2 + \dots) \mu_b$
Vand (1948)	$\mu_{eff} = e^{2.5\phi_p} \mu_b = (1 + 2.5\phi_p + 3.125\phi_p^2 + \dots) \mu_b$
Robinson (1949)	$\mu_{eff} = \left(1 + \frac{c_p \phi_p}{1 - s_p \phi_p} \right) \mu_b = (1 + c_p \phi_p + c_p s_p \phi_p^2 + \dots) \mu_b$
Saito (1950)	$\mu_{eff} = \left(1 + \frac{2.5}{1 - \phi_p} \phi_p \right) \mu_b = (1 + 2.5\phi_p + 2.5\phi_p^2 + \dots) \mu_b$
Mooney (1951)	$\mu_{eff} = \exp\left(2.5\phi_p / \left[1 - (\phi_p/\phi_{p,max}) \right] \right) \mu_b = \left\{ 1 + 2.5\phi_p + [3.125 + (2.5/\phi_{p,max})] \phi_p^2 + \dots \right\} \mu_b$
Brinkman (1952)	$\mu_{eff} = \frac{1}{(1 - \phi_p)^{2.5}} \mu_b = (1 + 2.5\phi_p + 4.375\phi_p^2 + \dots) \mu_b$
Simha (1952)	$\mu_{eff} = \left\{ 1 + 2.5\phi_p + [125/(64\phi_{p,max})] \phi_p^2 + \dots \right\} \mu_b$
Eshelby (1957)	$\mu_{eff} = \left(1 + \frac{15}{2} \frac{1 - \sigma_p}{4 - 5\sigma_p} \phi_p \right) \mu_b = \left(1 + \frac{15}{7} \phi_p \right) \mu_b, \sigma_p = 1/3$
Frankel and Acrivos (1967)	$\mu_{eff} = \frac{9}{8} \frac{(\phi_p/\phi_{p,max})^{1/3}}{1 - (\phi_p/\phi_{p,max})^{1/3}} \mu_b$
Krieger (1972)	$\mu_{eff} = \frac{1}{[1 - (\phi_p/\phi_{p,max})]^{1.22}} \mu_b = \left[1 + (1.82/\phi_{p,max}) \phi_p + (2.5662/\phi_{p,max}^2) \phi_p^2 + \dots \right] \mu_b$
Lundgren (1972)	$\mu_{eff} = \frac{1}{1 - 2.5\phi_p} \mu_b = (1 + 2.5\phi_p + 6.25\phi_p^2 + \dots) \mu_b$
Batchelor (1977)	$\mu_{eff} = (1 + 2.5\phi_p + 6.2\phi_p^2) \mu_b$
Graham (1981)	$\mu_{eff} = \left[1 + 2.5\phi_p + \frac{4.5}{(s_p/\tau_p) [2 + (s_p/\tau_p)] [1 + (s_p/\tau_p)]} \right] \mu_b$
Phan-Thien and Graham (1991)	$\mu_{eff} = \left\{ 1 + \left(1.461 + 0.138 \frac{a}{c} \right) \frac{1 - 0.5(\phi_p/\phi_{p,max})}{[1 - (\phi_p/\phi_{p,max})]^2} \right\} \mu_b$
Liu and Maslyah (1996)	$\mu_{eff} = \left\{ \frac{1}{[1 - (\phi_p/\phi_{p,max})]^2} + [c_1 - (2/\phi_{p,max})] \phi_p + [c_2 - (6/\phi_{p,max}^2)] \phi_p^2 \right\} \mu_b$ $= \left\{ 1 + c_1 \phi_p + [c_2 - (3/\phi_{p,max}^2)] \phi_p^2 + \dots \right\} \mu_b$
Tseng and Lin (2003)	$\mu_{eff} = 13.47 \exp(35.98\phi_p) \mu_b$
Maïga et al. (2004)	$\mu_{eff} = (1 + 7.3\phi_p + 123\phi_p^2) \mu_b$
Maïga et al. (2004)	$\mu_{eff} = (1 - 0.19\phi_p + 306\phi_p^2) \mu_b$
Koo and Kleinstreuer (2005)	$\mu_{Brownian} = 5 \times 10^4 \beta \rho_b \phi_p \sqrt{\frac{k_B T}{2\rho_p r_p}} \left[(-134.63 + 1722.3\phi_p) + (0.4705 - 6.04\phi_p) T \right]$ where the particle motion related empirical parameter $\beta = \begin{cases} 0.0137(100\phi_p)^{-0.8229} \phi_p < 0.01 \\ 0.0011(100\phi_p)^{-0.7272} \phi_p > 0.01 \end{cases}$
Kulkarni et al. (2006)	$\ln \mu_{eff} = -(2.8751 + 53.548\phi_p - 107.12\phi_p^2) + (1078.3 + 15857\phi_p + 20587\phi_p^2)(1/T)$

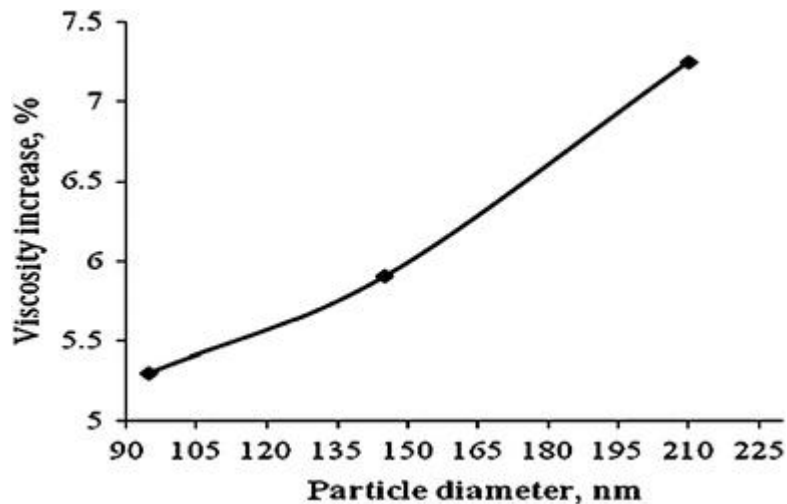
3.4 ΜΕΛΕΤΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ

Ο Choi et al. πρότειναν νανορευστά μεταφοράς θερμότητας με κολλοειδές εναιώρημα νανοσωματιδίων (Al, TiO₂, Al₂O₃, CuO, SiO₂, CNT, κλπ) σε συμβατικά ρευστά (νερό, αιθυλενογλυκόλη (EG), λάδι κινητήρα(EO), κλπ), για καλύτερη μεταφορά θερμότητας σε διάφορες μηχανολογικές εφαρμογές.

Το ιξώδες αποτελεί μία σημαντική ιδιότητα των νανορευστών και η ανάλυση του είναι σημαντική για τον προσδιορισμό της θερμικής τους συμπεριφοράς . Πολλές έρευνες αναφέρουν το πώς επηρεάζεται το ιξώδες από το μέγεθος των εναιωρημάτων , το κλάσμα όγκου , τη θερμοκρασία , το ρυθμό διάτμησης , της επιφανειοδραστικές ουσίες , τις τεχνικές διασποράς , το pH, κλπ. Κάποιες από αυτές αναφέρονται παρακάτω .

Ο Nguyen et al. μελέτησαν το ιξώδες νανορευστών αλουμινίου με βάση το νερό υπό την επίδραση σωματιδίων διάφορων μεγεθών . Χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια μεγέθους 36 nm και 47 nm και παρατήρησαν ότι το ιξώδες των νανορευστών με μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων είναι μεγαλύτερο κατά 4% από αυτό των νανορευστών με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων. Το ίδιο υποστηρίζει και ο He et al. παρατηρώντας ότι το ιξώδες του TiO₂-αποσταγμένο νερό με διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων 95 nm και 145 nm αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων .

Ο Nambu et al. μελέτησαν το ιξώδες νανορευστών SiO₂ και παρατήρησαν πως αυτό μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Επίσης ανέφεραν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το ιξώδες των νανορευστών σε ένα εύρος θερμοκρασίας από -35 έως 50 °C.



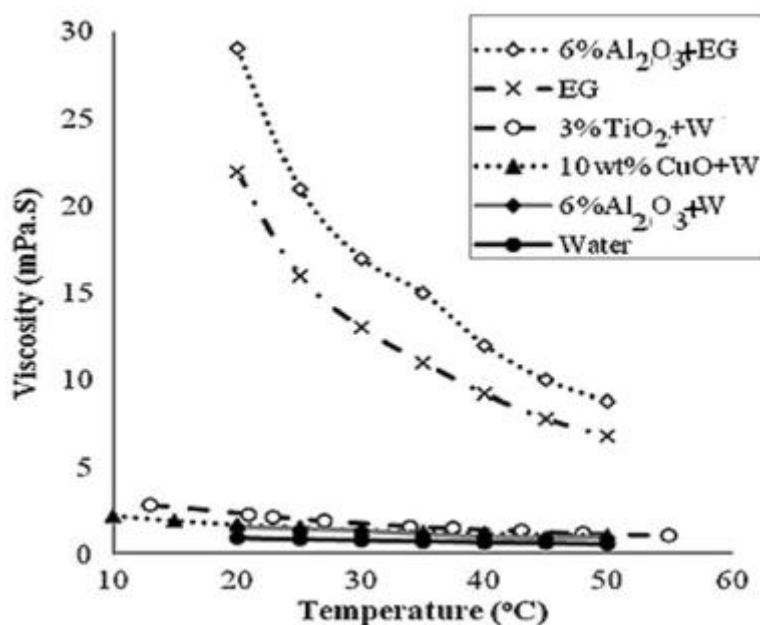
Σχήμα 3.1 Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει του μεγέθους των νανοσωματιδίων.

Οι Das et al. και Putra et al. ανέφεραν σύμφωνα με την Νευτώνεια συμπεριφορά του νανορευστού αλουμίνιου-νερού ότι το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης όγκου των νανοσωματιδίων για συγκέντρωση σωματιδίων μεταξύ 1 και 4% κατ'όγκο.

Οι Duangthongsuk και Wongwises παρατήρησαν 4-15% αύξηση στο ιξώδες του νανορευστού TiO_2 -νερό με συγκεντρώσεις όγκου των σωματιδίων 0.2-2% σε μία περιοχή θερμοκρασίας από 15-53 ° C. Ο Chevalier et al. παρατήρησαν ότι το ιξώδες του νανορευστού SiO_2 -αιθανόλης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης όγκου. Ο Schmidt et al. μελέτησαν διασπαρμένα νανοσωματίδια Al_2O_3 σε δεκάνιο και polyalphaolefin (PAO) και ανέφεραν περίπου την ίδια συμπεριφορά δηλαδή ότι το ιξώδες αυξήθηκε όταν αυξήθηκε το κλάσμα όγκου των σωματιδίων από 0,25 έως 1%.

Επιπλέον, ο Naina et al. εξέτασαν την ιξωδομετρική συμπεριφορά νανοσωματιδίων TiO_2 διασκορπισμένα σε καθαρό νερό, σε μια ογκομετρική περιοχή συγκέντρωσης από 0,5-2,5% και θερμοκρασία 10-40 ° C. Για 2,5% κατ'όγκο του νανορευστού TiO_2 -νερό, ανιχνεύθηκε μία αύξηση του 50% στο ιξώδες. Ο Ferrouillat et al. έκαναν δοκιμές με νανορευστά SiO_2 και ZnO και βάση το νερό σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 20-80 ° C και βρήκαν ότι το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το ίδιο υποστηρίζουν και ο Sundar et al. που ερεύνησαν το ιξώδες του μαγνητικού νανορευστού Fe_3O_4 -νερό μέσα σε μία κλίμακα θερμοκρασίας 20-60 ° C.

Σε αντίθεση με τις παραπάνω μελέτες, οι Prasher et al. και Chen et al. μελετώντας νανορευστά Al_2O_3 και TiO_2 , σε θερμοκρασίες από 20-60 ° C, δεν βρήκαν καμία αλλαγή του ιξώδους σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας.

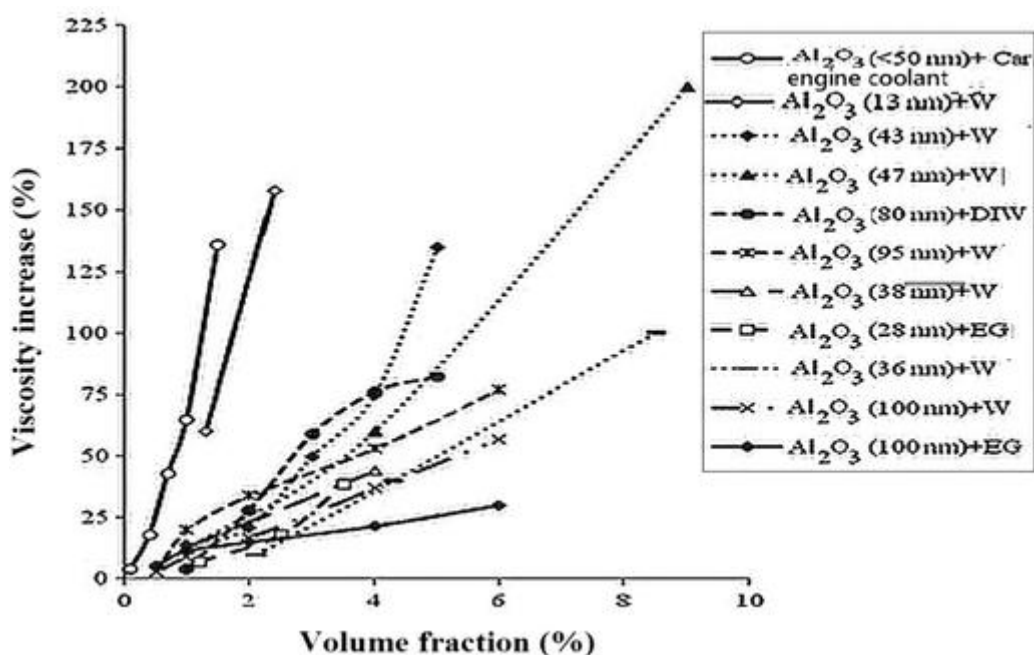


Σχήμα 3.2 Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Ο Masuda et al. μέτρησαν το ιξώδες του νανορευστού TiO_2 (27 nm) -νερό με 4,3% ογκομετρική φόρτιση και παρατήρησαν 60% αύξηση του ιξώδους.

Ο Wang et al. μελέτησαν το ιξώδες του νανορευστού Al_2O_3 (28 nm) - απεσταγμένο νερό και παρατήρησαν ότι αυξήθηκε κατά 86% για το κλάσμα όγκου 5%. Χρησιμοποίησαν μηχανική ανάμειξη για να διαλύσουν τις νανοσκόνες Al_2O_3 σε απεσταγμένο νερό.

Αντιθέτως, οι Pak και Cho μέτρησαν το ιξώδες των νανορευστών Al_2O_3 (13 nm) και TiO_2 (27 nm) –νερό με 10% κλάσμα όγκου των σωματιδίων και βρήκαν ότι το ιξώδες αυξήθηκε πολλές φορές από του νερού. Αυτή η μεγάλη διαφορά θα μπορούσε να οφείλεται στη διαφορά της τεχνικής σταθεροποίησης και το μέγεθος της διασποράς. Οι Pak και Cho χρησιμοποίησαν επίσης προσαρμοσμένες τιμές pH και εφάρμοσαν ηλεκτροστατική άπωση.



Σχήμα 3.3 Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει του κλάσματος όγκου.

Η διαμητική τάση παίζει σημαντικό ρόλο στη διάκριση των νανορευστών που παρουσιάζουν Νευτώνεια και μη-Νευτώνεια συμπεριφορά. Με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-σωματιδίου γίνονται πιο αδύναμες και τα νανορευστά παρουσιάζουν Νευτώνεια συμπεριφορά.

Σε μια έρευνα του ο Namburu et al. έδειξε ότι νανοσωματίδια CuO σε νερό και αιθυλενογλυκόλη συμπεριφέρθηκαν ως Νευτώνεια ρευστά. Αντιθέτως, νανοσωματίδια κοβαλτίου στα ίδια βασικά ρευστά εμφάνισαν μη-Νευτώνεια συμπεριφορά.

Ο Abareshi et al. παρατήρησαν ότι νανορευστά Fe₂O₃-γλυκερόλη έδειξαν διαμητική συμπεριφορά αιώρησης.

Ο Hung et al. διαπίστωσαν ότι το ιξώδες νανορευστού με πολύστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) - νερό αυξήθηκε με την προσθήκη χιτοζάνης. Η μέγιστη ενίσχυση του ιξώδους γίνεται όταν η συγκέντρωση του MWCNTs είναι 1,5% κατά βάρος και της χιτοζάνης 0.4% κατά βάρος.

Το ιξώδες αυξάνει κατά 233% σε σύγκριση με απιονισμένο νερό. Ο Li et al. μελετώντας τη συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών ουσιών μαγνητικών νανορευστών παρατήρησαν ότι το ιξώδες αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών ουσιών [70,71].

3.5 ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Το σημαντικότερο πρόβλημα των νανοσωματιδίων είναι ότι δημιουργούν συσσωματώματα λόγω των ισχυρών ελκυστικών δυνάμεων Van Der Waals που επιδρούν πάνω τους μετά την παραγωγή τους. Αυτό επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες ενός νανορευστού γιατί δεν έχει την κατάλληλη σταθερότητα και μειώνει σημαντικά την θερμική αγωγιμότητα του.

Για αυτό τον λόγο γίνονται συνεχώς έρευνες για να μελετηθούν και να αναλυθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των νανορευστών [76].

3.5.1 Μέθοδοι αξιολόγησης της σταθερότητας των νανορευστών

- Η πιο απλή μέθοδος αξιολόγησης που έχει αναπτυχθεί είναι αυτή της καθίζησης.

Η ένδειξη για την σταθερότητα του νανορευστού είναι το βάρος ή ο όγκος του ιζήματος των νανοσωματιδίων που βρίσκεται μέσα σε νανορευστό κάτω από μία εφαρμοσμένη εξωτερική δύναμη.

Όταν η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων παραμένει σταθερή σημαίνει ότι έχουμε ένα σταθερό νανορευστό.

Για την παρατήρηση της μεταβολής της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές ή ακόμα και

ειδικές κάμερες που φωτογραφίζουν το νανορευστό μέσα σε δοκιμαστικούς σωλήνες.

Η καθίζηση των σωματιδίων στο ρευστό περιγράφεται από το νόμο του Stokes.

$$V = \frac{2\pi R^2}{9\mu} (\rho_p - \rho_L) g \quad (3.5)$$

V - Ταχύτητα καθίζησης σωματιδίων

R - ακτίνα σφαιρικού σωματιδίου

μ - ιξώδες υγρού

ρ_p , ρ_L - πυκνότητες ρευστού και σωματιδίου αντίστοιχα.

g - επιτάχυνση βαρύτητας ($9,81 \frac{m}{s^2}$)

Σε αυτή την σχέση βλέπουμε ότι για να αποφύγουμε την καθίζηση πρέπει να δημιουργήσουμε σωματίδια πολύ μικρής ακτίνας ή να αυξήσουμε το ιξώδες, αυτό όμως μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη ροή του ρευστού μέσα στα κανάλια.

- Η άλλη μέθοδος, και ίσως η σημαντικότερη, για την αξιολόγηση της σταθερότητας είναι το ζ-δυναμικό [76].

Το ζ-δυναμικό είναι το μέτρο του μεγέθους της ηλεκτροστατικής ή της απώθησης/έλξης μεταξύ σωματιδίων.

Μετά την μέτρηση του γνωρίζουμε ακριβώς τις αιτίες της διασποράς.

Όταν η μέτρηση του νανορευστού μας δίνει μία τιμή για το ζ-δυναμικό μεταξύ 40 και 60mV τότε έχουμε καλή σταθερότητα. Όταν έχουμε ζ-δυναμικό πάνω από 60mV έχουμε ένα νανορευστό με εξαιρετική σταθερότητα.

Για την μέτρηση του ζ-δυναμικού υπάρχουν κατάλληλα όργανα που μας παρουσιάζουν τα αποτελέσματα με ευκολία και με ακρίβεια (εικόνα 3.2) [77].

Zetasizer Nano Z
Dedicated zeta potential analyzer

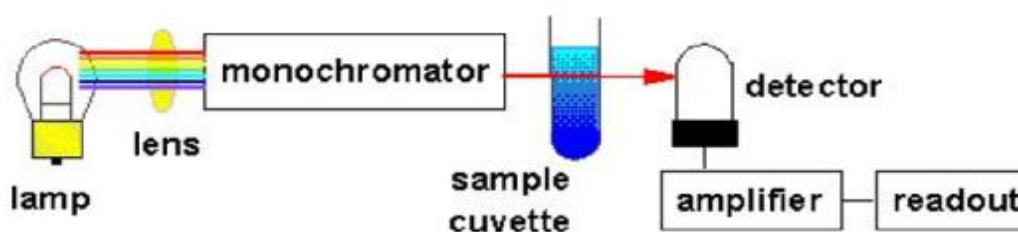


Measurement	Zeta potential
Particle size range	0.0038 μ m to 100 μ m
Technology	Electrophoretic Light Scattering

Εικόνα 3.2 Συσκευή μέτρησης ζ-δυναμικού.

- Η τρίτη μέθοδος είναι η ανάλυση φασματικής απορροφητικότητας και είναι η τεχνική που χρησιμοποιείται φως για την μέτρηση της συγκέντρωσης χημικών ουσιών μέσα σε ένα ρευστό (εικόνα 3.3) [78]. Γενικά υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ της έντασης απορρόφησης και της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων στο υγρό. Η μέτρηση γίνεται με ένα όργανο που ονομάζεται φασματοφωτόμετρο.

Schematic of a single beam uv-vis spectrophotometer



Εικόνα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση ανάλυσης φασματικής απορροφητικότητας μονής δέσμης.

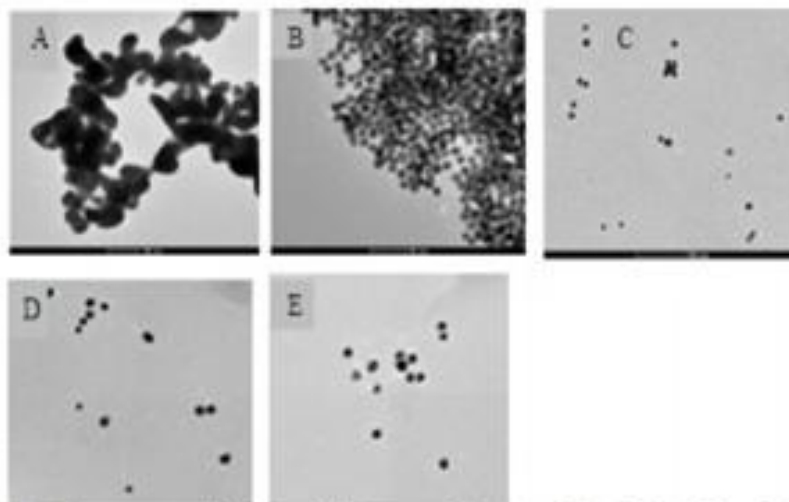
3.5.2 Η επιρροή του PH στη σταθερότητα των νανοσωματιδίων

Το PH ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των κατιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα και αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας μιας χημικής ουσίας.

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την σταθερότητα των νανοσωματιδίων είναι το PH (εικόνα 3.4) [79].

Για παράδειγμα τα νανοσωματίδια χρυσού τα οποία παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας κιτρικό άλας. Το κιτρικό άλας εμποδίζει την συσσωμάτωση των σωματιδίων εξαιτίας των ηλεκτροστατικών απωθήσεων μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων . Αυτό συμβαίνει λόγω των αρνητικών επιφανειακών φορτίων του κιτρικού στρώματος. Βέβαια υπάρχουν άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τα αρνητικά αυτά φορτία.

Ένας από αυτούς είναι το PH. Εδώ αναφέρεται η επιρροή του PH για τιμές από 3 έως 11. Για τιμές του PH μικρότερες του 7 παρατηρήθηκε αλλαγή χρώματος στο διάλυμα από κόκκινο σε μωβ. Αυτό υποδεικνύει συσσωμάτωση των σωματιδίων και συμβαίνει γιατί σε χαμηλές τιμές του PH ο αριθμός των αρνητικών επιφανειακών φορτίων του κιτρικού στρώματος είναι αρκετά μειωμένος. Για τιμές του PH μεγαλύτερες ή ίσες με 7 διατηρείται το κόκκινο χρώμα στο διάλυμα . Από αυτό συμπεραίνουμε ότι έχουμε λίγη ή καθόλου συσσωμάτωση γιατί υπάρχουν περισσότερα αρνητικά επιφανειακά φορτία με αποτέλεσμα να έχουμε σταθερά νανοσωματίδια [79].



Εικόνα 3.4 Εικόνες νανοσωματιδίων χρυσού σε διαφορετικά PH. Α)PH=3, Β)PH=5, C)PH=7, D)PH=9, Ε)PH=11

Από τα συσσωματώματα εξαρτάται η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Για αυτό έχουν αναπτυχθεί κάποιες τεχνικές ώστε να αποτρέπεται η δημιουργία τους ώστε να έχουμε ένα νανορευστό με τις επιθυμητές ιδιότητες.

3.5.3 Προσθήκη τασιενεργών

Με την προσθήκη τασιενεργών ανάμεσα στα αιωρούμενα σωματίδια δημιουργείται απωστική δύναμη η οποία τα απομακρύνει . Έτσι έχουμε καλύτερη σταθερότητα των νανοσωματιδίων άρα και ένα βελτιωμένο νανορευστό [80].

3.5.4 Υπερηχητική ανάδευση

Μια πιο πρόσφατη μέθοδος για την αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η υπερηχητική ανάδευση.

Σε αυτή τη μέθοδο έχουμε ένα κανάλι που ρέει ρευστό, δύο μικρότερα κανάλια και ένα θάλαμο αντίδρασης. Αρχικά το ρευστό ρέει στο μεγάλο κανάλι και μετά χωρίζεται στα δύο μικρότερα. Στη συνέχεια ενώνουν ξανά στον θάλαμο αντίδρασης και τα πλέγματα που σχηματίζουν τα νανοσωματίδια σπάνε. Όταν το αιώρημα έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα του θαλάμου, υπάρχει ροή στα μικρά κανάλια και εκεί η ταχύτητα ροής αυξάνεται και δημιουργείται σπηλαιώση. Σε αυτή τη γρήγορη ροή τα νανοσωματίδια διαχωρίζονται και έτσι έχουμε ρευστά με καλύτερη σταθερότητα [81].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Η θερμική αγωγιμότητα είναι μια χαρακτηριστική παράμετρος των νανορευστών η οποία εξαρτάται από τις θερμικές ιδιότητες του βασικού ρευστού και των νανοσωματιδίων, το σχήμα και την επιφάνεια των νανοσωματιδίων, το κλάσμα όγκου καθώς και τη θερμοκρασία. Τα νανορευστά λόγω των σωματιδίων που εμπεριέχουν θεωρούνται ρευστά υψηλής θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα συμβατικά ρευστά έτσι χρησιμοποιούνται σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας καθώς και σε άλλες.

Παρακάτω αναφέρονται οι τεχνικές μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας, διάφορες μετρήσεις που έχουν γίνει καθώς και οι παράγοντες από τους οποίους επηρεάζεται και βελτιώνεται [82].

4.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Από το 1881 όπου έγινε η αρχική θεωρητική προσέγγιση από τον Maxwell ως τώρα πολλοί ερευνητές έχουν δημιουργήσει διαφορετικά μοντέλα ώστε να μπορέσουν να εξηγήσουν τις θερμικές ιδιότητες των σωματιδίων και να μπορέσουν να υπολογίσουν την θερμική αγωγιμότητα.

Αυτό συνέβη γιατί οι αρχικές προσεγγίσεις δεν κάλυπταν όλα τα μεγέθη των σωματιδίων και πολλούς άλλους παράγοντες με αποτέλεσμα τα θεωρητικά μοντέλα να χρειάζονται βελτιώσεις ώστε να ανταποκρίνονται στις αληθινές ιδιότητες των νανοσωματιδίων.

Τα παρακάτω μοντέλα ονομάζονται στατικά γιατί υποθέτουν την ύπαρξη στατικών νανοσωματιδίων στο κυρίως ρευστό [82,83].

Μοντέλο Maxwell (1881)

Καθορίζει την θερμική αγωγιμότητα αιωρημάτων για σωματίδια μεγάλου μεγέθους [84].

$$K_{\text{eff}} = \frac{k_p + 2k_b + 2(k_p - k_b)\varphi}{k_p + 2k_b - (k_p - k_b)\varphi} k_b \quad (4.1)$$

Όπου K_{eff} – η θερμική αγωγιμότητα του ομογενούς εναιωρήματος

k_p - η θερμική αγωγιμότητα σωματιδίου

k_b – η θερμική αγωγιμότητα συνεχούς μέσου

φ – η ογκομετρική σύσταση αιωρήματος

Μοντέλο Hamilton-Crosser (1962)

Το μοντέλο αυτό αποτελεί επέκταση του μοντέλου Maxwell και ανταποκρίνεται και σε μη σφαιρικά σωματίδια [85].

$$K_{\text{eff}} = \frac{k_p + (n-1)k_b - (n-1)(k_b - k_p)\varphi}{k_p + (n-1)k_b - (k_b - k_p)\varphi} k_b \quad (4.2)$$

Όπου $n=3/\psi$ - ο εμπειρικός συντελεστής

και ψ - η σφαιρικότητα των σωματιδίων.

Μοντέλο Bruggerman

Το συγκεκριμένο μοντέλο υπολογίζει επί πλέον και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων του μίγματος [86].

$$\varphi\left(\frac{k_p - k_{eff}}{k_p - 2k_{eff}}\right) + (1 - \varphi)\left(\frac{k_b - k_{eff}}{k_b - 2k_{eff}}\right) = 0 \quad (4.3)$$

Ωστόσο τα μοντέλα αυτά δεν προσεγγίζουν την συμπεριφορά των νανοσωματιδίων επειδή τα νανορευστά έχουν διαφορετική συμπεριφορά από τα συμβατικά ρευστά έτσι πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να δημιουργήσουν ένα μοντέλο που να προσεγγίζει όσο το δυνατόν καλύτερα τα πραγματικά αποτελέσματα.

Μοντέλα Yu και Choi (2003)

Βασίζεται στο μοντέλο του Maxwell αλλά συμπεριλαμβάνει και την επίδραση του διεπιφανειακού νανοστρώματος μεταξύ των νανοσωματιδίων και του κυρίως μέσου [87].

$$K_{eff} = \frac{k_{pe} + 2k_b + 2(k_{pe} - k_b)(1 - \beta)^3 \varphi}{k_{pe} + 2k_b - (k_{pe} - k_b) + (1 + \beta)^3 \varphi} k_b \quad (4.4)$$

$$k_{pe} = \frac{[2(1 - \gamma) + (1 + \beta)^3(1 + 2\gamma)\gamma]}{-(1 - \gamma) + (1 + \beta)^3(1 + 2\gamma)} k_p \quad (4.5)$$

Όπου $\gamma = k_{layer} / k_p$ - ο λόγος της θερμικής αγωγιμότητας του νανοστρώματος προς τη θερμική αγωγιμότητα του στερεού σωματιδίου.

$\beta = h/r$ - ο λόγος του πάχους του νανοστρώματος προς την ακτίνα των σωματιδίων.

Το δεύτερο μοντέλο των Yu και Choi είναι μια παραλλαγή του μοντέλου των Hamilton- Crosser το οποίο αφορά την επίδραση του διεπιφανειακού στρώματος μεταξύ των σωματιδίων και του κυρίως ρευστού για μη σφαιρικά σωματίδια.

$$k_{\text{eff}} = \left(1 + \frac{n\varphi_{\text{eff}}A}{1-\varphi_{\text{eff}}A}\right)k_b \quad (4.6)$$

$$\text{Όπου } A = \frac{1}{3} \sum_{j=a,b,c} \frac{(k_{pj}-k_b)}{k_{pj}+(n-1)k_b}$$

$$\text{και } \varphi_{\text{eff}} = \frac{\varphi\sqrt{(a^2+t)}\sqrt{(b^2+t)}\sqrt{(c^2+t)}}{\sqrt{abc}}$$

($a>b>c$) - η φανταστική σύνθεση ελλειπτικών σωματιδίων περιτριγυρισμένα από νανόστρωμα.

n - ο εμπειρικός συντελεστής σχήματος

Μοντέλο Χυε

Το μοντέλο αυτό βασίζεται στη θεωρία της πόλωσης [88].

$$9 \left(1 - \frac{\varphi}{\lambda}\right) \frac{k_{\text{eff}}-k_b}{2k_{\text{eff}}+k_b} + \frac{\varphi}{\lambda} \left[\frac{k_{\text{eff}}-k_{c,x}}{k_{\text{eff}}+B_{2,x}(k_{c,x}-k_{\text{eff}})} + 4 \frac{k_{\text{eff}}-k_{c,\psi}}{2k_{\text{eff}}+(1-B_{2,x})(k_{c,\psi}-k_{\text{eff}})} \right] = 0 \quad (4.7)$$

Όπου $\lambda = abc/[(a+t)(b+t)(c+t)]$ και a, b, c σταθερές των υποθετικών ελλειπτικών σύνθετων νανοσωματιδίων.

$k_{c,j}$ - η διηλεκτρική σταθερά

$B_{2,x}$ - ο συντελεστής εκπόλωσης

Το παραπάνω μοντέλο δεν θεωρήθηκε έγκυρο γιατί ο Χυε χρησιμοποίησε λανθασμένες τιμές για τους συντελεστές. Αλλά και αργότερα που ερευνητές ασχολήθηκαν με το συγκεκριμένο μοντέλο και χρησιμοποίησαν σωστές τιμές τα αποτελέσματα δεν ανταποκρίθηκαν στις πειραματικές μετρήσεις.

Μοντέλο Xue και Xu

Με βάση το μοντέλο του Bruggeman αυτό το μοντέλο λαμβάνει υπ' όψιν την επίδραση του διεπιφανειακού στρώματος αντικαθιστώντας τη θερμική αγωγιμότητα των νανοσωματιδίων με την (υποθετική θερμική αγωγιμότητα των << σύνθετων νανοσωματιδίων>>) [89].

$$\left(1 - \frac{\varphi}{\alpha}\right) \frac{k_{eff} - k_b}{2k_{eff} + k_b} + \frac{\varphi}{\alpha} \frac{(k_{eff} - k_2) - (2k_2 + k_1) - \alpha(k_1 - k_2)(2k_2 + k_{eff})}{(2k_{eff} + k_2)(2k_2 + k_1) + 2\alpha(k_1 - k_2)(k_2 - k_{eff})} = 0 \quad (4.8)$$

Όπου α - ο ογκομετρικός λόγος σφαιρικού και σύνθετου νανοσωματιδίου.

k_1, k_2 - ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του νανοσωματιδίου και του περιβλήματος αντίστοιχα.

φ/α , α – τα κλάσματα όγκου των νανοσωματιδίων.

Μοντέλο Xie (2005)

Αυτό το μοντέλο λαμβάνει υπ' όψιν το πάχος του νανορευστού , το μέγεθος των νανοσωματιδίων και την ογκομετρική τους συγκέντρωση στο συνεχές μέσο [90].

$$K_{eff} = \left(1 + 3\Theta\varphi_T + \frac{3\Theta^2\varphi_T^2}{1 - \Theta\varphi_T}\right) K_b \quad (4.9)$$

$$\text{Όπου } \Theta = \frac{\beta_{lb}[(1+\gamma)^3 - \frac{\beta_{pl}}{\beta_{bl}}]}{(1+\gamma)^3 + 2\beta_{lb}\beta_{pl}},$$

$$\beta_{lb} = \frac{k_1 - k_b}{k_1 + 2k_b}, \quad \beta_{pl} = \frac{k_p - k_1}{k_p + 2k_1}, \quad \beta_{bl} = \frac{k_b - k_1}{k_b + 2k_1}$$

$\gamma = \frac{\delta}{r_p}$ - ο λόγος πάχους του νανοστρώματος και του νανοσωματιδίου

$\varphi_T = \varphi(1+\gamma)^3$ - ο διαμορφωμένος ογκομετρικός λόγος συγκέντρωσης νανοσωματιδίου και νανοστρώματος

Τα παρακάτω μοντέλα ονομάζονται δυναμικά γιατί τα νανοσωματίδια κινούνται ακανόνιστα μέσα στο συνεχές μέσο. (κίνηση Brown)

Μοντέλο Xuan(2003)

Βασίζεται στο αρχικό μοντέλο του Maxwell αλλά λαμβάνει υπ' όψιν την κίνηση Brown και τη δημιουργία συσσωματωμάτων (συστάδων) [91].

$$K_{\text{eff}} = \frac{k_p + 2k_b - 2(k_b - k_p)\varphi}{k_p + 2k_b + (k_b - k_p)\varphi} k_b + \frac{\rho_p \varphi C_p}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{3\pi r_c \mu}} \quad (4.10)$$

Όπου K_B - η σταθερά Boltzmann

r_c - η φαινομενική ακτίνα συστάδων

Μοντέλο Kumar

Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει την επίδραση της θερμοκρασίας και την κίνηση Brown [92].

$$K_{\text{eff}} = k_b + c \frac{2k_B T \varphi r_b}{\pi n d_p^2 k_b (1-\varphi) r_p} k_b \quad (4.11)$$

Όπου c - σταθερά

n - το δυναμικό ιξώδες ρευστών

d_p - η διάμετρος σωματιδίων

Μοντέλο Jang και Choi

Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε με την ιδέα ότι η κίνηση Brown συνεισφέρει στη μικρο-συναγωγή [93].

$$k_{\text{eff}} = k_b(1-\varphi) + k_p\varphi + 3C\frac{d_b}{d_p}k_bRe^2dpPr\varphi \quad (4.12)$$

Όπου $k_b(1-\varphi)$ - οι συγκρούσεις μεταξύ μορίων συνεχούς μέσου

$k_p\varphi$ - η θερμική διάχυση νανοσωματιδίων

$\frac{k_b}{d_p}Re^2dpPr$ και $3d_p$ αντιπροσωπεύουν το συντελεστή συναγωγής θερμότητας

για τη ροή και το πάχος του διεπιφανειακού στρώματος αντίστοιχα

Μοντέλο Prasher

Μοντέλο σύμφωνα με το οποίο η συναγωγή θερμότητας λόγω της κίνησης Brown είναι ο κύριος λόγος της αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών [94].

$$k_{\text{eff}} = (1 + ARe^m Pr^{0,333})\varphi \left[\frac{k_p + 2k_b + 2(k_p - k_b)\varphi}{k_p + 2k_b - (k_p - k_b)\varphi} \right] k_b \quad (4.13)$$

Όπου $h = \frac{k_b}{a(1 + ARe^m Pr^{0,333})\varphi}$ και A, m - σταθερές

$$Re = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{18k_bT}{\pi\rho_p d_p}}$$

Το μειονέκτημα αυτού του μοντέλου είναι ότι περιέχει άγνωστες σταθερές που ορίζονται μετά από υπολογιστική προσαρμογή με πειραματικά δεδομένα.

Μοντέλο Κοο και Kleinstreuer (2004)

Αυτό το μοντέλο λαμβάνει υπ' όψιν το μέγεθος των σωματιδίων, την ογκομετρική τους συγκέντρωση στο κυρίως ρευστό, τη θερμοκρασία αλλά και την κίνηση Brown [95].

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_p + 2k_b + 2(k_p - k_b)\varphi}{k_p + 2k_b - (k_p - k_b)\varphi} k_b + 5 \cdot 10^4 \beta \varphi \rho_p c_p \sqrt{\frac{k_b T}{\rho_p D}} f(T, \varphi) \quad (4.14)$$

με τον όρο $5 \cdot 10^4 \beta \varphi \rho_p c_p \sqrt{\frac{k_b T}{\rho_p D}}$ λαμβάνεται υπόψιν η επίδραση της κίνησης Brown.

$f(T, \varphi)$ - μεταβάλλεται ανάλογα με την ογκομετρική συγκέντρωση των σωματιδίων.

β – σχετίζεται με την κίνηση των σωματιδίων.

Μοντέλο Xue (2005)

Το μοντέλο αυτό είναι βασισμένο στο μοντέλο του Maxwell αλλά αφορά τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα (CNT's) [96].

$$k_{\text{eff}} = k_b \frac{1 - \varphi + 2\varphi \frac{k_p}{k_p - k_b} \ln \frac{k_p + k_b}{2k_b}}{1 - \varphi + 2\varphi \frac{k_b}{k_p - k_b} \ln \frac{k_p + k_b}{2k_b}} \quad (4.15)$$

4.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε Μόνιμης Κατάστασης (Steady-State Methods) και σε μη-Μόνιμης Κατάστασης (Transient Methods).

Στις τεχνικές Μόνιμης Κατάστασης ανήκει η μέθοδος παράλληλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση (steady-state parallel-state) ή του θερμαινόμενου δίσκου (hot plate) και η μέθοδος θερμαινόμενης πλάκας σε περίπου μόνιμη κατάσταση (quasi-steady state heating plate).

Στις τεχνικές μη-Μόνιμης Κατάστασης ανήκει η μέθοδος διακύμανσης θερμοκρασίας (temperature oscillation) και παραλλαγές της μεθόδου θερμαινόμενου σύρματος σε μη-Μόνιμη Κατάσταση (transient hot-wire) [97-99].

4.2.1 Μέθοδος παράλληλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση

Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος για τη μέτρηση κάτι πολύ σημαντικό λόγο του κόστους. Στο σχήμα 4.1 φαίνεται μια τυπική διάταξη.

Η διαδικασία έχει ως εξής : Το νανορευστό τοποθετείται μεταξύ δύο παράλληλων χάλκινων κυλινδρικών πλακών έτσι ώστε η επιφάνεια του να είναι πιο ψηλά από την κάτω επιφάνεια της επάνω πλάκας. Το ρευστό κινείται ελεύθερα ανάλογα με τη θερμική διαστολή που υπάρχει. Οι δύο πλάκες διαχωρίζονται με γυάλινους διαχωριστές και το ρευστό είναι τοποθετημένο μέσα σε ένα μεγαλύτερο κελί από αλουμίνιο. Για να μετρηθούν οι θερμοκρασίες σε κάθε χώρο επάνω στις πλάκες είναι τοποθετημένα θερμοστοιχεία τα οποία μετρούν τη θερμοκρασία στην επιφάνεια των πλακών [100].

Η συνολική θερμική αγωγιμότητα μετράται από το νόμο Fourier :

$$q_x = -k \frac{dT}{dx} \quad (4.16)$$

Όπου q_x το ποσό θερμότητας που μετράται.

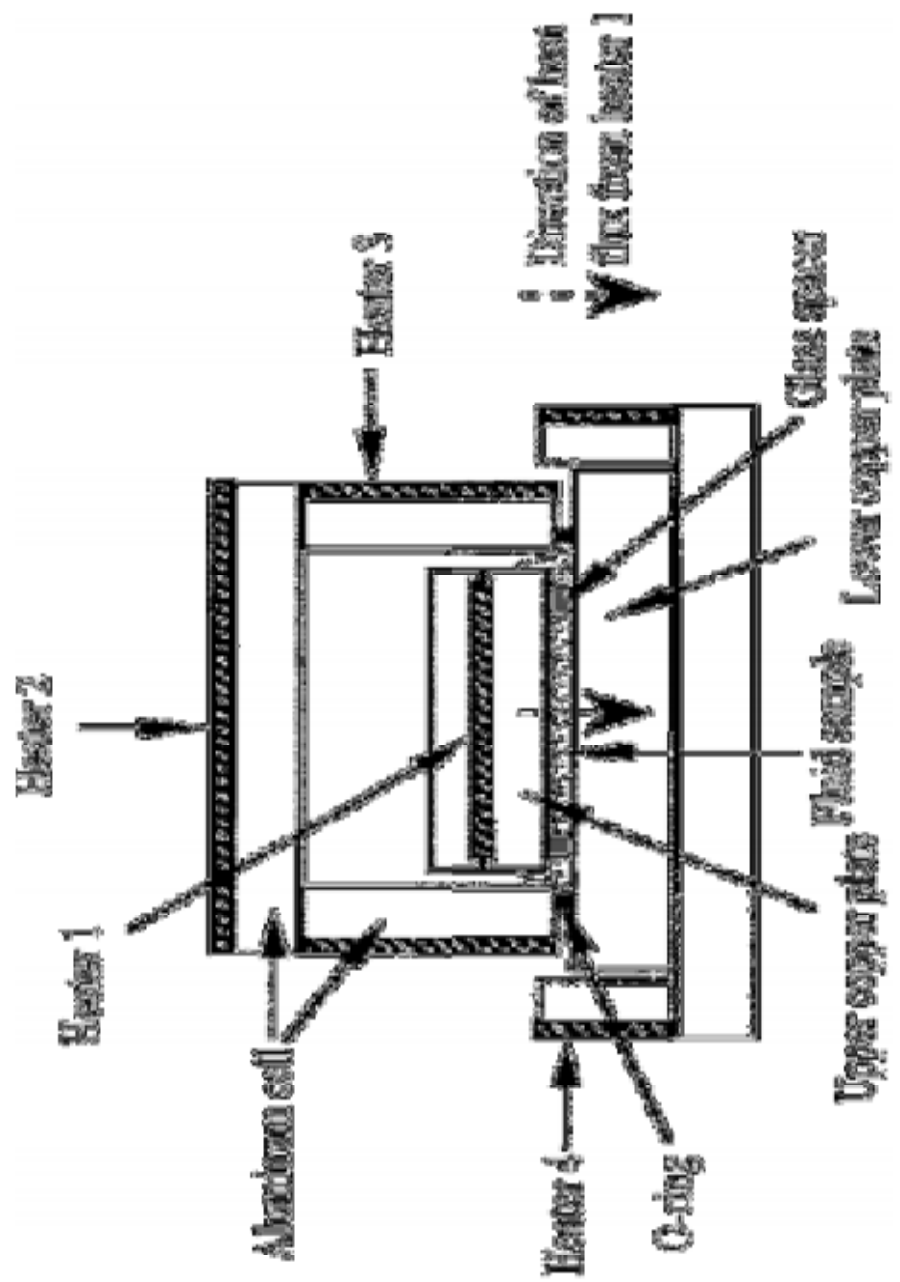
Η θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού μετράται από τη σχέση :

$$k_{eff} = \frac{kS - k_g S_g}{S - S_g} \quad (4.17)$$

Όπου

k_g, S_g : η θερμική αγωγιμότητα στην επιφάνεια διατομής των γυάλινων διαχωριστών

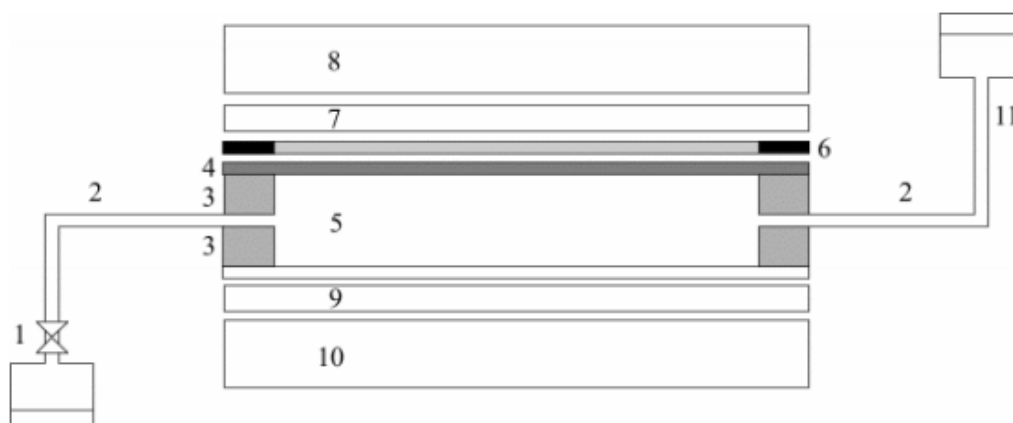
και S : η επιφάνεια διατομής της επάνω χάλκινης πλάκας



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα συσκευής παράλληλων πλακών

4.2.2 Μέθοδος θερμαντικών πλακών σε περίπου μόνιμη κατάσταση

Αυτή η μέθοδος αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου μέτρησης θερμοφυσικών ιδιοτήτων στερεών (θερμαινόμενης επιφάνειας) [101]. Στο σχήμα 4.2 φαίνεται μια τυπική διάταξη.



Σχήμα 4.2 : Διάγραμμα συσκευής θερμαντικών πλακών.

Στη συγκεκριμένη μέθοδο το ρευστό διατηρείται σε μια αρχική θερμοκρασία και στη συνέχεια θερμαίνεται. Η θερμική αγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση των Carslaw και Jaeger :

$$k = \frac{q\delta}{2\Delta T} \quad (4.18)$$

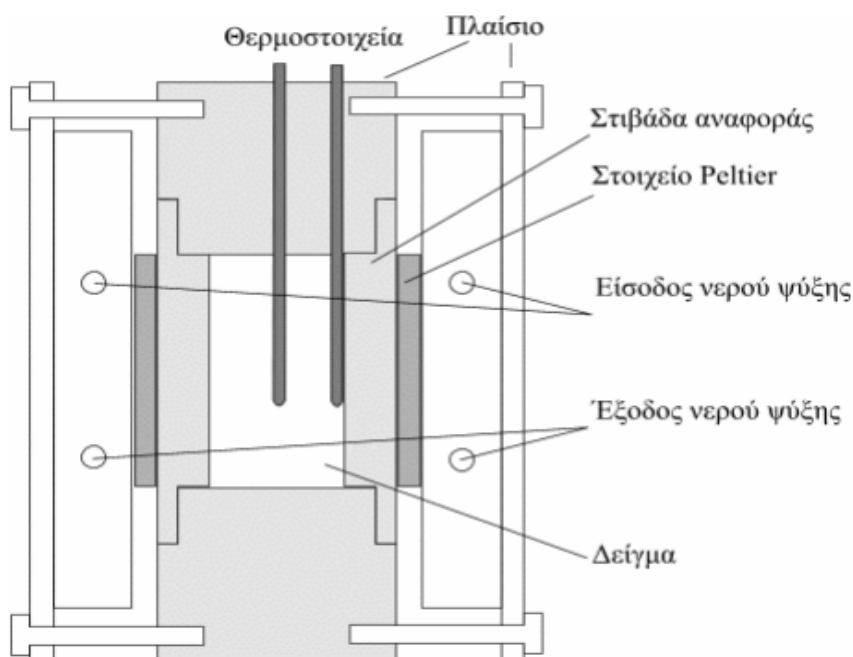
Όπου q : η σταθερή ροή θερμότητας από την θερμαντική επιφάνεια

δ : το πάχος του δείγματος

και ΔT : η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ θερμαντικής επιφάνειας και μονωτικής κάτω επιφάνειας σε περίπου μόνιμη κατάσταση.

4.2.3 Μέθοδος ταλάντωσης της θερμοκρασίας

Η μέθοδος αυτή μετράει την απόκριση της θερμοκρασίας του νανορευστού όταν η θερμοκρασία ταλαντώνεται. Σ' αυτή τη διαδικασία είναι απαραίτητο να υπάρχει ειδικά κατασκευασμένο δοκιμαστικό κελί που ψύχεται με νερό [102]. Στο σχήμα 4.3 φαίνεται η συσκευή



Σχήμα 4.3 : Διάγραμμα διακύμανσης θερμοκρασίας

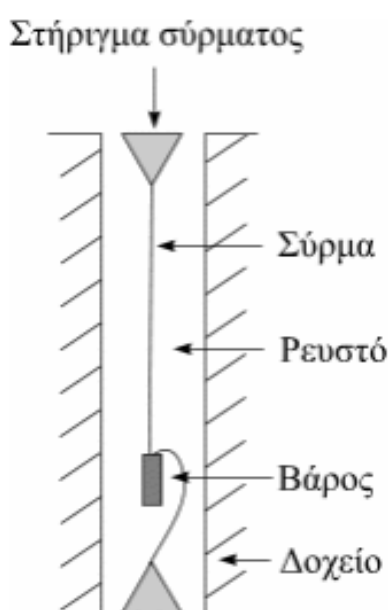
Η διαδικασία έχει ως εξής : Παρέχεται συνεχές ρεύμα σε στοιχείο Peltier μέσω μετασχηματιστή. Η θερμοκρασία μετράται σε διαφορετικά σημεία της συσκευής με θερμοστοιχεία στα οποία τα αποτελέσματα τους ενισχύονται με ενισχυτές. Η διάταξη είναι αυτοματοποιημένη και τα δεδομένα καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η συγκεκριμένη μέθοδος δείχνει ότι η θερμική διάχυση του ρευστού μετράται με μεγάλη ακρίβεια. Όμως ο άμεσος προσδιορισμός της θερμικής αγωγιμότητας δεν είναι διότι πρέπει να ληφθούν υπ' όψη και άλλοι παράγοντες που σχετίζονται με το υλικό αναφοράς. Για το λόγο αυτό, μετράται η θερμική διαχυτότητα (α), η πυκνότητα (ρ), και υπολογίζεται η ειδική θερμοχωρητικότητα (C_p). Η θερμική αγωγιμότητα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$k_{eff} = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (4.19)$$

4.2.4 Μέθοδος θερμαινόμενου σύρματος σε μη μόνιμη κατάσταση

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλη για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Είναι εύχρηστη και δίνει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας [103].

Στο σχήμα 4.4 φαίνεται η συσκευή



Σχήμα 4.4 : Διάγραμμα θερμαινόμενου σύρματος σε μη-μόνιμη κατάσταση

Η μέθοδος θερμαινόμενου σύρματος έχει διάφορα πλεονεκτήματα με κυριότερο το ότι μπορεί να εφαρμοστεί στα ρευστά ελαχιστοποιώντας το πειραματικό σφάλμα. Επίσης έχει μεγάλη ακρίβεια, είναι απόλυτη μέθοδος μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας και δεν επηρεάζεται από άλλους παράγοντες.

Λειτουργεί ως εξής: Ένα λεπτό μεταλλικό σύρμα το οποίο χρησιμοποιείται και ως θερμαντικό στοιχείο και ως θερμόμετρο είναι βυθισμένο στο υπό εξέταση ρευστό. Το σύρμα φτάνει στην επιθυμητή θερμοκρασία μέσω της επιβολής σταθερού ρεύματος.

Το μέσο βρίσκεται αρχικά σε θερμική ισορροπία και με την επιβολή ρεύματος στο σύρμα επέρχεται αύξηση της θερμοκρασίας η οποία εξαρτάται από τη θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού στο οποίο υπάρχει το θερμαινόμενο σύρμα. Η θερμική αγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση:

$$k_{eff} = \frac{q}{4\pi(T_2 - T_1)} \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right) \quad (4.20)$$

Όπου q : είναι η εφαρμοσμένη ηλεκτρική ισχύς

T_2, T_1 : οι θερμοκρασίες στις χρονικές στιγμές t_2, t_1 αντίστοιχα.

Ο Murshed et al. μέτρησαν με τη μέθοδο θερμαινόμενου σύρματος τη θερμική αγωγιμότητα, το pH και την πυκνότητα νανορευστών TiO_2 .

4.2.5 Άλλες μέθοδοι μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας

Παραπάνω αναφέρθηκαν οι σημαντικότεροι μέθοδοι για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας. Υπάρχουν όμως και άλλες μέθοδοι όπως :

Η τεχνική αναλυτών θερμικής σταθεράς : Εδώ χρησιμοποιείται η θεωρία περιοδικής παλμικής πηγής για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας. Η περιοδική παλμική πηγή λειτουργεί ως αισθητήρας θερμοκρασίας και ως πηγή θερμότητας. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από αναλυτές θερμικής σταθεράς, ένα δοχείο, ένα λουτρό σταθερής θερμοκρασίας και ένα θερμόμετρο. Ο ανιχνευτής των αναλυτών θερμικής σταθεράς βυθίζεται κάθετα στο δοχείο που περιέχει το νανορευστό το οποίο είναι τοποθετημένο στο λουτρό σταθερής θερμοκρασίας του νανορευστού. Η θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού καθορίζεται με τη μέτρηση της αντίστασης του αισθητήρα ο οποίος αποτελείται από ένα ηλεκτρικά αγωγίμο λεπτό έλασμα που τοποθετείται ανάμεσα σε μονωτικά στρώματα [104].

Μέθοδος κυλινδρικού κελίου : Είναι η πιο κοινή μέθοδος μόνιμης κατάστασης που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας. Σε αυτήν την μέθοδο το νανορευστό γεμίζει τον κενό χώρο μεταξύ δύο ομόκεντρων κυλίνδρων. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δύο ομοαξονικοί κύλινδροι. Ένας ηλεκτρικός θερμαστής τοποθετείται στο εσωτερικό του εσωτερικού κυλίνδρου ενώ οι μπροστινές και οι πίσω πλευρές της συσκευής μονώνονται για να αποφευχθούν απώλειες θερμότητας. Κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων οι ροές θερμότητας στην ακτινική κατεύθυνση κινούνται προς το υγρό ψύξης στο εξωτερικό, μέσω του υγρού δοκιμής που βρίσκεται στον ενδιάμεσο χώρο των κυλίνδρων. Για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιούνται θερμοστοιχεία που τοποθετούνται στο μέσο της πειραματικής διάταξης και μετράνε τη θερμοκρασία στον εσωτερικό και εξωτερικό σωλήνα [105].

Μέθοδος 3ω : Είναι παρόμοια με την μέθοδο θερμού σύρματος, αφού χρησιμοποιεί ακτινική ροή θερμότητας από ένα απλό στοιχείο που δρα ταυτόχρονα ως θερμαντικό στοιχείο και ως θερμόμετρο. Η χρήση της ταλάντωσης της θερμοκρασίας αντί για την χρονικά εξαρτημένη απόκριση αποτελεί την πιο σημαντική τους διαφορά. Ένα ημιτονοειδές ρεύμα σε συχνότητα ω διέρχεται μέσω του μεταλλικού σύρματος και παράγει ένα κύμα θερμότητας 2ω που παράγει μια τάση σε συχνότητα 3ω . Η πειραματική διάταξη για τη μέθοδο 3ω κατασκευάζεται από την εναπόθεση μετάλλου. Η συσκευή συνδέεται με μεταλλικούς θερμαντήρες από ηλεκτρικά σύρματα. Γύρω από το θερμαντήρα δημιουργείται ένας χώρος στον οποίο περιέχεται το νανορευστό. Μια μικροσυσκευή τοποθετείται στο εσωτερικό ενός κρουστάτη ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών συναρτήσει του χρόνου [106].

Μέθοδος θερμικής σύγκρισης : Είναι από τις πιο παλιές μεθόδους μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας . Εδώ χρησιμοποιείται ένας αισθητήρας που έρχεται σημειακά σε επαφή με το δείγμα. Οι μετρήσεις που δίνονται είναι στιγμιαίες και η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας διαφόρων υγρών. Η συσκευή θερμικής σύγκρισης αποτελείται από δυο σώματα διαφορετικής θερμοκρασίας που έρχονται σε επαφή για να μεταφερθεί η θερμότητα από το θερμότερο στο ψυχρότερο με αποτέλεσμα στο σημείο επαφής να διατηρηθεί πολύ γρήγορα μια μέση θερμοκρασία η οποία εξαρτάται από τη θερμική αγωγιμότητα των σωμάτων [104].

4.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

4.3.1 Επιρροή του συνεχούς μέσου

Όσο πιο μικρή είναι η θερμική αγωγιμότητα του συνεχούς μέσου τόσο μεγαλύτερη αύξηση θα έχουμε κατά τον εμπλουτισμό του με νανοσωματίδια. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε βασικά ρευστά όπως π.χ. η αιθυλενογλυκόλη(EG) που έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές.

Ο Wang et al. μελέτησαν με τη μέθοδο παράλληλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση τη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών Al_2O_3 και CuO σε νερό, αιθυλενογλυκόλη, πετρέλαιο κινητήρα και ρευστό αντλίας. Έδειξαν πως η θερμική αγωγιμότητα των συγκεκριμένων νανορευστών είναι μεγαλύτερη από αυτή των βασικών ρευστών που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης διαπίστωσαν πως η θερμική αγωγιμότητα είναι συνάρτηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων και αυξάνεται όσο μικρότερο είναι το μέγεθος τους.

Ο Xie μελέτησε νανορευστά Al_2O_3/H_2O , Al_2O_3/EG και Al_2O_3/EO με μέγεθος σωματιδίων Al_2O_3 60nm σε διάφορες ογκομετρικές συγκεντρώσεις και έδειξε ότι τα ρευστά με μικρότερη θερμική αγωγιμότητα παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αύξηση με την προσθήκη των σωματιδίων.

4.3.2 Επιρροή του μεγέθους και της συγκέντρωσης των σωματιδίων

Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια που διασκορπίζονται στο βασικό ρευστό τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η αύξηση της θερμικής του αγωγιμότητας. Αυτό διότι αυξάνεται ο λόγος επιφάνειας-όγκου των σωματιδίων. Επίσης όσο μεγαλύτερη είναι η ογκομετρική συγκέντρωση των σωματιδίων τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Όμως η σχέση ογκομετρικής συγκέντρωσης-θερμικής αγωγιμότητας δεν είναι πάντα γραμμική διότι με μεγάλη συγκέντρωση σωματιδίων έχουμε σχηματισμό συσσωματωμάτων τα οποία επηρεάζουν αρνητικά τη θερμική αγωγιμότητα.

Οι Xuan και Li μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών με τη μέθοδο του θερμινόμενου σύρματος και έδειξαν ότι αυτή αυξάνεται όσο αυξάνεται και το κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων.

Ο Eastman et al. μελέτησαν τη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών Cu σε αιθυλενογλυκόλη (EG) με νανοσωματίδια Cu μικρότερα των 10 nm και παρατήρησαν ότι συγκριτικά με την καθαρή αιθυλενογλυκόλη (EG) υπάρχει αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας 40% για ογκομετρική συγκέντρωση 0.3%.

Επίσης μελέτησαν σε νανορευστά CuO/H₂O , Al₂O₃/H₂O και CuO/He-200 λάδι αντλιών για ογκομετρική συγκέντρωση 5% τη θερμική τους αγωγιμότητα και έδειξαν ότι στο CuO/H₂O η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε κατά 60% ενώ στο Al₂O₃/H₂O κατά 29%.

Ο Tsai et al. μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών Fe₃O₄ και Al₂O₃ σε ιξώδη ρευστά με διαφορετικά κλάσματα όγκου και έδειξαν πως η κίνηση Brown επηρεάζει και αυξάνει τη θερμική αγωγιμότητα στο νανορευστό Fe₃O₄ αλλά δεν επηρεάζει καθόλου το νανορευστό Al₂O₃.

Ο Lee μέτρησε τη θερμική αγωγιμότητα σε νανορευστά CuO/H₂O , Al₂O₃/H₂O, ογκομετρική συγκέντρωση 4% παρατήρησε πως στο νανορευστό CuO/EG η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε 20%, στο νανορευστό CuO/H₂O αυξήθηκε 15%, στο νανορευστό Al₂O₃/EG αυξήθηκε 14% και στο νανορευστό Al₂O₃/H₂O αυξήθηκε 8%. Οι Hong και Yang μελέτησαν νανορευστά Fe/EG με μέγεθος σωματιδίων Fe 10 nm και ογκομετρική συγκέντρωση 0.55 % και παρατήρησαν αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας 18%.

Ο Das μελετώντας νανορευστά CuO/H₂O και Al₂O₃/H₂O με μέγεθος σωματιδίων Al₂O₃ 38,4nm και CuO 28,6nm και ογκομετρική συγκέντρωση 4% παρατήρησε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του CuO/H₂O 14% και του Al₂O₃/H₂O 9%.

Ο Zhang et al. μελέτησαν νανορευστά Au/τουλενίου, CuO/H₂O , Al₂O₃/H₂O, TiO₂/H₂O και CNT/H₂O για διάφορες ογκομετρικές συγκεντρώσεις και έδειξαν πως η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων.

4.3.3 Επιρροή του σχήματος των σωματιδίων

Ο Murshed για να αποδείξει ότι η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του συνεχούς μέσου σχετίζεται με το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων, μελέτησε νανορευστά με οξείδια του τιτανίου (TiO) σε απιονισμένο νερό σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο 10nm και μήκους 40nm και μετά σε σχήμα σφαίρας με διάμετρο 15nm με ογκομετρική συγκέντρωση 5% και στις δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση έγινε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας 33% και στην δεύτερη 30%. Απέδειξε ότι το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζουν τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών.

Ο Xie μελέτησε νανορευστά SiC/H₂O και SiC/EG με σφαιρικά σωματίδια 26nm και κυλινδρικά 600nm και παρατήρησε και στις δύο περιπτώσεις πως τα νανορευστά με κυλινδρικά σωματίδια παρουσίασαν μεγαλύτερη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας.

4.3.4 Επιρροή της θερμοκρασίας και του pH

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα και την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ενώ με το pH συμβαίνει το αντίθετο καθώς όσο αυτό μειώνεται η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται.

Ο Xie μελέτησε σε νανορευστό Al₂O₃/H₂O με μέγεθος σωματιδίων 60.4 nm την επίδραση του pH στη θερμική αγωγιμότητα και διαπίστωσε ότι όσο μειώνεται το pH αυξάνεται η θερμική αγωγιμότητα .

Ο Li και Peterson μελέτησαν νανορευστά Al₂O₃/H₂O σε θερμοκρασία από 27°C σε 34,7°C και μέγεθος 36nm και CuO/ H₂O για θερμοκρασία από 28,9°C σε 33,4°C και μέγεθος 29nm. Στην πρώτη περίπτωση η θερμική αγωγιμότητα στην τελική θερμοκρασία είχε αυξηθεί τρεις φορές περισσότερο από την αρχική κατάσταση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε από 36% για 28,9°C σε 52% για 33,4°C.

Ο Das χρησιμοποιώντας τη μέθοδο διακύμανσης θερμοκρασίας (temperature oscillation method) σε νανορευστά $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ και $\text{CuO}/\text{H}_2\text{O}$ με μεγέθη Al_2O_3 38,4nm και CuO 28,6nm παρατήρησε για θερμοκρασίες από 21°C έως 51°C δύο έως τέσσερις φορές αύξηση της θερμικής τους αγωγιμότητας. Το νανορευστό $\text{CuO}/\text{H}_2\text{O}$ παρουσίασε μεγαλύτερη βελτίωση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε σχέση με το $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Επίσης χρησιμοποίησε σωματίδια χρυσού (Au) σε νερό με μέγεθος σωματιδίων 10-20nm με πολύ μικρή ογκομετρική συγκέντρωση 0,00026% μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία από 30°C έως 60°C και παρατήρησε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας 5% για 30°C και 21% για 60°C. Ο ίδιος υποστηρίζει πως η θερμοκρασία σχετίζεται με τη θερμική αγωγιμότητα λόγω της κίνησης Brown των σωματιδίων.

Οι Wen και Ding μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας σε μείγμα νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs)/ H_2O με διάμετρο νανοσωλήνων 20-60nm, μήκος 10μm με ογκομετρική συγκέντρωση 0,84% και παρατήρησαν για θερμοκρασίες 20°C και 40°C αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας 23,7% και 31% αντίστοιχα. Για θερμοκρασίες μικρότερες των 30°C πρόσεξαν ότι υπήρχε μια σχεδόν γραμμική συσχέτιση της θερμοκρασιακής μεταβολής με την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας, η οποία δεν ίσχυε για υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ο Murshed σε μείγμα $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EG}$ με μέγεθος σωματιδίων Al_2O_3 80nm, θερμοκρασία 60°C και ογκομετρικές συγκεντρώσεις 0,5% και 1% παρατήρησε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας 9% και 12% αντίστοιχα σε σχέση με 1,03% και 1,06% στην θερμοκρασία των 20°C. Σε μείγμα $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EO}$ (λάδι μηχανής) με μέγεθος σωματιδίων Al_2O_3 80nm η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας για ογκομετρικές συγκεντρώσεις 1% και 3% και 60°C ήταν 20% και 37% σε σχέση με 1,09% και 1,22% για 20°C. Για μείγμα Al_2O_3 /απιονισμένο νερό με μέγεθος σωματιδίων Al_2O_3 80nm και ογκομετρική συγκέντρωση 1% η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ήταν 12% στους 60°C σε σχέση με 3,2% στους 20°C.

Οι Chon και Kihm μελέτησαν νανορευστά $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ με μέγεθος 47nm και 150nm. Για το μείγμα των 47nm μετέβαλαν τη θερμοκρασία του μείγματος από 31°C σε 51°C και παρατήρησαν αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας από 6% σε 11%. Για το μείγμα των 150nm και τις ίδιες θερμοκρασίες η αύξηση ήταν από 3% σε 8,5%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τα εξής νανορευστά οξειδίων : SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , $\alpha - Al_2O_3$

5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Η παρασκευή των νανορευστών έγινε με τη μέθοδο της διασποράς έτοιμων νανοσωματιδίων σε υγρό βάση στο οποίο προστίθενται νανοσωματίδια και ακολουθεί ανάμειξη σε μαγνητικό αναδευτήρα για μια ημέρα, σε χαμηλές ταχύτητες. Στο υγρό βάση προστίθενται ιόντα H^+ με την προσθήκη οξικού οξέος (SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3) και στην περίπτωση ZnO ιόντα OH^- με την προσθήκη ασθενούς βάσεως.

Πριν από κάθε μέτρηση τα ρευστά υφίστανται υπερηχητική ανάδευση σε λουτρό υπερήχων για μία ώρα.

Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανορευστών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.1 Μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων.

ΟΞΕΙΔΙΟ	ΜΕΣΗ ΔΙΑΜΕΡΤΟΣ (nm)
SiO_2	17
TiO_2	35
Fe_2O_3	95
ZnO	105
$\alpha-Al_2O_3$	50

Οι τιμές αυτές δίνονται από την εταιρία που προμηθευτήκαμε τα νανοσωματίδια. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν είναι συγκέντρωσης 1% w/v και 3% w/v. Μετρήθηκαν το pH και το j-potential ανά 6 εβδομάδες.

5.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

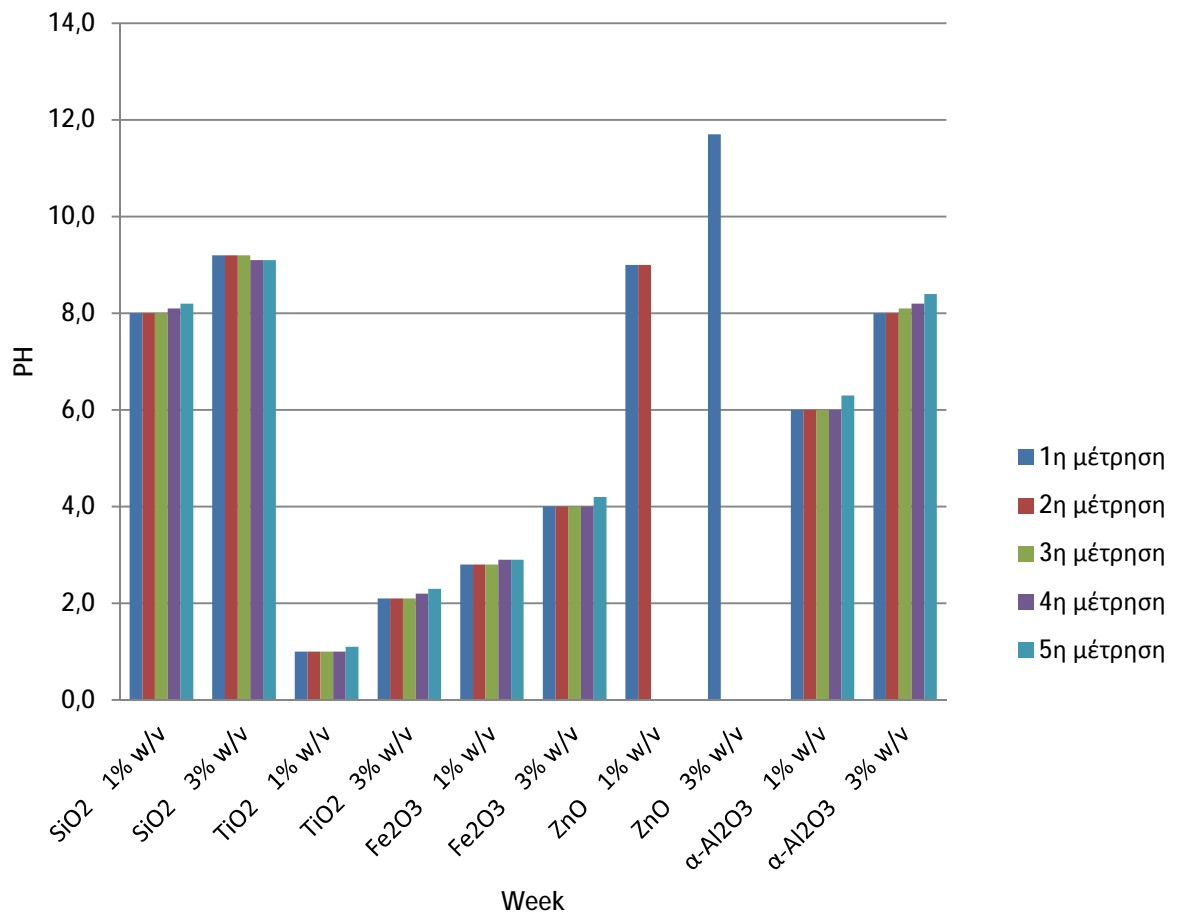
Οι μετρήσεις του pH έγιναν με φορητό pH-μετρο και τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.2 Τιμές PH για τις διασπορές των νανοσωματιδίων.

ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΟ	pH				
	1η μέτρηση	2η μέτρηση	3η μέτρηση	4η μέτρηση	5η μέτρηση
SiO ₂ 1% w/v	8	8	8	8,1	8,2
SiO ₂ 3% w/v	9,2	9,2	9,2	9,1	9,1
TiO ₂ 1% w/v	1	1	1	1	1,1
TiO ₂ 3% w/v	2,1	2,1	2,1	2,2	2,3
Fe ₂ O ₃ 1% w/v	2,8	2,8	2,8	2,9	2,9
Fe ₂ O ₃ 3% w/v	4	4	4	4	4,2
ZnO 1% w/v	9	9			
ZnO 3% w/v	11,7				
α-Al ₂ O ₃ 1% w/v	6	6	6	6	6,3
α-Al ₂ O ₃ 3% w/v	8	8	8,1	8,2	8,4

Βλέπουμε ότι κάποια νανορευστά μετά από την πρώτη ή τη δεύτερη μέτρηση καταρρέουν γι' αυτό και δεν υπάρχουν μετρήσεις στον πίνακα.

Μετρήσεις PH ανά εβδομάδα



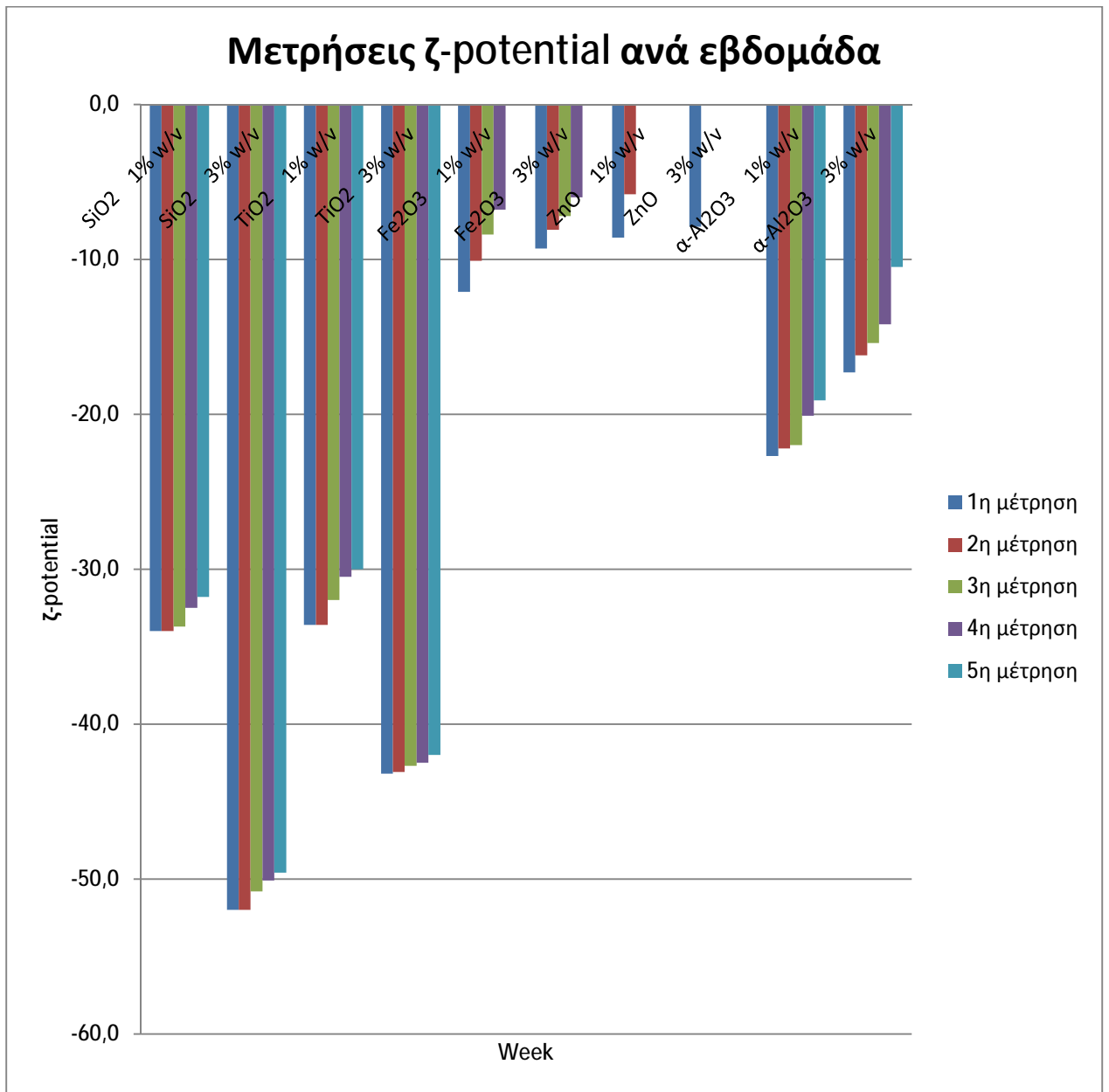
Διάγραμμα 5.1 μετρήσεις pH ανά εβδομάδα

Η τιμή του PH για το υγρό βάσης είναι 5,7. Η μελέτη της σταθερότητας έγινε με μετρήσεις στο z-sizes και οπτικές παρατηρήσεις σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Οι μετρήσεις για τη j-potential (mV) για όλα τα νανορευστά δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.3 Τιμές j-potential για τις διασπορές των νανοσωματιδίων.

NANOPEYCTO	j-potential				
	1η μέτρηση	2η μέτρηση	3η μέτρηση	4η μέτρηση	5η μέτρηση
SiO ₂ 1% w/v	-34	-34	-33,7	-32,5	-31,8
SiO ₂ 3% w/v	-52	-52	-50,8	-50,1	-49,6
TiO ₂ 1% w/v	-33,6	-33,6	-32	-30,5	-30
TiO ₂ 3% w/v	-43,2	-43,1	-42,7	-42,5	-42
Fe ₂ O ₃ 1% w/v	-12,1	-10,1	- 8,4	- 6,8	
Fe ₂ O ₃ 3% w/v	-9,3	- 8,1	- 7,2	- 6	
ZnO 1% w/v	-8,6	- 5,8			
ZnO 3% w/v	-7,9				
α-Al ₂ O ₃ 1% w/v	-22,7	-22,2	-22	-20,1	-19,1
α-Al ₂ O ₃ 3% w/v	-17,3	-16,2	-15,4	-14,2	-10,5

Βλέπουμε ότι κάποια νανορευστά καταρρέουν γρήγορα γι' αυτό και δεν υπάρχουν μετρήσεις στον πίνακα.



Διάγραμμα 5.2 μετρήσεις ζ-potential ανά εβδομάδα

Οι οπτικές παρατηρήσεις σε δοκιμαστικούς σωλήνες έδειξαν την παρουσία ιζήματος όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 5.4 Οπτικές παρατηρήσεις νανορευστών.

ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΟ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
SiO ₂ 1% w/v	δεν παρατηρήθηκε ίζημα
SiO ₂ 3% w/v	δεν παρατηρήθηκε ίζημα
TiO ₂ 1% w/v	δεν παρατηρήθηκε ίζημα
TiO ₂ 3% w/v	δεν παρατηρήθηκε ίζημα
Fe ₂ O ₃ 1% w/v	μετά από 6 μήνες παρατηρήθηκε ίζημα
Fe ₂ O ₃ 3% w/v	μετά από 6 μήνες παρατηρήθηκε ίζημα
ZnO 1% w/v	μετά από 1 μήνα παρατηρήθηκε ίζημα
ZnO 3% w/v	μετά από 3 εβδομάδες παρατηρήθηκε ίζημα
a-Al ₂ O ₃ 1% w/v	δεν παρατηρήθηκε ίζημα
a-Al ₂ O ₃ 3% w/v	δεν παρατηρήθηκε ίζημα

Οι ρεολογικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με γεωμετρία κουέτ έγιναν σε ροόμετρο. Αμέσως μετά την παρασκευή τους έδειξαν ότι στα νανορευστά το ιζώδες έχει την τιμή του ιζώδους του νερού, όπως και το υγρό βάσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρατηρούμε ότι για κάθε τύπο νανορευστού και για κάθε συγκέντρωση το PH στο οποίο επιτυγχάνεται η πλήρης αιώρηση των νανοσωματιδίων στο νανορευστό αλλάζει , ενώ το υγρό βάσης παραμένει το ίδιο.

Οι τιμές του PH στις οποίες είχαμε την μεγαλύτερη σταθερότητα μας δόθηκαν από το εργαστήριο που έγιναν τα πειράματα, δοκιμές καθώς και σε ρεολογικές μετρήσεις και μετρήσεις σε αναλυτές μέτρησης σωματιδίων . Οι αλλαγές στις τιμές του PH που παρατηρούμε είναι μικρές , στα όρια του πειραματικού σφάλματος και δεν μπορούν να αξιολογηθούν.

Η κατεργασία των νανορευστών με υπερήχους πριν από κάθε χρήση βοηθά να διαλυθούν οι συστάδες (blocc) που δημιουργούνται στο νανορευστό. Οι <<συστάδες>> δημιουργούνται στο νανορευστό λόγω έλξης μεταξύ των νανοσωματιδίων και αποτελούν <<χαλαρά>> συσσωματώματα τα οποία προοδευτικά καταλήγουν σε συνένωση των νανοσωματιδίων και διαχωρισμό των φάσεων. Οι δυνάμεις που οδηγούν στη δημιουργία συστάδων είναι ηλεκτροστατικής φύσης.

Η σχέση του μεγέθους των σωματιδίων με την σταθερότητα έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Παρατηρούμε ότι όσο μικρότερα είναι τα νανοσωματίδια τόσο μεγαλύτερη σταθερότητα επιτυγχάνεται στο αντίστοιχο νανορευστό. Πράγματι πιο σταθερά αποδεικνύονται τα νανορευστά του SiO₂ που έχουν την μικρότερη μέση διάμετρο, ενώ λιγότερο σταθερά τα νανορευστά του ZnO με την μεγαλύτερη μέση διάμετρο.

Οι μετρήσεις του ζ-δυναμικού συνδέονται άμεσα με την σταθερότητα των νανορευστών. Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η απόλυτη τιμή του ζ-δυναμικού τόσο μεγαλύτερη είναι η σταθερότητα. Με την πάροδο του χρόνου υφίσταται μια μικρή μείωση το ζ-potential (κατ' απόλυτη τιμή) όχι όμως αρκετή στα σταθερά νανορευστά για να προκληθεί η αποσταθεροποίησή τους. Τα συμπεράσματα αυτά είναι σύμφωνα με την βιβλιογραφία.

Η επίδραση της συγκέντρωσης είναι σημαντική και ως προς τις τιμές του PH και ως προς τις τιμές του ζ-potential.

Παρατηρούμε ότι τα νανορευστά μεγαλύτερης συγκέντρωσης είναι λιγότερο σταθερά και στην περίπτωση των Fe_2O_3 και ZnO <<καταρρέουν>> πιο γρήγορα. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από την δυνατότητα που έχουν τα νανοσωματίδια να πλησιάσουν μεταξύ τους πιο εύκολα και έτσι ευνοείται ο μηχανισμός της δημιουργίας <<συστάδων>> και συσσωματωμάτων.

Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη:

Πρέπει να πραγματοποιηθεί η λήψη εικόνων από SEM σε όλες τις περιπτώσεις για να αποσαφηνιστεί ο μηχανισμός αποσταθεροποίησης των νανοσωματιδίων και να ερευνηθούν τυχόν αλλαγές στο μέγεθος τους.

Η χρήση των νανορευστών σε συστήματα ψύξης-θέρμανσης πρέπει να μελετηθεί με την πραγματοποίηση πειραμάτων διερεύνησης εξαναγκασμένης συναγωγής σε διάφορα καθεστώτα ροής, για τα νανορευστά SiO_2 , Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα νανορευστά ZnO δεν είναι σταθερά ενώ τα νανορευστά TiO_2 είναι σταθερά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις PH (πολύ όξινα) και η χρήση τους δεν ενδείκνυται σε μεταλλικές συσκευές επειδή θα προκληθεί διάβρωση . Τέλος θα πρέπει να γίνουν μετρήσεις και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CF%84%CE%B5%CF%87%CE%BD%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%AF%CE%B1>

[2]

Feynman, Richard P. (1960) There's Plenty of Room at the Bottom. Engineering and Science.

[3]

N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.

[4]

P. Sivashanmugam, Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Tiruchirappalli, India "Application of Nanofluids in Heat Transfer" 2012.

[5]

Elena V. Timofeeva, Dileep Singh, Wenhua Yu, David M. France Argonne National Laboratory, 9700 S Cass Ave., Lemont, IL 60439 "Engineered Nanofluids for Heat Transfer and Novel Applications"

[6]

<https://www.omicsonline.org/open-access/nanotechnology-and-its-applications-in-medicine-2161-0444-1000247.php?aid=41535>

[7]

Bregoli L, Movia D, Gavigan-Imedio JD, Lysaght J, Reynolds J, Prina-Mello A, "Nanomedicine applied to translational oncology: A future perspective on cancer treatment." Nanomedicine. 2016 Jan;12(1):81-103. doi: 10.1016/j.nano.2015.08.006. Epub 2015 Sep 12.

- [8]
Lisa Bregoli PhD, Dania Movia PhD, James D. Gavigan-Imedio Msc, Joanel Lysaght PhD, John Reynolds MD PhD, Adriele Prina-Mello PhD, “Nanomedicine : Nanotechnology, Biology and Medicine “ Issue 1, Janyary 2016, p: 81-103
- [9]
Sanjeev Singh and Arti Singh ” Current status of nanomedicine and nanosurgery“ Anesth Essays Res. 2013 May-Aug; 7(2): 237–242.
- [10]
https://www.roboticsbusinessreview.com/health-medical/nano_medical_robotics_non_invasive_surgery_and_cell_repair/
- [11]
<https://anotherverse.wordpress.com/2016/07/24/nanotechnology-human-life-and-possibilities/>
- [12]
Mohsen Mohseni, Bahram Ramezanzadeh, Hossein Yari and Mohsen Moazzami Gudarzi, “The Role of Nanotechnology in Automotive Industries” 2012.
- [13]
<http://www.brighthubengineering.com/power-plants/87228-applications-of-nanotechnology-for-energy/>
- [14]
<https://www.slideshare.net/0936500017/nanotechnology-in-building-construction-materials-14967495>
- [15]
<https://www.nanowerk.com/nanotechnology-in-construction-industry.php>
- [16]
<https://www.nanowerk.com/nanotechnology-news/newsid=39960.php>
- [17]
<https://www.theguardian.com/science/small-world/2014/feb/14/nanotechnology-clothes-nanoparticles>
- [18]
<https://www.theguardian.com/what-is-nano/small-world/nanotechnology-in-your-toothpaste>
- [19]
<http://www.nagref.gr/journals/ethg/images/35/eth35p10-13.pdf>
- [20]
<https://www.britannica.com/science/nanoparticle>

[21]
optical metamaterials, invisibilitycup, nature photonics/vol1/ April2007/
www.nature.com/naturephotonics

[22]
Chen, Y.-H and C.-S. Yeh, Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles, "Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects", 2002. 197(1-3):133-139.

[23]
<http://winnerscience.com/2012/05/28/surface-area-to-volume-ratio-in-nanoparticles/>

[24]
<https://www.slideshare.net/hephz/paper-3-sem-2>

[25]
Haibo Zeng, Xi-Wen Du, Subhash C. Singh, Sergei A. Kulinich , Shikuan Yang, Jianping He , and Weiping Cai, "Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review, Advanced Functional Material. 2012".

[26]
D.J. Bray, S.G. Gimout, F.J. Guild, A.S. Taylor, "Composites Part A: Applied Science and Manufacturing" Volume 54, November 2013, p: 37-45.

[27]
http://nanocomposix.eu/collections/gold?qclid=CjwKCAiA0IXQBRA2EiwAMO_Dil_OAve75a3kg7WdNigiJPhB1qnLM8YJmlqWNjcO6QSmYScR0kuShZR0Cr08QAvD_BwE

[28]
<http://rsos.royalsocietypublishing.org/content/4/7/170481>

[29]
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c3ra44507k>

[30]
<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>

[31]
<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3271>

[32]
<http://www.us-nano.com/inc/sdetail/623>

[33]

<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3310>

[34]

<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3398>

[35]

http://www.cytodiagnosics.com/store/pc/catalog/100nm_gold_nanoparticles_SEM.jpg

[36]

<https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/819403.fig.003c.jpg>

[37]

http://img1.chemnet.com/bin/img/?x=162&y=162&t=product_cn&m=1&s=021/1248021_1.jpg

[38]

http://s.b5z.net/i/u/10091461/i/ec/US3001_i2.jpg

[39]

https://cdn.shopify.com/s/files/1/0257/8237/files/JAG0056A_11-cropped-250nm-web.jpg?3526523425613775853

[40]

https://www.researchgate.net/profile/Hyung_Choi6/publication/221726504/figure/fig2/AS:213121240178691@1427823471917/FE-SEM-images-of-TiO2-nanoparticles-and-TNT-films-a-TiO2-nanoparticles-made-by-the.png

[41]

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6d/Mesoporous_Silica_Nanoparticle.jpg

[42]

https://cdn.shopify.com/s/files/1/0257/8237/products/gold-sphere-10nm-3_a3f8b993-c544-4e35-97c9-6080ac370bc3_large.jpeg?v=1380822281

[43]

https://cdn.shopify.com/s/files/1/0435/2537/products/JMW1149-6kx-1_c6c79953-6cd6-4958-9d0f-78ccd62f0929_large.png?v=1500450250

[44]

<https://inhabitat.com/wp-content/blogs.dir/1/files/2013/10/carbon-nanotube.jpg>

[45]

<https://jlk162.files.wordpress.com/2013/01/carbonnano.jpg?w=640>

[46]

<http://www.allesoverzonnepanelen.nl/wp-content/uploads/2011/01/silicon-nanowires-3d-PV.jpg>

[47]

https://openi.nlm.nih.gov/imgs/512/278/3292087/PMC3292087_sensors-09-07866f7.png

[48]

https://www.asianscientist.com/wp-content/uploads/bfi_thumb/Scientists-Print-Silver-Nanowire-Network-Directly-As-Top-Electrode-For-Semi-transparent-Organic-Photovoltaic-Devices-2z19g7o5cfxqokk9nvf7r4.jpg

[49]

https://www.malvern.com/en/products/technology/dynamic-light-scattering/?gclid=EAlaIQobChMInZ2Sre2s1wIVNyjTCh14ywhGEAAYASAAEgL7ovD_BwE

[50]

<http://www.parkafm.com/index.php/medias/nano-academy/how-afm-works>

[51]

https://simple.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope#/media/File:AFMs_etup.jpg

[52]

<https://www.phl.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>

[53]

<https://www.philips.com/dynamic-media/products/versaprobe/figure-1.png?v=lightbox&k=PsEZILjBHeyonc72hnrK6g>

[54]

Vasco Filipe, Andrea Hawe and Wim Jiskoot (2010). "Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates". *Pharmaceutical Research*. 27 (5): 796–810

[55]

<https://www.malvern.com/en/products/technology/nanoparticle-tracking-analysis>

[56]

https://en.wikipedia.org/wiki/Michelson_interferometer

[57]

https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy

[58]

https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microscope#Scanning_electron_microscope_.28SEM.29

[59]

Stokes, Debbie J. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Chichester: John Wiley & Sons

[60]

<http://www.mee-inc.com/hamm/scanning-electron-microscopy-sem/>

[61]

<http://www.physics.ntua.gr/~cchrist/SIMEIOSEIS/TECH.PEIR.FYS.2004.PDF/TECH.PEIR.FYS.2004.KEF.07.pdf>

<https://www.news-medical.net/life-sciences/Properties-of-Nanoparticles.aspx>

[62]

IbrahimKhan, KhalidSaeed, IdreesKhan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities" 18 May 2017

[63]

<https://en.wikipedia.org/wiki/Nanofluid>

[64]

Wei Yu, Huaqing Xie, “A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms and Applications.” , Volume 2012 (2012), Article ID 435873, Journal of Nanomaterials.

[65]

S.K. Das, S.U.S.C., H.E. Patel, Heat Transfer in Nanofluids – a review. Heat Transfer Eng., 2006. 27: p. 3-19
<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01457630600904593>

[66]

Cengel, Y., Μετάδοση Θερμότητας. Εκδόσεις Τζιόλα, 2012.

[67]

https://www.researchgate.net/publication/42387314_Applications_of_Nanofluids_Current_and_Future

[68]

R.Saidur K.Y.Leong H.A.Mohammad “A review on applications and challenges of nanofluids” April 2011, Pages 1646-1668

[69]

<https://www.malvern.com/en/products/measurement-type/rheology-viscosity>

[70]

Purna Chandra Mishra, Sayantan Mukherjee, Santosh Kumar Naya, Arabind Panda “A brief review on viscosity of nanofluids “December 2014, Volume 4, pp 109–120

[71]

Josua P. Meyer, Saheed A. Adio, Mohsen Sharifpur and Paul N. Nwosu “The viscosity of nanofluids: a review of the theoretical, empirical and numerical models” Nanofluids Research Laboratory, Thermofluids Research Group, Department of Mechanical and Aeronautical Engineering, University of Pretoria, Pretoria 0002, South Africa.

[72]

Einstein, A.: Eineneuebestimmung der moleküldimensionen. *Annals. Phys.* 324(2), 289–306 (1906)

[73]

Krieger, I.M., Thomas, J.D.: A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions Soc. Rheol.* 3(1), 137–152 (1957)

[74]

Batchelor, G.K.: The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.* 83(01), 97–117 (1977)

[75]

Mahbubul, I.M., Saidur, R., Amalina, M.A.: Latest developments on the viscosity of nanofluids. *Int. J. Heat Mass Transf.* 55(4), 874–885 (2012)

[76]

Sayantan Mukherjee, Somjit Paria “Preparation and Stability of Nanofluids-A Review” School of Mechanical Engineering, KIIT University, Bhubaneswar-751024, Odisha, India

[77]

<https://www.malvern.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/defaultb>

[78]

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK92014/figure/assayequip.F15/>

[79]

K. Wagers, T. Chui , S. Adem “Effect of pH on the Stability of Gold Nanoparticles and Their Application for Melamine Detection in Infant Formula” (Department of Chemistry, Washburn University, Topeka, KS, USA Aug. 2014), PP 15-20

[80]

L. Jiang, L.G., J. Sun, *J. Colloid Interface Sci.* 260, Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes: p. 89-94.

[81]

B.R. Munson, D.F.Y., T.H. Okiishi, Fundamentals of Fluid Mechanics. John Wiley & Sons Inc., 1998.

[82]

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322008000400001

[83]

<https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-6-182>

[84]

J.C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, Second ed. Clarendon Press, Oxford, UK, 1881.

[85]

Liu Yang, Xinyi Xu “A renovated Hamilton–Crosser model for the effective thermal conductivity of CNTs nanofluids” International Communications in Heat and Mass Transfer 81 (2017) 42–50

[86]

Karol Pietrak, Tomasz S. Wisniewski “A review of models for effective thermal conductivity of composite materials” Institute of Heat Engineering, Warsaw University of Technology, 21/25 Nowowiejska Street, 00-665 Warsaw, Poland Journal of Power Technologies 95 (1) (2015) 14–24

[87]

W.Yu, S.U.S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Hamilton-Crosser model, J. Nanopart. Res.6 (2004) 355-361

[88]

Q.-Z Xue, Model for effective thermal conductivity of nanofluids, Phys.Lett., A 307 (2003) 313-317.

[89]

Q. Xue, W.-M. Xu, A model of thermal conductivity of nanofluids with interfacial shells, Mater. Chem. Phys. 90 (2005) 298-301.

[90]

H. Xie, M. Fujii, X. Zhang, Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture, Int. J. Heat Mass Transfer 48(2005) 2926-2932

[91]

Y. Xuan, Q. Li, W. Hu, Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids, *AIChE J.* 49(2003) 1038-1043

[92]

D. H. Kumar, H. E. Patel, V. R. R. Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, and S. K. Das, "Model for heat conduction in nanofluids," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 14, 2004.

[93]

S. P. Jang and S. U. S. Choi, "Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 21, pp. 4316–4318, 2004.

[94]

P. Bhattacharya, S.K. Saha, A.Yadav, P.E Phelan, R.S. Prasher, Brownian dynamics simulation to determine the effective conductivity of nanofluids, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6492-6494

[95]

J. Koo and C. Kleinstreuer, "Impact analysis of nanoparticles motion mechanisms on the thermal conductivity of nanofluids," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 32, no.9, pp. 1111–1118, 2005.

[96]

Q. Xue. Model for the effective thermal conductivity of carbon nanotube composites, *Nanotechnology* 17 (2006) 1655 - 1660.

[97]

G. Paul, M. Chopkar, I. Manna, P.K. Das "Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1913–1924

[98]

<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/226/1/012146/pdf>

[99]

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3211470/>

[100]

E. P. Sakonidou, H. R. van den Berg, C. A. ten Seldam, and J. V. Sengers "An Improved Guarded Parallel-Plate Method for Measuring the Thermal Conductivity of Fluids in the Critical Region" September 1999, Volume 20, pp 1339–1366

[101]

Samuel Dubois, Frédéric Lebeau “Design, Construction and Validation of a Guarded Hot Plate Apparatus for Thermal Conductivity Measurement of High Thickness Crop-Based Specimens” Dept. STE, Gembloux Agro-Bio Tech, University of Liege, Belgium 2013

[102]

P. Bhattacharya, S. Nara, P. Vijayan, T. Tang, W. Lai , P.E. Phelan, R.S. Prasher , D.W. Song, J. Wang “Characterization of the temperature oscillation technique to measure the thermal conductivity of fluids” International Journal of Heat and Mass Transfer 49 (2006) 2950-2956.

[103]

Hans M. Rodert “ A Transient Hot Wire Thermal Conductivity Apparatus for Fluids” Journal of Research of the National Bureau of Standards Vol. 86, No.5, September-October 1981

[104]

Xuan Y, L.Q., Heat transfer enhancement of nanofluids. Int J Heat Mass Transfer, 2000. 21: p. 58-64.

[105]

Oh DW, J.A., Eaton JK, Goodson KE, Lee JS., Thermal conductivity measurement and sedimentation detection of aluminum oxide nanofluids by using the 3v method. Int J Heat Fluid Flow, 2008. 29: p. 1456-1461.

[106]

Dong-Wook Oh , Ankur Jain, John K. Eaton, Kenneth E. Goodson , Joon Sik Lee a “Thermal conductivity measurement and sedimentation detection of aluminum oxide nanofluids by using the 3x method” International Journal of Heat and Fluid Flow 29 (2008) 1456–1461