

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
теплофизики Уральского отделения Российской
академии наук, кандидат физ.-мат. наук



А.В. Виноградов

19 ноября 2019

ОТЗЫВ

ведущей организации
на диссертационную работу Морозовой Марины Анатольевны
"Теплопроводность и вязкость наножидкостей", представленной на соискание учёной
степени кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника

На отзыв представлены:

- диссертация, выполненная в ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО
РАН, г. Новосибирск, объемом 103 страницы, включающая 43 рисунка и библиографический
список из 91 наименования;

- автореферат на 26 страницах, в котором изложены основные положения диссертации и
представлен список публикаций автора по теме работы.

Суть работы заключается в получении нового знания об явлениях переноса в
наножидкостях – коллоидных растворах твердых наноразмерных частиц в базовой жидкости.
Ее содержание включает в себя постановку измерений вязкости и коэффициента
теплопроводности наножидкостей на основе трех базовых сред – воды, этиленгликоля и
изопропанола; теоретическая часть работы направлена на выяснение влияния межфазного
теплового сопротивления (сопротивления Капицы) на тепловые процессы в наножидкостях.

Актуальность работы

Теплофизика свойств флюидов идет по пути усложнения объектов изучения и
расширения области изменения переменных, включая не вполне устойчивые соединения с
перспективой практического применения. В этой связи, логичным выглядит вовлечение
наножидкостей в зону интересов. Они рассматриваются как технологические среды нового
поколения, способные обеспечить интенсификацию теплообмена. Повышение
интенсивности теплообмена является актуальной темой. Одним из возможных шагов в этом
направлении служит повышение теплопроводности теплоносителя, в данном случае, за счет
введения нерастворимых добавок. В данном контексте, актуальность и практическая
значимость работы следует уже из ее названия и содержания поставленных в ней задач.

В итоге 20-летних исследований, проводившихся, фактически, во всех уголках мира, получен большой и неоднозначный по сути массив данных по вязкости и теплопроводности наножидкостей различной природы. В результате сопоставления данных различных авторов, в обзоре (ссылка [25] в диссертации) сделан вывод, что «... многие проблемы остаются малоизученными, а полученные результаты носят зачастую противоречивый характер. Это обусловлено, прежде всего, сложностью процессов в нанофлюидах, начиная с их приготовления, протекания деструктивных процессов, с особенностью экспериментальной техники и достоверностью получаемых результатов». Добавим к этому списку важность выбора методики постановки опытов и трудность учета эффектов, связанных с взаимодействием наночастиц с поверхностью датчика и введением поверхностно-активных компонентов, на процессы переноса.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность, формулируется цель и основные задачи диссертационного исследования, его научная новизна, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, а также приведена теоретическая и практическая значимость полученных результатов, и дано обоснование их достоверности.

В **первой главе** проведён обзор современного состояния исследований по теме диссертации. В разделе 1.1 приведены общие характеристики наножидкостей, детально рассмотрена устойчивость наножидкостей. В разделе 1.2 описаны теоретические подходы для описания теплопроводности наножидкостей. Особое внимание уделено тепловому контактному сопротивлению Капицы. В разделе 1.3 проведён обзор экспериментальных данных, описывающих теплопроводность наножидкостей, отмечены характерные черты постановки опытов. Раздел 1.4 посвящен описанию теоретических подходов к описанию вязкости суспензий, а в разделе 1.5 приведен обзор экспериментальных результатов по вязкости наножидкостей. В заключении 1.6 сделаны выводы и поставлены задачи диссертационной работы.

Исходя из содержания раздела 1.2, считаем уместным обсуждение в данной главе цикла работ группы под руководством Амина Тэжи (A.S. Teja). Ими обнаружено систематическое снижение теплопроводности λ суспензии при уменьшении характерного размера наночастиц d от 245 нм до 10 нм. Авторы увязывают подобный ход зависимости $\lambda(d)$ со снижением теплопроводности наноразмерных частиц с уменьшением характерного размера частицы, сопровождаемого увеличением соотношения длины свободного пробега фонона к ее размеру.

Вторая глава посвящена описанию исходных материалов и методов исследования теплопроводности и вязкости наножидкостей. Представлены характеристики наночастиц и описан способ синтеза наножидкостей. Описаны две методики исследования вязкости наножидкостей. Даны краткие сведения о методике измерения теплопроводности и аппаратуре, применявшейся в опытах, а также приведены результаты калибровочных измерений.

Третья глава включает результаты экспериментального исследования вязкости наножидкостей и исследование реологических свойств наножидкости на основе оксида алюминия. В разделе 3.1 приведены результаты исследования вязкости наножидкости на

основе оксида алюминия и смеси этиленгликоля и воды. Измерения были проведены ротационным и капиллярным методами. Приведены сравнения полученных результатов с исследованием других авторов и предсказанием теории. Обсуждены исследования, которые могут объяснить отличие экспериментальных и теоретических значений. В разделе 3.2 описаны зарегистрированные при измерении вязкости реологические зависимости для той же наножидкости. Отмечено, что с ростом объёмной концентрации наночастиц растёт отклонение от ньютоновского поведения. В разделе 3.3 приведены результаты исследования вязкости наножидкости на основе наночастиц оксида алюминия и воды, также проведённые двумя методами. Результаты достаточно хорошо согласуются между собой, однако не согласуются с теоретическим предсказанием Бэтчелора. Показано хорошее согласие с результатами исследования других авторов. В заключении сделан вывод об ограниченных возможностях использования исследованных наножидкостей в качестве эффективных теплоносителей. Вывод основан на факте существенного возрастания вязкости с ростом концентрации.

В **четвертой главе** теоретически исследовано влияние теплового контактного сопротивления Капицы на тепловые свойства наножидкостей. Для рассмотрения теплопроводности наножидкостей использован подход Максвелла с учетом контактного теплового сопротивления на границе раздела. В данной главе решён ряд тепловых задач: повторен вывод Максвелла о теплопроводности суспензий при использовании равенства температур на границе частица–жидкость; решена задача о теплопроводности наножидкостей с учетом температурного скачка Капицы на границе раздела, температурный скачок пропорционален потоку тепла через границу; решены задачи о теплопроводности суспензий на основе core-shell частиц и полых частиц. Рассмотрена задача о теплообмене сферической частицы с окружающей жидкостью с учетом теплового сопротивления Капицы при двух различных граничных условиях. В первом случае температура частицы и температура жидкости на бесконечности постоянны, во втором случае в частице происходит постоянное выделение энергии, а температура жидкости на бесконечности постоянна. В результате проведённого теоретического анализа получен безразмерный критерий подобия для описания тепловых процессов в наножидкостях, характеризующий влияние температурного скачка Капицы.

В **пятой главе** приведены результаты экспериментального исследования теплопроводности наножидкостей. Исследованы наножидкости на основе двух видов наночастиц оксида алюминия, а также на основе одностенных углеродных нанотрубок. В качестве базовых жидкостей использовались вода, этиленгликоль, смесь этиленгликоля и воды, изопропанол. В разделе 5.1 представлены результаты исследования теплопроводности наножидкости на основе несферических наночастиц оксида алюминия и смеси 90% этиленгликоля и 10% воды. Приведено сравнение полученных результатов с теорией Максвелла с учётом поправки на фактор формы наночастиц, где опытные данные лежат преимущественно ниже теоретической зависимости. Рассмотрены возможные причины того, что экспериментальные значения не согласуются с теорией. Проведена оценка величины контактного сопротивления Капицы для исследуемой наножидкости. В разделе 5.2 представлены результаты исследования теплопроводности наножидкостей на основе полых наночастиц оксида алюминия. В качестве базовых жидкостей были использованы вода, этиленгликоль и изопропанол. Приведено сравнение полученных результатов с теорией

Максвелла. Опытные данные оказались ниже теоретической зависимости. Приведены возможные причины данного отличия от теории, а также приведён анализ влияния полости на полученные результаты. Проведена оценка величины контактного сопротивления Капицы для всех исследуемых наножидкостей. Кроме того, проведено сопоставление данных настоящей работы с известными теоретическими и экспериментальными результатами, в которых также наблюдалось снижение теплопроводности относительно теоретического предсказания Максвелла. В разделе 5.3 представлены результаты экспериментальных измерений теплопроводности наножидкости на основе одностенных углеродных нанотрубок и воды. В этих опытах наблюдался рост теплопроводности по характеру, близкому к линейной зависимости от концентрации.

В духе обсуждения данной главы, необходимо отметить, что любое усложнение системы, например, увеличение числа компонентов, требует повышения резерва возможностей аппаратуры и методики, разработанных для чистых жидкостей или абсолютно устойчивого состояния вещества. Этот эмпирический факт в полной мере относится и к переходу от измерений в базовой жидкости к измерениям в суспензиях. В этой связи и с учетом наблюдавшегося в опытах «заметного разброса значений», считаем уместным следовать рекомендациям, специально разработанным для сопоставления тепловой проводимости обсуждаемых объектов, см. «Методика экспериментального сопоставления теплового сопротивления наножидкостей в широкой области изменения температуры», Методика ГСССД: № МЭ 195-2012. Наглядность демонстрации результатов была бы существенно усилена при представлении первичных данных опыта, что является «хорошим тоном» в среде экспериментаторов.

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе. Их суть соответствует проведённым экспериментальным и теоретическим исследованиям и «перекликается» с результатами независимого исследования профессора В.П. Железного, опубликованными в его с соавторами монографии «Перспективы применения нанотехнологий в холодильной технике», Одесса: Феникс, 2019.

Научная новизна работы заключается в комплексном исследовании теплофизических свойств наножидкостей и отражена в следующих результатах:

- Предложен механизм для описания теплопроводности наножидкостей, связанный с уменьшением потоков тепла на границе частица – жидкость вследствие температурного скачка Капицы.

- Результаты совместного исследования вязкости и теплопроводности показали, что использование исследованных в настоящей работе наножидкостей в качестве эффективного теплоносителя не является перспективным. Причина состоит в компенсации возрастания теплопроводности существенным возрастанием вязкости при увеличении объемного содержания наночастиц.

- Впервые решена задача о теплопроводности суспензий на основе сферических частиц в оболочке. Задача решена аналитически на основе подхода Максвелла. Показано, что при стремлении толщины оболочки к нулю выражение для теплопроводности суспензии совпадает с выражением для теплопроводности суспензий, полученном с учетом температурного скачка Капицы на границе частица–жидкость. Дополнительный теоретический анализ, связанный с теплообменом между сферической частицей и

жидкостью с учетом теплового сопротивления Капицы, показал, что определяющим параметром процессов теплообмена в наножидкостях является безразмерный параметр, включающий в себя размер частицы, теплопроводность базовой жидкости и величину контактного сопротивления между жидкостью и материалом частицы.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы при адаптации синтезированных в лабораторных условиях наножидкостей к технологическим условиям производства коммерческих продуктов. Описанный в работе комплексный подход может быть использован при исследовании теплофизических свойств наножидкостей другой природы.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных апробированных методов измерений, проведением калибровочных измерений, анализом погрешностей и усреднением экспериментальных результатов по серии последовательных измерений.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты, представленные в диссертации, могут быть использованы в российских научных и образовательных организациях: ИТ и ИТПМ СО РАН, ИТФ и ИЭФ УрО РАН, СО РАН, СФУ, ТГУ, МГУ, МГТУ, МЭИ и др.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследований и научной новизне соответствует паспорту специальности 01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Содержание автореферата соответствует основным идеям и результатам диссертации. Результаты достаточно полно опубликованы в научных журналах, входящих в перечень ВАК, в том числе, в традиционных теплофизических изданиях.

Замечания по диссертационной работе:

1. Название диссертации и первый пункт «Основных положений ...» представлены неоправданно широкими формулировками.
2. Полученные результаты не проясняют ситуацию с ключевой, в плане конкурентоспособности теплоносителя, фактором – температурной зависимостью теплофизических свойств наножидкостей. Они не дают оснований ни для объяснения имеющихся различий в известных данных по температурной зависимости теплофизических свойств наножидкостей, ни для их экстраполяции по температуре.
3. В заключении отсутствует общий вывод по работе. Приведен формальный перечень основных результатов, совпадающий (за исключением деталей) с содержанием раздела «Научная новизна».
4. В тексте диссертации присутствует ряд неточностей. Например, ссылку 25 уместнее было бы привести в оригинальном виде; в подписи под рисунком 1.3 неверно указана ссылка

[47]; на стр. 26 не отмечено уравнение (6), на которое указана ссылка в тексте; на стр. 69 неверно указана размерность коэффициента теплопроводности.

По содержанию, качеству проведённых исследований, совокупности полученных результатов, их научной новизне и практической значимости представленная работа "Теплопроводность и вязкость наножидкостей" соответствует всем требованиям п. 9 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённым Правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., а её автор, Морозова Марина Анатольевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв составил:

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории быстропротекающих процессов
и физики кипения ИТФ УрО РАН,
профессор



Скрипов Павел Владимирович

620016, Россия, г. Екатеринбург,
ул. Амундсена, 107а, ФГБУН
Институт теплофизики УрО РАН
тел. (343) 2678800,
e-mail: pavel-skripov@bk.ru

**Статьи сотрудников ИТФ УрО РАН в рецензируемых журналах (2014-2018)
по теме диссертационной работы Морозовой М.А.**

1. Гасанов Б.М., Буланов Н.В. Влияние концентрации и размера капелек дисперсной фазы эмульсии на характер теплообмена при кипении эмульсии // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 1. С. 93-99.
2. С.Б. Рютин, А.Д. Ямпольский, П.В. Скрипов. Теплоперенос в сверхкритической воде при импульсном изобарном нагреве // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 3. С. 481–484.
3. S.B. Rutin, P.V. Skripov, Heat transfer under high-power heating of liquids. 2. Transition from compressed to supercritical water // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. V. 79. P. 526–531.
4. S.B. Rutin, D.V. Volosnikov, P.V. Skripov. Heat transfer under high-power heating of liquids. 3. Threshold decrease of heat conduction in supercritical region // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 91. P. 1–6.
5. A.A. Starostin, S.E. Puchinskis, V.P. Efremov, and P.V. Skripov. Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 2. Short-term thermal stability of polymethyl metacrylate // Thermochim. Acta. 2015. V. 609. P. 31–35.
6. Chernysheva M.A., Maydanik Y.F. Peculiarities of heat transfer in a flat disk-shaped evaporator of a loop heat pipe // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. – V. 92. P. 1026 – 1033.
7. S.B. Rutin, P.V. Skripov. Comments on “The Apparent Thermal Conductivity of Liquids Containing Solid Particles of Nanometer Dimensions: A Critique” (Int. J. Thermophys. 36, 1367 (2015)) // Int. J. Thermophys. 2016. V. 37 (10). Paper. 102.
8. K.V. Luk’yanov, A.A. Starostin, P.V. Skripov. Heat transfer under high-power heating of liquids. 4. The effect of water admixtures on the heat transfer in superheated hydrocarbons // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 106. P. 657–665.
9. Богатищева Н.С., Файзуллин М.З., Никитин Е.Д. Теплостойкость и температуропроводность этиловых эфиров n-алкановых кислот – компонентов биодизельного топлива // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, №9. С. 1484-1490.
10. Bogatishcheva N.S., Faizullin M.Z., Popov A.P., Nikitin E.D. Critical properties, heat capacities, and thermal diffusivities of four saturated triglycerides // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 113. P. 308-314.
11. S.B. Rutin, D.A. Galkin, P.V. Skripov. Returning to classic conditions of THW-technique: A device for the constant heating power mode // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 115. P. 769–773.
12. S.B. Rutin, D.A. Galkin, P.V. Skripov. Comments on “Low cost and new design of transient hot-wire technique for the thermal conductivity measurement of fluids” (Appl. Therm. Eng. 105 (2016) 142) // Applied Thermal Engineering. 2018. V. 129. P. 145–147.
13. P.V. Skripov, S.B. Rutin. Heat transfer in supercritical fluids: the case of high-power heat release // Interf. Phenom. Heat Transfer. 2017. V. 5(3):187–200.
14. S.B. Rutin, D.A. Galkin, P.V. Skripov. Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 3. Attainable superheat of solutions with different types of critical curve // Thermochim. Acta. - 2017. - V. 651. P. 47–52. A.A.
15. Э.Р. Ахтямов, В.И. Горбатов, В.Ф. Додеев, А.А. Курочкин, И.Г. Коршунов, А.Ю. Жияков. Теплофизические свойства сигма-фазы в системе Ni – V при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56, № 5. С. 687-693.

