Universidad de Cádiz

TESIS DOCTORAL

NANOFLUIDOS BASADOS EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS CON PROPIEDADES TÉRMICAS OPTIMIZADAS PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA TERMOSOLAR

Presentada por:

Roberto Gómez Villarejo

Dirigida por:

Dr. D. Francisco Javier Navas Pineda

Dra. Dª. Elisa Isabel Martín Fernández

Cádiz, 2018

Facultad de Ciencias
Departamento de Química Física
Universidad de Cádiz

TESIS DOCTORAL

NANOFLUIDOS BASADOS EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS CON PROPIEDADES TÉRMICAS OPTIMIZADAS PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA TERMOSOLAR

Memoria de la Tesis Doctoral, realizada por el Licenciado en Química D. Roberto Gómez Villarejo, codirigida por los Doctores D. Francisco Javier Navas Pineda y Dª. Elisa Isabel Martín Fernández, y realizada en el departamento de Química Física, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz, entre los años académicos 2015-2018, cumple con todos los requisitos establecidos por la legislación vigente y asume su derecho a la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Cádiz.

D. Roberto Gómez Villarejo

Dr. D. Francisco Javier Navas Pineda **Dra. Dª. Elisa Isabel Martín Fernández**

Cádiz, diciembre de 2018

Agradecimientos

Agosto de 2015. Me acercaba al centro de Jerez para tomarme un aperitivo inocente con algunos amigos. Tras un año prácticamente en blanco, y preparándome para afrontar la búsqueda de trabajo en Barcelona, recibo una llamada. Y he aquí donde empiezan los agradecimientos…

En primer lugar, estaré eternamente agradecido a D. Francisco Javier Navas, autor de esa llamada, cuya oferta era realizar una Tesis Doctoral. No entraba en mis planes, pero no la pude rechazar. No he podido tener mejor director de Tesis. Haciendo más veces de "poli bueno" que de "poli malo", siempre me he sentido guiado y arropado. *Veeenga* y *paaaper* son palabras que siempre irán conmigo. Un millón de gracias se quedan cortas.

La segunda sorpresa fue saber que mi primer codirector de Tesis Doctoral sería D. Antonio Sánchez Coronilla. Nunca fue mi profesor, pero tenemos un sinfín de anécdotas ferroviarias. Desde estas líneas quiero agradecerte que apostaras por mí en un campo, la Química Teórica, totalmente desconocido para mí. Gracias por apoyarme en todos los sentidos: congresos, estancia, presentaciones,... y por estar siempre con una buena sonrisa. De nuevo, un millón de gracias se quedan cortas.

Mi tercera y grata sorpresa fue conocer a la que actualmente es mi codirectora de Tesis Doctoral, Dª. Elisa Martín. Eli, gracias por tu paciencia, por ayudarme y enfadarte en los momentos claves. A veces uno necesita un toque de atención. Gracias enormemente por mostrarme con mucho cariño, junto a Antonio, una nueva visión de la Química. Os debo mucho a ambos en este aspecto. Otra vez, un millón de gracias se quedan cortas.

Gracias de corazón a D. Rodrigo Alcántara, D. David Zorrilla, Dª. Concha Fernández y Dª. Pilar Martínez. Quién me diría que compartiría y aprendería en las prácticas de laboratorio con ustedes. Aunque no lo parezca, enfrentarme en un laboratorio a unos alumnos universitarios no me fue fácil, pero siempre me sentí protegido por ustedes. Gracias a Desi que, aunque por motivos maternales no haya estado en el final del camino, siempre me dejaste tu rincón para pensar. También me acuerdo de D. Jesús Ayuso, D. Joaquín Martín, D. Jesús Sánchez, Dª. Ana Mena y demás compañeros del departamento, quizás no tengan una mención en la elaboración de esta Tesis Doctoral, pero un "buenos días" y una sonrisa hacen más llevaderos los día a día.

Y aquí seré breve: gracias Tere (Tereee, ¿qué?, naaa), gracias Iván (*aiván*, tu eres mi amigo fiel, *aiván*…), gracias JJ (el i30 NO es coche de mujer), gracias Paloma (¡que desastre!), gracias Fany (nanofluido de cobre/oro/no pongas nada), gracias Miriam (no hay emoticono pulcro y decente, ya sabes), gracias Fran (tose fuerte siempre, amigo), gracias Sara (mi primera presentación en inglés), gracias Mawi (por ese Ford Focus que nunca me compré), y gracias a todos los estudiantes que hicieron su TFG y de una forma u otra compartimos juntos unas cuantas anécdotas. Somos un buen grupo.

Y antes de comenzar con familiares, gracias de corazón a D. Patrice Estellé. Rennes, los idiomas, vivir solo, ...todo ello me generaba inseguridad. La inseguridad se fue al conocerte. Siempre me tendiste la mano, me invitaste a conocer lugares, la gastronomía francesa, disfrutar de la estancia,…sería un placer volver a coincidir contigo.

Mis recuerdos a los que están arriba. Mis cuatro abuelos y mi tío Paco. Desearía saber que estáis orgullosos de verme llegar hasta aquí. Os querré siempre.

A mis padres, Vicente y Pilar. Quién os iba a decir que vuestros dos hijos serían doctores. Sin ustedes no habríamos conseguido nada. No puedo agradeceros lo que soy ahora. No hay palabras. Espero que vuestros (muchos) esfuerzos estén siendo recompensados. Decir que sois los mejores padres que existen es un tópico, decir que sois lo mejor que tengo es una verdad. Merecéis más que un gracias. Os quiero más de lo que os lo demuestro. Quizás debería deciros más veces que os quiero. Os quiero.

A mi hermano, David. Aunque seas mi hermano “menor” eres un referente para mí y aunque te abriera el camino siempre sabía que me adelantarías. Créeme que estoy orgulloso de que mi hermano sea lo que es hoy en día. Espero que tú también lo estés de mí. También tienes tu parte de culpa en esta Tesis Doctoral. Te quiero.

Y gracias de corazón a todos mis familiares. Mis tíos y primos de Madrid: siempre habéis sido mi Familia de Madrid y así os seguiré llamando. A mi madrina Toñi y mis primos Alejandro y Alicia, de Zaragoza: siempre seréis especiales. A mi tío Gonzalo, por ser tan cercano y tener su favoritismo en ausencia de mi hermano; mi tía Gloria y mi prima Patri, no me olvido; mis tíos Salvador y Anabel, mis primos Alejandro e Iván, tampoco os olvido. Os quiero a todos. Sois mi familia, y como dice la película: *la familia es lo más importante*.

ÍNDICE

"Nanofluidos basados en nanopartículas metálicas con propiedades térmicas optimizadas para su aplicación en la industria termosolar"

1. Resumen/*Abstract* 3

2. Introducción y justificación 13

2.1. Situación energética actual 13

2.2. Energía solar de concentración 15

2.3. Justificación de la temática de la Tesis Doctoral 19

2.4. Bibliografía 23

3. Hipótesis y objetivos 29

4. Análisis crítico de los antecedentes 37

4.1. Antecedentes 37

4.2. Bibliografía 53

5. Metodología 59

5.1. Definición del fluido base 59

5.2. Diseño y preparación de los nanofluidos 61

5.2.1. Preparación de nanofluidos de plata 63

5.2.2. Preparación de nanofluidos de oro 64

5.2.3. Preparación de nanofluidos de platino 65

5.3. Caracterización experimental 66

5.3.1. Estabilidad 67

5.3.2. Eficiencia 70

5.4. Modelización teórica 75

5.4.1. Mecánica Molecular 75

5.4.1.1. Definición del campo de fuerza 75

5.4.1.2. Campo de fuerza TraPPE 76

5.4.2. Dinámica Molecular clásica 77

5.4.2.1. Ecuación de movimiento de Newton 79

5.4.2.2. Algoritmo de integración de Verlet 80

5.4.2.3. Selección del tiempo de paso de integración 82

5.4.2.4. Selección del colectivo 83
5.4.2.5. Etapas de una simulación de Dinámica Molecular 84
5.4.2.6. Condiciones de contorno 85
5.4.2.7. Interacciones intermoleculares a corto y largo alcance 86
5.4.2.8. Método de sumas de Ewald 87
5.4.3. Análisis de las simulaciones de Dinámica Molecular 89
5.4.3.1. Análisis de propiedades estructurales 90
5.4.3.2. Análisis de propiedades dinámicas o de transporte 91
5.4.3.3. Análisis de propiedades térmicas 92
5.5. Bibliografía 93
6. Análisis y discusión conjunta de los resultados obtenidos 101
6.1. Nanofluidos basados en nanopartículas de plata 103
6.1.1. Seguimiento de la estabilidad 103
6.1.2. Estudio de la eficiencia 104
6.1.3. Análisis teórico 107
6.1.3.1. Simulaciones de Dinámica Molecular 107
6.1.3.2. Análisis de propiedades dinámicas y térmicas 107
6.1.3.3. Análisis de propiedades estructurales 109
6.2. Nanofluidos basados en nanopartículas de oro 111
6.2.1. Caracterización de nanopartículas de oro 112
6.2.2. Seguimiento de la estabilidad 115
6.2.3. Estudio de la eficiencia 118
6.2.4. Análisis teórico 124
6.2.4.1. Simulaciones de Dinámica Molecular 124
6.2.4.2. Análisis de propiedades dinámicas y térmicas 125
6.2.4.3. Análisis de propiedades estructurales 127
6.3. Nanofluidos basados en nanopartículas de platino 131
6.3.1. Caracterización de nanopartículas de platino 132
6.3.2. Seguimiento de la estabilidad 134

6.3.3. Estudio de la eficiencia 138

6.3.4 Análisis teórico 140

6.3.4.1. Simulaciones de Dinámica Molecular 141

6.3.4.2. Análisis de propiedades estructurales 141

6.4. Comparativa entre nanofluidos preparados mediante el método en dos pasos 148

6.4.1. Seguimiento de la estabilidad 148

6.4.2. Estudio de la eficiencia 150

6.4.3. Análisis teórico 152

6.4.3.1. Simulaciones de Dinámica Molecular 152

6.4.3.2. Análisis de propiedades térmicas 153

6.4.3.3. Análisis de propiedades estructurales 153

6.4.4. Análisis comparativo de los sistemas nanofluídicos Ag/Au con Cu/Ni 155

6.4.4.1. Seguimiento de la estabilidad 156

6.4.4.2. Estudio de la eficiencia 157

6.4.4.3. Análisis teórico: propiedades estructurales 160

6.5. Relación entre los nanofluidos preparados: análisis como fluidos transferentes de calor 162

6.6. Bibliografía 165

7. Conclusiones/*Conclusions* 169

Índice de figuras 183

Índice de tablas 191

Anexo 1. CSP en España 195

Anexo 2. *Ag-based nanofluidic system to enhance heat transfer fluids for concentrating solar power: Nano-level insights* 199

Anexo 3. *Preparation of Au nanoparticles in a non-polar medium: obtaining high-efficiency nanofluid for Concentrating Solar Power. An experimental and theoretical perspective* 213

Anexo 4. *Towards the improvement of the global efficiency of Concentrating Solar Power plants by using Pt-based nanofluids: The internal molecular structure effect* 231

Anexo 5. *Experimental characterization and theoretical modelling of Ag and Au-nanofluids: A comparative study of their thermal properties* 247

Conformidad de los coautores 259

Capítulo 1

Resumen/*Abstract*

1. Resumen

La proximidad del fin de los combustibles fósiles como principal fuente de energía, unido a la masiva demanda energética producto del incontrolable crecimiento poblacional y el enorme grado de industrialización y urbanización, está ocasionando que la apuesta por energías provenientes de recursos naturales, limpios y renovables sea, cuanto menos, obligatoria e inminente. El aprovechamiento de las nuevas energías centradas en el sol, el agua o el viento, entre otras fuentes, repercutirían en un saneamiento tanto a nivel de producción energética como a nivel de disminución de la contaminación y emisión de gases nocivos.

En las últimas décadas, la energía solar es la fuente natural que más atención y atractivo ha promovido, generando una cada vez más significativa participación en la gestión y producción de energía global a nivel mundial. Dentro de ella, además de la energía solar fotovoltaica, se encuentra la energía termosolar de concentración, la cual está emergiendo como una interesante alternativa, y más concretamente, las centrales termosolares que usan espejos cilindro-parabólicos como foco de concentración de la energía solar. En este tipo de plantas, la luz solar es concentrada para calentar un fluido, capaz de transportar y almacenar energía térmica, para posteriormente generar vapor de agua en un intercambiador de calor, el cual acciona una turbina para producir energía eléctrica. España se sitúa como uno de los líderes mundiales en producción energética en este campo, lo que supone un marco inmejorable para el tema de la presente Tesis Doctoral.

Sin embargo, para ser una fuente de energía de alto rendimiento y con la capacidad de almacenar energía sin necesidad de combinarse con otras centrales o plantas, la eficiencia global de estas plantas debe ser mejorada mediante la optimización de algunos de sus componentes, como por ejemplo, las propiedades térmicas del fluido intercambiador de calor, generalmente aceites térmicos, los cuales presentan bajos valores de conductividad térmica. Una alternativa a los fluidos térmicos, hallada desde hace más de dos décadas, se basa en la suspensión de partículas sólidas de dimensiones nanométricas que, entre otros resultados, causan un incremento de la conductividad térmica respecto a los fluidos. Estos nuevos fluidos se han conocido desde entonces como nanofluidos.

Los metales como la plata, el oro y el platino presentan conductividades térmicas muy superiores al fluido base que usualmente se utiliza en la industria termosolar: un aceite térmico formado por la mezcla eutéctica de óxido de difenilo y bifenilo. Por tanto, en la presente Tesis

Doctoral se han establecido como objetivos principales el diseño y preparación, empleando diferentes metodologías, de nanofluidos basados en nanopartículas de plata, oro y platino. Los nanofluidos preparados fueron caracterizados en relación a su estabilidad temporal y a la posible mejora de la eficiencia como fluido transferente de calor, atendiendo a sus propiedades térmicas y reológicas. Los resultados obtenidos han demostrado que, entre otros aspectos, las nanopartículas metálicas mejoran la conductividad térmica de los nanofluidos (alcanzando un 70% de mejora para nanofluidos basados en oro y un 37% para nanofluidos basados en platino) y, pese a que la adición de nanomaterial y aditivos tales como surfactantes conlleve inherentes aumentos en valores de viscosidad, contraproducentes en términos de eficiencia, se han obtenido considerables mejoras de la eficiencia en los procesos de transferencia de calor en los nanofluidos respecto al fluido base (desde un 6% para el caso de nanofluidos basados en plata hasta un 36% para los correspondientes nanofluidos basados en oro). A su vez, se ha determinado que los nanofluidos preparados cumplen con una estabilidad temporal que permite una suspensión duradera del nanomaterial, limitando los fenómenos de aglomeración y precipitación innatos de los nanomateriales en este tipo de suspensión coloidal. En este aspecto, se considera esencial la adición de transferentes de fases y surfactantes que permiten la presencia de nanomaterial en el seno del fluido base y mejoran la suspensión del mismo. Por último, también se ha demostrado que la aplicación de tratamientos de sonicación es indispensable para conseguir la dispersión de la mayor cantidad de nanomaterial posible en el fluido base empleado, y que la acción conjunta de este tratamiento unido a la presencia de surfactantes es una estrategia fructuosa.

Por otro lado, con el propósito de complementar el conocimiento y entendimiento de estos sistemas, y alcanzar un compromiso con el estudio experimental, se ha procedido a realizar un análisis teórico de los sistemas nanofluidos a nivel molecular mediante simulaciones de Dinámica Molecular. Los avances tecnológicos y el desarrollo de grandes y eficientes clústeres para supercomputación están permitiendo que los estudios de sistemas reales mediante simulaciones sean cada vez más frecuentes en el campo de la química en general, y de los nanofluidos en particular.

Los tres sistemas nanofluidos preparados en la presente Tesis Doctoral han sido analizados mediante simulaciones de Dinámica Molecular con el fin de obtener resultados de las propiedades de transporte y térmicas de interés para su comparación con los resultados experimentales y conocer mediante el análisis de las propiedades estructurales cómo es la

organización de las moléculas del fluido base y de los surfactantes alrededor de las nanopartículas metálicas de plata, oro y platino. Los resultados calculados para las propiedades de calor específico isobárico y conductividad térmica muestran que la adición de nanopartículas metálicas mejora ambas propiedades, coincidiendo con la tendencia obtenida experimentalmente. Por su parte, el análisis de la función de distribución radial y de la función de distribución espacial revela disposiciones dinámicas de las moléculas del fluido base y de los surfactante alrededor de las nanopartículas, y cómo estas organizaciones moleculares repercuten en la estabilidad de los nanofluidos y en el aumento de propiedades térmicas.

Por tanto, el estudio de nanofluidos basados en nanopartículas de plata, oro y platino, usando como fluido base un aceite térmico compuesto por una mezcla eutéctica de óxido de difenilo y bifenilo, demuestra que estos nuevos fluidos presentan una suficiente estabilidad temporal y un interesante aumento de la eficiencia en los procesos de transferencia de calor, gracias principalmente a un significativo aumento de los valores de conductividad térmica, que hace que su aplicación directa en plantas de concentración termosolar de alta temperatura, como sustitutos de los fluidos transferentes de calor usados actualmente, sea recomendada y viable.

1. Abstract

The proximity of the end of fossil fuels as our main source of energy, together with the huge demand for energy resulting from the exponential growth of the world's population and high levels of industrial and residential development has led to the commitment to energy from natural, clean and renewable resources becoming, to say the least, a short-term obligation. Taking advantage of new sources of energy from the sun, water or wind, among others, would lead to a rationalization of energy production and a decrease in pollution and the emission of harmful gases.

In recent decades, solar power has been the natural source of energy that has generated most interest, playing a more and more important role in the management and production of energy on a global scale. Within this field, in addition to photovoltaic solar power, an interesting option to emerge is that of concentrating solar power, and in particular thermosolar plants that use parabolic trough mirrors as concentrators of solar radiation. In this kind of plants, sunlight is concentrated in order to heat a fluid, which stores thermal energy to then generate steam in a heat exchanger, which drives a turbine to produce electricity. Spain is one of the world leaders in the production of this kind of energy, which provides the perfect framework for the topic of this Doctoral Thesis.

However, to become a high-yield source of energy with the capacity to store energy without the need for joining forces with other plants or power stations, the overall efficiency of concentrating solar power plants must improve. This can be achieved by optimising some of its components, such as the thermal properties of the heat transfer fluid, which are generally thermal oils that present low thermal conductivity values. One alternative to thermal fluids, discovered over twenty years ago, is based on the suspension of nanometric solid particles, one result of which is an increase in thermal conductivity with regard to the traditional fluids. These new fluids have been known since then as nanofluids.

Metals such as silver, gold and platinum present far greater thermal conductivity than the base fluid commonly used in the thermosolar industry, which is a thermal oil consisting of the eutectic mixture of diphenyl oxide and biphenyl. Therefore, this Doctoral Thesis has established as its main aims to design and prepare nanofluids based on silver, gold and platinum nanoparticles through the use of different methods. The nanofluids prepared were characterized for their temporal stability and a possible increased efficiency as a heat transfer fluid, taking

into consideration their thermal and rheological properties. The results obtained show, amongst other aspects, that metal nanoparticles improve the thermal conductivity of nanofluids (improvements reaching 70% for the gold-based nanofluids and 37% for those based on platinum). Furthermore, despite the fact that the addition of nanomaterial and additives such as surfactants leads to inherent increases in viscosity, which is counter-productive in terms of efficiency, the nanofluids presented significant improvements in the efficiency of heat transfer processes with regard to the base fluid (from 6% in the case of the silver-based nanofluids to 36% for matching nanofluids based on gold). In turn, the nanofluids prepared were shown to reach a level of temporal stability that allows for long-lasting suspension of the nanomaterial, limiting the agglomeration and precipitation phenomena that are inherent to nanomaterials in this kind of colloidal suspension. In this respect, the use of phase transfer agents and surfactants is essential for the nanomaterial to be incorporated into the base fluid and to improve the suspension of the nanomaterial. Finally, it was also shown that applying sonication treatment is vital for ensuring that the greatest possible amount of the nanomaterial is dispersed into the base fluid used. The combination of this treatment and the presence of surfactants has been shown to be a beneficial strategy.

Moreover, with the aim of increasing our knowledge and understanding of these systems, and to complement the experimental study, we proceeded to perform a theoretical, molecular-level analysis of the nanofluid systems by means of Molecular Dynamics simulations. Technological advances and the development of large, efficient computer clusters has enabled studies of real systems using simulations to become more common in the field of chemistry in general, and in the field of nanofluids in particular.

The three nanofluid systems prepared in this Doctoral Thesis were analysed using Molecular Dynamics simulations in order to determine their thermal and transport properties of interest and to understand through the analysis of their structural properties how the molecules of the base fluid and surfactants are organised around the silver, gold and platinum nanoparticles. The results calculated for isobaric specific heat and thermal conductivity show that the addition of metal nanoparticles results in improvements in both properties, in agreement with the trend obtained experimentally. In turn, the analysis of radial and spatial distribution functions reveals the dynamic arrangements of the base fluid and surfactant molecules around the nanoparticles, and how these molecular layouts affect the stability of the nanofluids and the enhancement of thermal properties.

Thus, the study of nanofluids based on silver, gold and platinum nanoparticles and using a thermal oil consisting of the eutectic mixture of diphenyl oxide and biphenyl as the base fluid shows that these new fluids present an adequate level of stability over time and a promising increase in efficiency in heat transfer processes. This is mainly due to a significant increase in thermal conductivity values, which makes their direct application in high temperature concentrating solar power plants to replace the currently used heat transfer fluids recommendable and viable.

Capítulo 2

Introducción y justificación

2. Introducción y justificación

2.1. Situación energética actual

Mientras se mantenga la incógnita de cuándo aparecieron los primeros homínidos y cómo evolucionaron hasta nuestra especie; y pese a que no podamos ser tajantes sobre el origen de la humanidad, sí podemos afirmar que desde ese inicio hasta ahora, la humanidad y la sociedad han avanzado meteóricamente hasta un presente en el que podríamos definir a la humanidad como una entidad antropofágica y energívora. La especie humana se ha convertido en la mayor amenaza del planeta: sobrepoblación, escasez de recursos básicos, sobrexplotación de fuentes naturales, contaminación a escala planetaria, y un consumo de energía incontenible: el futuro "sostenible" del planeta está en manos de una sociedad que se acuna en la zona de confort y el bienestar.

La definición como energívora de la sociedad es un término que lleva décadas centrando la atención de la política mundial. Reducir la contaminación producto de las energías provenientes de combustibles fósiles y apostar por un cambio a energías limpias y renovables son de las principales promesas de los gobiernos en la actualidad. Sin embargo, el Informe Global del Estado de Renovables (GSR, *Global Status Report*) del presente año revela dos realidades: la revolución del sector de la energía está impulsando un cambio hacía un futuro basado en energías renovables, pero la transición global de este cambio no avanza a la velocidad necesaria [1].

En el año 2016, la participación en el consumo final total de energía por parte de energías renovables modernas alcanzó un 10.4%, frente al 79.5% de los combustibles fósiles, estando por encima de la energía nuclear y la biomasa tradicional (Figura 2.1.1).

Figura 2.1.1. Participación de fuentes de energía en el consumo final total en el año 2016 [1].

La capacidad de producción de energía por parte de fuentes renovables tuvo, en el año 2017, un aumento del 9% respecto al año anterior, en gran medida debido a una fuerte apuesta por las tres fuentes de energía renovables más extendidas: solar fotovoltaica (55%), eólica (29%) e hidroeléctrica (11%).

Pese a que estos datos indican que la transición energética hacía energías renovables es posible, este avance es desigual en todos los sectores, como muestra la Figura 2.1.2. Los dos sectores principales, que demandan alrededor del 80% de la energía global, tienen una contribución por parte de energías renovables muy diferentes: el sector de calefacción y refrigeración representa el 48% del uso final de la energía, de cuyo porcentaje total, el 27% es suministrado por energías renovables; mientras que el sector del transporte supone un 32%, en el que la repercusión de energías renovables es sólo del 3% respecto al total. Ambos sectores reciben actualmente menos atención por parte de los gobiernos. El restante 20% se destina mayoritariamente a la generación de electricidad, de cuya totalidad, el 25% parte de energías renovables.

Figura 2.1.2. Contribución de energías renovables por sectores [1].

2.2. Energía solar de concentración

La energía solar se presenta como el recurso renovable más abundante y limpio del planeta y, tomando el papel de la fuente de energía más favorable, se sitúa como la mayor contribución al futuro cambio energético global. Existen dos tipos de tecnologías que permiten la generación de electricidad a partir de la radiación solar. Por un lado, la energía solar fotovoltaica convierte la energía radiante en energía eléctrica mediante materiales semiconductores basándose en el efecto fotovoltaico. Actualmente está posicionada como la energía de mayor tasa de crecimiento anual, tal y como se refleja en la Figura 2.2.1, pasando de 302 GW en 2016 a 402 GW al año siguiente, debido principalmente a la reducción de costes del mercado, la competencia industrial y el traslado de capital por parte de empresas del sector petrolero. Por otro lado, la energía solar térmica de concentración (CSP, *Concentrating Solar Power*) tiene un nacimiento más tardío en comparación con la energía solar fotovoltaica, iniciando su despliegue comercial en torno al año 2007, y se basa en la concentración de la radiación solar para la obtención de energía térmica. Esta energía térmica se usa para la generación de vapor que, tras su paso por una turbina, produce electricidad.

Figura 2.2.1 Capacidad global anual de energías renovables [1].

La contribución global de esta energía, como muestra la Figura 2.2.1, alcanzó en 2017 aproximadamente 5 GW, un 2% de aumento respecto al año anterior. El reto de la CSP es alcanzar los objetivos establecidos por la Agencia Internacional de Energía (AIE, *International Energy Agency*) para 2020 (147 GW) y para 2050 (1089 GW) [2], y convertirse en la columna vertebral de los futuros sistemas de electricidad [3].

Los sistemas de energía solar fotovoltaica consisten necesariamente en dos componentes principales: un módulo fotovoltaico (panel solar) y un inversor de corriente continua a corriente alterna. Ambos componentes son elementos básicos y de fácil acceso, disponibilidad y variedad en el mercado. Sin embargo, las plantas CSP son sistemas más complejos. Actualmente existen cuatro tipos de tecnologías CSP [4], como se muestra en la Figura 2.2.2, que son:

- Receptores o concentradores cilindro-parabólicos (CCP): consiste en un campo solar formado por líneas de espejos de forma cilindro-parabólicos que concentran la radiación solar incidente en un tubo absorbedor por donde circula un fluido termoconductor.

- Centrales de torres receptoras: consiste en un campo solar integrado por heliostatos que concentran la radiación solar incidente en un receptor situado en la parte superior de una torre.

- Sistemas reflectores lineales de Fresnel: utilizan espejos planos o ligeramente curvados y con posibilidad de rotar alrededor de un eje para dirigir la radiación solar incidente hacia un receptor lineal (tubo absorbedor) situado por encima de ellos.

- Discos parabólicos de Stirling: son discos con forma de antena parabólica que concentran la radiación solar en un pequeño receptor situado en un punto focal del reflector, acoplado a un pequeño motor (Stirling).

Figura 2.2.2. Tipos de plantas CSP [5].

Aunque cada tipo de planta CSP tiene un mecanismo distinto para concentrar la radiación solar, podemos encontrar tres elementos comunes a todas ellas [6]. Tomando como ejemplo específico en la Figura 2.2.3 una planta CSP de tecnología cilindro-parabólica, estos elementos comunes son:

i. Campo solar: donde se encuentran los espejos, también llamados heliostatos, receptores, sistemas colectores, etc.

ii. Circuito del fluido de transferencia de calor, que puede incluir una unidad de almacenamiento de energía térmica (TES, *Thermal Energy Storage*).

iii. Estación eléctrica, donde se convierte la energía térmica obtenida de la energía solar en energía eléctrica.

Figura 2.2.3. Representación de una planta CSP de receptores cilindro-parabólicos [7], donde: (i) es el campo solar, (ii) es el circuito del fluido de transferencia de calor, y (iii) es la estación eléctrica.

De esta forma, hay una clara diferencia económica en cuanto a costes de instalación y mantenimiento entre un sistema fotovoltaico y una CSP. Sin embargo, el coste de una planta CSP del tipo cilindro-parabólico se ha reducido un 25% en cinco años, una cifra más alta de lo esperado, y más prometedora que el caso de la fotovoltaica, cuya reducción en los últimos 35 años ha sido de un 20.9% [7]. Además, la posibilidad de acoplar un sistema o unidad de almacenamiento de energía térmica TES a una planta CSP proporciona un interés añadido en comparación con otras instalaciones o centrales energéticas donde se necesitan combinar varias tecnologías para obtener un equilibrio entre producción y demanda [8]. Actualmente, las unidades TES están siendo incluidas en todas las centrales CSP, afianzándose como una dura competidora de las centrales térmicas de combustibles fósiles [6, 7].

España es uno de los países líderes en tecnología CSP, logrando un récord de generación de capacidad global en 2017 (2.3 GW) y, junto con Estados Unidos (con 1.7 GW de capacidad global generada), representan alrededor del 80% de la capacidad global mundial [9], como muestra la Figura 2.2.4. Por su parte, Sudáfrica ha sido, por segundo año consecutivo, el país que más ha invertido en CSP [10], situándose tercera en este *ranking*, y adelantando a países emergentes como China [11], India [12] y Marruecos [13].

Figura 2.2.4. Contribución por países a la capacidad global de CSP [1].

En cuanto a la planificación de nuevas instalaciones, China (con veinte centrales), India, Marruecos, Israel, Arabia Saudí, Chile y Australia tienen proyectos de construcción de centrales CSP que acabarán en los próximos años. En Europa, hay programada la instalación de centrales CSP en Dinamarca y Francia de cara al 2018 [1]. Sin embargo, ni España ni Estados Unidos han instalado nuevas centrales CSP desde los años 2013 y 2015 respectivamente, ni tienen planeada ninguna en los próximos años. Actualmente, España cuenta con 50 proyectos [14], de los cuales 22 están distribuidos por Andalucía, todos ellos basados en tecnologías cilindro-parabólicas salvo tres torres solares construidas en Sevilla. En el ***Anexo 1*** se encuentra el listado de los proyectos termosolares construidos en España.

2.3. Justificación de la temática de la Tesis Doctoral

Para aumentar la rentabilidad y eficiencia de las centrales CSP, los avances tecnológicos se han centrado en tres aspectos: en primer lugar, mejorar el diseño y los materiales del reflector y del colector; segundo, incrementar la eficiencia de los procesos de absorción y transporte de calor, mejorando así la producción de energía; y por último, minimizar las pérdidas de energía en las instalaciones de almacenamiento térmico [6].

En relación al segundo aspecto citado, la repercusión que ha supuesto la nanociencia en todos los ámbitos científico-tecnológicos, entre ellos el sector energético, ha promovido el

desarrollo de una nueva generación de fluidos transferentes de calor, bautizados como "nanofluidos" [15]. Los nanofluidos son sistema coloidales formados por la dispersión de material sólido, de dimensiones nanométricas, en el seno de un fluido base. La presencia de este nanomaterial sólido en suspensión provoca una mejora de las propiedades térmicas, especialmente la conductividad térmica [16-18]. Por ello, el desarrollo de nanofluidos y la optimización de sus propiedades, con objeto de ser utilizados en procesos de transferencia de calor, se han consolidado como los principales retos de numerosos grupos de investigación a nivel mundial. La Figura 2.3.1 muestra la tendencia creciente de publicaciones científicas que centran su temática en la palabra "*nanofluids*" (en el título, resumen y palabras claves), según la base de datos *Scopus*, en las últimas dos décadas, hasta alcanzar una cifra superior a 11.000 artículos.

En este intervalo temporal, multitud de nanomateriales han sido utilizados en la preparación de nanofluidos: nanopartículas metálicas [19, 20] y de óxidos metálicos [21, 22], materiales bidimensionales [23, 24] y tridimensionales [25, 26], carburos [27], etc.; y una amplia variedad de fluidos bases: agua [28], etilenglicol [19, 29], metanol [30], aceites térmicos [31-33], sales fundidas [34], etc.; han abierto el campo de aplicación de estos nanofluidos a diferentes áreas que se relacionan con el intercambio de calor: energía solar [35], refrigeración [36], termosifones [37], automoción [38], microelectrónica [39], aplicaciones médicas [40-42], seguridad en reactores nucleares [43], etc.

Figura 2.3.1. Publicaciones que incluyen la palabra clave "*nanofluids*" en las dos últimas décadas.

Para obtener una mejor comprensión y entendimiento de estos complejos sistemas nanofluidos, los modelos matemáticos y los avances computacionales se presentan como unas herramientas indispensables que puedan ayudar a la ciencia básica experimental a estudiar este tipo de sistemas. Por tanto, queriendo alcanzar un compromiso entre experimentación y teoría, como muestra la Figura 2.3.2, las simulaciones abren un camino directo entre un sistema macroscópico y sus propiedades microscópicas, posibilitando que ensayos experimentales difíciles de llevar a una situación real, sean viables de estudiar y analizar mediante un simulador.

Figura 2.3.2. Diagrama de conexión entre sistema real, sistema simulado y teoría [44]**.**

Las primeras simulaciones dentro del ámbito científico datan de la década de los 50, destacando la aparición de los métodos Monte Carlo [45] y de Dinámica Molecular [46]. El nexo de unión entre nanofluidos y simulación comienza ya en el presente siglo [47, 48] y, pese a que los trabajos teóricos sobre nanofluidos no son muy abundantes, recientemente han atraído la atención de muchos investigadores y cada vez son más frecuentes. Según la base de datos *Scopus*, de los aproximadamente 11.000 artículos publicados hasta la fecha que contienen la palabra "*nanofluids*" (en el título, resumen y palabras claves), solamente unos 1.200 contienen

además, la temática "*molecular dynamics*", siendo el crecimiento de este tópico (Figura 2.3.3) muy similar a la temática central sobre nanofluidos.

Figura 2.3.3. Publicaciones que incluyen las palabras clave "*molecular dynamics*" dentro de la temática de nanofluidos.

Por tanto, ante el interés que suscita este nuevo campo de investigación sobre nanofluidos, tanto desde una perspectiva experimental como teórica, esta Tesis Doctoral versará sobre la mejora en términos de eficiencia de los fluidos transferentes de calor usados en plantas de energía termosolar, preparando nanofluidos basados en nanopartículas metálicas. Los nanofluidos preparados serán ampliamente caracterizados. Se evaluará su estabilidad temporal, tanto física como química, y se analizarán sus propiedades térmicas, capacidad calorífica y conductividad térmica, que serán principalmente las que permitan evaluar la eficiencia de los nanofluidos preparados como fluidos transferentes de calor. Además, los sistemas nanofluidos preparados experimentalmente serán simulados mediante Dinámica Molecular con el objeto de aumentar la comprensión acerca de su comportamiento.

2.4. Bibliografía

[1] Renewables 2018 Global Status Report. ISBN 978-3-9818911-3-3, (Paris: REN21 Secretariat) (2018).

[2] Technology Roadmap. Solar Thermal Electricity, International Energy Agency (IEA) <https://www.iea.org/>, (2014).

[3] P. Gauché, J. Rudman, M. Mabaso, W.A. Landman, T.W. von Backström, A.C. Brent, System value and progress of CSP, Solar Energy 152 (2017) 106-139.

[4] D.A. Baharoon, H.A. Rahman, W.Z.W. Omar, S.O. Fadhl, Historical development of concentrating solar power technologies to generate clean electricity efficiently – A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 41 (2015) 996-1027.

[5] W. Fuqiang, C. Ziming, T. Jianyu, Y. Yuan, S. Yong, L. Linhua, Progress in concentrated solar power technology with parabolic trough collector system: A comprehensive review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 79 (2017) 1314-1328.

[6] S. Kuravi, J. Trahan, D.Y. Goswami, M.M. Rahman, E.K. Stefanakos, Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants, Progress in Energy and Combustion Science 39(4) (2013) 285-319.

[7] R. Pitz-Paal, Concentrating solar power: Still small but learning fast, Nature Energy 2(7) (2017) 17095.

[8] G. San Miguel, B. Corona, Economic viability of concentrated solar power under different regulatory frameworks in Spain, Renewable and Sustainable Energy Reviews 91 (2018) 205-218.

[9] M.T. Islam, N. Huda, A.B. Abdullah, R. Saidur, A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends, Renewable and Sustainable Energy Reviews 91 (2018) 987-1018.

[10] C.A. Pan, F. Dinter, Combination of PV and central receiver CSP plants for base load power generation in South Africa, Solar Energy 146 (2017) 379-388.

[11] L.E. Vieira de Souza, A.M. Gilmanova Cavalcante, Concentrated Solar Power deployment in emerging economies: The cases of China and Brazil, Renewable and Sustainable Energy Reviews 72 (2017) 1094-1103.

[12] J.P. Bijarniya, K. Sudhakar, P. Baredar, Concentrated solar power technology in India: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 63 (2016) 593-603.

[13] T. Bouhal, Y. Agrouaz, T. Kousksou, A. Allouhi, T. El Rhafiki, A. Jamil, M. Bakkas, Technical feasibility of a sustainable Concentrated Solar Power in Morocco through an energy analysis, Renewable and Sustainable Energy Reviews 81 (2018) 1087-1095.

[14] Protermosolar, Asociación Española de la Industria Solar Termoeléctrica <https://www.protermosolar.com/> (2018).

[15] S.U.S. Choi, J. A. Eastman, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, ASME-Publications-Fed 231 (1995) 99-106.

[16] S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, J.A. Eastman, Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME 121(2) (1999) 280-289.

[17] E.V. Timofeeva, A.N. Gavrilov, J.M. McCloskey, Y.V. Tolmachev, S. Sprunt, L.M. Lopatina, J.V. Selinger, Thermal conductivity and particle agglomeration in alumina nanofluids: experiment and theory, Physical Review E 76(6) (2007) 061203.

[18] J.H. Lee, K.S. Hwang, S.P. Jang, B.H. Lee, J.H. Kim, S. Choi, C.J. Choi, Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing of Al_2O_3 low volume concentrations nanoparticles, International Journal of Heat and Mass Transfer 51(11-12) (2008) 2651-2656.

[19] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, L.J. Thompson, Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, Applied Physics Letters 78(6) (2001) 718-720.

[20] H.E. Patel, S.K. Das, T. Sundararajan, A. Sreekumaran Nair, B. George, T. Pradeep, Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects, Applied Physics Letters 83(14) (2003) 2931-2933.

[21] D.H. Yoo, K.S. Hong, H.S. Yang, Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids, Thermochimica Acta 455(1-2) (2007) 66-69.

[22] M.J. Pastoriza-Gallego, L. Lugo, D. Cabaleiro, J.L. Legido, M.M. Piñeiro, Thermophysical profile of ethylene glycol-based ZnO nanofluids, The Journal of Chemical Thermodynamics 73 (2014) 23-30.

[23] J. Taha-Tijerina, L. Peña-Paras, T.N. Narayanan, L. Garza, C. Lapray, J. Gonzalez, E. Palacios, D. Molina, A. García, D. Maldonado, P.M. Ajayan, Multifunctional nanofluids with 2D nanosheets for thermal and tribological management, Wear 302(1) (2013) 1241-1248.

[24] H. Yarmand, S. Gharehkhani, G. Ahmadi, S.F.S. Shirazi, S. Baradaran, E. Montazer, M.N.M. Zubir, M.S. Alehashem, S.N. Kazi, M. Dahari, Graphene nanoplatelets–silver hybrid nanofluids for enhanced heat transfer, Energy Conversion and Management 100 (2015) 419-428.

[25] S. Jana, A. Salehi-Khojin, W.-H. Zhong, Enhancement of fluid thermal conductivity by the addition of single and hybrid nano-additives, Thermochimica Acta 462(1) (2007) 45-55.

[26] S. Halelfadl, P. Estellé, B. Aladag, N. Doner, T. Maré, Viscosity of carbon nanotubes water based nanofluids: Influence of concentration and temperature, International Journal of Thermal Sciences, 71 (2013) 111-117.

[27] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles, International Journal of Thermophysics 23(2) (2002) 571-580.

[28] S.S. Sonawane, R.S. Khedkar, K.L. Wasewar, Study on concentric tube heat exchanger heat transfer performance using Al_2O_3 – water based nanofluids, International Communications in Heat and Mass Transfer 49 (2013) 60-68.

[29] G. Żyła, J. Fal, P. Estellé, The influence of ash content on thermophysical properties of ethylene glycol based graphite/diamonds mixture nanofluids, Diamond and Related Materials 74 (2017) 81-89.

[30] R.M. Mostafizur, M.H.U. Bhuiyan, R. Saidur, A.R. Abdul Aziz, Thermal conductivity variation for methanol based nanofluids, International Journal of Heat and Mass Transfer 76 (2014) 350-356.

[31] W. Yu, E.V. Timofeeva, D. Singh, D.M. France, R.K. Smith, Investigations of heat transfer of copper in Therminol-59 nanofluids, International Journal of Heat and Mass Transfer 64 (2013) 1196-1204.

[32] C. Wang, J. Yang, Y. Ding, Phase transfer based synthesis and thermophysical properties of Au/Therminol VP-1 nanofluids, Progress in Natural Science: Materials International 23(3) (2013) 338-342.

[33] D. Singh, E.V. Timofeeva, M.R. Moravek, S. Cingarapu, W. Yu, T. Fischer, S. Mathur, Use of metallic nanoparticles to improve the thermophysical properties of organic heat transfer fluids used in concentrated solar power, Solar Energy 105 (2014) 468-478.

[34] N. Navarrete, R. Mondragon, D. Wen, M.E. Navarro, Y. Ding, J.E. Julia, Thermal energy storage of molten salt –based nanofluid containing nano-encapsulated metal alloy phase change materials, Energy (2018).

[35] R.A. Taylor, P.E. Phelan, T.P. Otanicar, C.A. Walker, M. Nguyen, S. Trimble, R. Prasher, Applicability of nanofluids in high flux solar collectors, Journal of Renewable and Sustainable Energy 3(2) (2011) 023104.

[36] K.Y. Leong, R. Saidur, S.N. Kazi, A.H. Mamun, Performance investigation of an automotive car radiator operated with nanofluid-based coolants (nanofluid as a coolant in a radiator), Applied Thermal Engineering 30(17) (2010) 2685-2692.

[37] E. Firouzfar, M. Soltanieh, S.H. Noie, S.H. Saidi, Energy saving in HVAC systems using nanofluid, Applied Thermal Engineering 31(8) (2011) 1543-1545.

[38] S.C. Tzeng, C.W. Lin, K.D. Huang, Heat transfer enhancement of nanofluids in rotary blade coupling of four-wheel-drive vehicles, Acta Mechanica 179(1) (2005) 11-23.

[39] C. Tsai, H. Chien, P. Ding, B. Chan, T. Luh, P. Chen, Effect of structural character of gold nanoparticles in nanofluid on heat pipe thermal performance, Materials Letters 58(9) (2004) 1461-1465.

[40] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids), Journal of Nanoparticle Research 9(3) (2007) 479-489.

[41] L. Zhang, Y. Ding, M. Povey, D. York, ZnO nanofluids – A potential antibacterial agent, Progress in Natural Science 18(8) (2008) 939-944.

[42] N. Yadav, A.K. Jaiswal, K.K. Dey, V.B. Yadav, G. Nath, A.K. Srivastava, R.R. Yadav, Trimetallic Au/Pt/Ag based nanofluid for enhanced antibacterial response, Materials Chemistry and Physics 218 (2018) 10-17.

[43] J. Buongiorno, L.W. Hu, S.J. Kim, R. Hannink, B. Truong, E. Forrest, Nanofluids for enhanced economics and safety of nuclear reactors: an evaluation of the potential features, issues, and research gaps, Nuclear Technology 162(1) (2008) 80-91.

[44] M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford, 1987).

[45] N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo method, Journal of the American Statistical Association 44(247) (1949) 335-341.

[46] B. Alder, T. Wainwright, Phase transition for a hard sphere system, The Journal of Chemical Physics 27(5) (1957) 1208-1209.

[47] L.A. Pozhar, Structure and dynamics of nanofluids: Theory and simulations to calculate viscosity, Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics 61(2) (2000) 1432-1446.

[48] J.M.D. McElroy, L.A. Pozhar, S.H. Suh, Self-diffusion in a fluid confined within a model nanopore structure, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187-188 (2001) 493-507.

Capítulo 3

Hipótesis y objetivos

3. Hipótesis y objetivos

El mecanismo de funcionamiento de una central termosolar de tecnología CSP es generalmente común a cualquier tipo de tecnología de captación: la radiación solar incidente sobre el sistema captador es concentrada en un tubo central por el que circula un fluido transferente de calor; este fluido es bombeado a través de un sistema de tuberías conectado a un generador de vapor, donde cede su calor para vaporizar agua a alta presión, que impulsa una turbina, produciendo electricidad. El vapor que sale de la turbina se condensa en agua líquida en torres de refrigeración, que se reincorpora nuevamente al ciclo. Cuando existe un exceso de energía térmica en el campo solar, se deriva parte del fluido caliente hacia un intercambiador de sales donde es posible almacenar la energía térmica (unidad TES). Por tanto, entre el sistema captador y el sistema intercambiador de calor circula un fluido termoconductor que, dependiendo del tipo de central, tiene como objetivos principales la transmisión y la acumulación de calor. Por consiguiente, el empleo de un fluido que presente una notable mejora en la captación y almacenamiento calorífico, una disminución en la temperatura de fusión, un aumento en la temperatura de ebullición y/o una mejora en la conductividad térmica, tendría interesantes ventajas para ser aplicado como fluido transferente de calor en este tipo de instalaciones.

Un nuevo tipo de fluidos, con propiedades térmicas mejoradas, son los conocidos como nanofluidos, los cuales se presentan como una propuesta interesante y como una atrayente alternativa para la mejora de la eficiencia de las centrales de concentración termosolar. A su vez, los nanofluidos pueden ser optimizados mediante el ajuste de parámetros como las nanopartículas usadas, su proporción, la adición de surfactantes y/o estabilizantes, y demás factores que puedan afectar, permitiendo mejorar las propiedades térmicas del nanofluido y mejorando la captación y almacenamiento de energía solar. Por tanto, la hipótesis de partida de esta tesis doctoral es la aplicación de nanofluidos basados en nanomateriales metálicos y en un fluido usado en la tecnología CSP, con propiedades térmicas mejoradas, los cuales pueden conllevar una mejora en la eficiencia global de este tipo de plantas termosolares.

Por consiguiente, la presente propuesta de investigación está orientada al estudio, diseño, caracterización y puesta en valor de nanofluidos con propiedades térmicas optimizadas y con la suficiente estabilidad como para que su aplicación en la captación y transporte de calor a partir de energía solar, preferentemente en energía termosolar de concentración, sea posible. El estudio de dicha propuesta se abordará desde tres líneas de investigación interconectadas:

- Diseño y preparación de nanofluidos. Línea totalmente experimental que toma como punto de partida el fluido utilizado habitualmente en sistemas de captación solar, un aceite térmico, derivado de bencenos con radicales alquílicos o tipo fenílicos. En concreto, se tomarán como referencia composiciones similares a aquellas definidas en "fluidos de transferencia de calor" o HTF (*Heat Transfer Fluid*) comerciales, como por ejemplo la línea de fluidos Dowtherm A®, desarrolladas por The Dow Chemical Company©. En concreto el fluido Dowtherm A® será utilizado como fluido base de los nanofluidos. Se optarán por dos tipos de nanopartículas metálicas: nanopartículas comerciales de plata; y nanopartículas de oro y platino sintetizadas en el mismo proceso de preparación del nanofluido. Además, se tendrán en cuenta mecanismos para mejorar la dispersión y suspensión de las nanopartículas en el seno del fluido base, como podría ser la aplicación de ultrasonidos; y también, mecanismos para mejorar y mantener la suspensión de nanopartículas como, por ejemplo, el empleo de sustancias aditivas que sirvan como transferentes de fases y/o como surfactantes o tensioactivos, específicamente, bromuro de tetraoctilamonio (TOAB), dodecilamina (DDA) y 1-octadecanotiol (ODT). Consecuentemente, se deberá tener en cuenta para el óptimo diseño del nanofluido la relación eficiencia/coste, para descartar aquellas combinaciones que, aún a pesar de sus buenas propiedades, no puedan ser implementadas en grandes instalaciones.

- Caracterización experimental de las principales propiedades químico-físicas de los nanofluidos diseñados. Esta caracterización abarcará diferentes medidas con el fin de efectuar un estudio amplio, muy completo, de los nanofluidos preparados, prestando especial atención a:
    a) alteraciones químicas y físicas que puedan ocurrir con el tiempo, realizando un seguimiento de variables como el tamaño de partícula o el potencial zeta, y medidas de sedimentación para evaluar el grado de formación de clústeres y, por tanto, la estabilidad temporal de los nanofluidos.
    b) las propiedades térmicas, como la capacidad calorífica o la conductividad térmica, y propiedades reológicas, como la viscosidad, que darán información sobre la eficiencia del nanofluido en procesos de transferencia de calor.
    c) la caracterización del estado de oxidación, el tamaño, la forma y la cristalinidad del nanomaterial en los casos en los que hayan sido sintetizados.

- Modelización teórica de los sistemas nanofluidos mediante el empleo de Dinámica Molecular (MD, *Molecular Dynamics*) clásica. A partir de los resultados estadísticos obtenidos mediante la técnica de Dinámica Molecular se calcularán parámetros de interés como la conductividad térmica o la capacidad calorífica. Asimismo, se obtendrán propiedades dinámicas como la difusión de las nanopartículas en el fluido; propiedades estructurales relacionadas con la disposición de las moléculas de fluido alrededor de las nanopartículas, y la energía de interacción nanopartícula-fluido. Estos resultados serán de utilidad para conocer el comportamiento de estos nanofluidos de cara a maximizar experiencias de laboratorios efectivas.

Como asesoramiento técnico general, se contará con la colaboración de la empresa Torresol Energy Investments S.A, que con sus plantas termosolares de concentración en Sevilla (Gemasolar, de tipo torre receptora con sales fundidas) y en Cádiz (Valle-1 y Valle-2, de concentradores cilindro-parabólicos), proporcionarán guías, información y conocimiento de utilidad a nivel de usuario final, de forma que los nanofluidos preparados tendrán una clara orientación respecto a su posible aplicación directa a plantas de concentración cilindro-parabólicas que actualmente usan aceites térmicos.

Se establecen, por tanto, una serie de objetivos generales y específicos, que permitirán la consecución del objetivo principal de la presente Tesis Doctoral.

- Objetivo general.

Desde un punto de vista meramente científico-técnico, el objetivo general es el desarrollo de nanofluidos con propiedades térmicas optimizadas y por tanto con alto potencial de uso en sistemas industriales de energía termosolar de concentración. A su vez, el estudio en profundidad de este tipo de sistemas puede ser de interés en multitud de aplicaciones, con lo que colaboraremos en el conocimiento científico de esta temática.

Desde un punto de vista social, la puesta en marcha de una línea de investigación orientada a la mejora de la eficiencia de fuentes de energía supondría una disminución de los costes económicos y un aumento de la explotación industrial de esta energía renovable. De forma añadida, esta novedosa línea de investigación a nivel nacional, puede impulsar una nueva

oportunidad para el desarrollo de I+D en España que, como se ha mencionado anteriormente, es líder mundial en esta tecnología.

- Objetivos específicos.

Partiendo de las hipótesis descritas, que plantea el diseño de un conjunto de nanofluidos, viables económicamente para su aplicación en energía termosolar de concentración, se establecen una serie de objetivos específicos, los cuales se clasifican en función de las dos vías genéricas de trabajo: la experimental y la teórica.

La vía experimental, en sincronía con la vía teórica, establece los siguientes objetivos:

- ✓ Establecer la metodología de preparación de nanofluidos atendiendo a diversos factores como la naturaleza de los componentes (fluido y nanopartícula); tamaño, forma y concentración de nanopartículas; adición de estabilizantes (surfactantes o tensioactivos); o el proceso de separación (uso de ultrasonido, tiempo de homogeneización, temperatura, etc.).
- ✓ Sintetizar nanopartículas pudiendo modular parámetros que mejoren la eficiencia de los nanofluidos.
- ✓ Obtener nanofluidos con propiedades térmicas y de transporte optimizadas, con especial atención al calor específico isobárico, la conductividad térmica y la viscosidad.
- ✓ Conseguir que los nanofluidos obtenidos en los casos anteriores sean temporalmente estables.

La vía teórica implica el empleo de Dinámica Molecular (DM) clásica, estableciéndose los siguientes objetivos:

- ✓ Cálculo de la capacidad calorífica y estudio de la variación de esta propiedad termodinámica.
- ✓ Estudio de propiedades dinámicas y de transporte, como la conductividad térmica y los coeficientes de autodifusión de los nanofluidos simulados, de utilidad para entender el comportamiento macroscópico de los sistemas.
- ✓ Análisis de parámetros estructurales. Se analizarán la función de distribución radial (RDF, *Radial Distribution Function*) y la función de distribución espacial

(SDF, *Spatial Distribution Function*) con objeto de conocer la distribución de las moléculas del fluido alrededor de la nanopartícula de estudio, calculando la energía de interacción nanopartícula-fluido para la estructura más probable.

- Objetivo principal.

El cumplimiento de estos objetivos específicos conlleva la consecución del objetivo científico principal de esta Tesis Doctoral, que se puede resumir en:

Detectar pares nanopartícula-fluido que permitan producir nanofluidos estables y con alta potencialidad de uso en energía solar térmica de alta temperatura.

Capítulo 4

Análisis crítico de los antecedentes

4. Análisis crítico de los antecedentes

Uno de los retos a alcanzar por la actual era tecnológica es la mejora de las propiedades termofísicas de los fluidos comúnmente utilizados como intercambiadores de calor, principalmente para su aplicación directa en la industria solar [1]. Si centramos la atención en las propiedades térmicas, especialmente en la conductividad térmica, de fluidos convencionales como el agua o el etilenglicol, éstos presentan valores muy deficientes en comparación con los sólidos. Unificar en un mismo sistema un fluido y un sólido en dispersión supone, por lo tanto, el mecanismo más obvio para mejorar las propiedades térmicas del fluido original. La suspensión y dispersión de partículas sólidas micrométricas modifica los valores de propiedades termofísicas, permitiendo una posible mejora en los procesos de transferencia de calor. Sin embargo, pese a esta factible mejora, la aplicación práctica produce inconvenientes de tipo ingenieril, debido a la acción abrasiva que provocan los sólidos y, entre otros problemas, obstrucciones en canales y conductos, erosión en las tuberías y caídas de presión. Además, debido al considerable tamaño de las partículas adicionadas, éstas tienden rápidamente a precipitar, disminuyendo la cantidad de sólido en suspensión y generando problemas reológicos y alta inestabilidad en el sistema. Por lo tanto, aunque la presencia de un sólido en suspensión mejore las propiedades térmicas de un fluido, su aplicación práctica no es viable.

Los recientes avances en tecnología han permitido la evolución de los materiales hacia una nueva dimensión, de tamaño nanométrico, que ha conllevado al desarrollo de una nueva gama de materiales: los nanomateriales. Durante las últimas décadas, la nanotecnología y los nanomateriales han suscitado la atención de multitud de grupos de investigación en campos como la ciencia, la electrónica, la mecánica, la salud, etc. y se han convertido en los materiales más solicitados debido a las sorprendentes e interesantes propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas y térmicas, entre otras, que presentan.

4.1. Antecedentes

Consecuentemente, los nanomateriales y la nanotecnología no pasaron desapercibidos para el hito de la mejora de las propiedades térmicas de los fluidos transferentes de calor, pues podrían resolver los problemas generados de usar sólidos micrométricos, tal y como se ha descrito anteriormente. Así, en 1995, en el Laboratorio Nacional Argonne (EE.UU), Choi propone el término "*nanofluido*" para aquellos fluidos que contienen un nanomaterial en

suspensión [2]. Previamente, en 1993, se habían registrado antecedentes en este campo, como la patente alemana de A. Grimm basada en fluidos transferentes de calor que contenían alúmina en polvo [3], el trabajo de Masuda y colaboradores con nanopartículas de óxidos metálicos [4] o la conferencia de V. Gass [5].

Esta nueva categoría de fluidos transferentes de calor mostraron, entre otras características, una mayor estabilidad temporal, una menor tendencia del nanomaterial a fenómenos de aglomeración y precipitación, una disminución de los inconvenientes de tipo ingenieril y, de manera determinante, se obtuvieron sustanciales mejoras de las propiedades térmicas, especialmente de la conductividad térmica, en comparación con los fluidos bases, y con la suspensión de sólidos micrométricos.

Las siguientes investigaciones centraron su interés en el estudio de la mejora de la conductividad térmica de los nanofluidos respecto al fluido base debido a la adición de nanopartículas, principalmente óxidos metálicos. Los trabajos demostraron que la conductividad térmica tenía una fuerte dependencia tanto del nanomaterial y su concentración, como del fluido base donde es dispersado. En 1999, Wang y colaboradores [6] estudiaron la conductividad térmica en nanofluidos de Al_2O_3 y CuO dispersados en cuatro fluidos bases: agua, etilenglicol, aceite de ingeniería y el fluido de las bombas de vacío, encontrando la misma tendencia en todos los casos para ambos óxidos metálicos: la conductividad térmica aumentaba con la concentración del nanomaterial. Obtuvieron mejoras del 26% y del 40% de conductividad térmica respecto al etilenglicol cuando las concentraciones volumétricas de Al_2O_3 eran 5% y 8%, respectivamente. Ese mismo año, Lee y colaboradores [7] prepararon nanofluidos basados en los mismos óxidos, en agua y etilenglicol, y demostraron que, para un mismo nanomaterial, la conductividad térmica de los nanofluidos preparados en etilenglicol siempre eran mayores que los preparados en agua; y que, usando el mismo fluido base y la misma concentración volumétrica, los nanofluidos basados en CuO presentaban mayor conductividad térmica que los análogos en Al_2O_3. Así, para una concentración volumétrica del 4%, y usando etilenglicol como fluido base, el nanofluido con CuO mostraba un incremento en conductividad térmica del 20%, frente al 12% de mejora para el nanofluido con Al_2O_3.

En este punto, se estableció una relación entre estos dos estudios y el previo de Masuda y colaboradores [4], que ya habían investigado y reportado cambios significativos de las propiedades termofísicas de un fluido cuando se dispersaban nanopartículas de óxidos

metálicos en él, y su posible aplicación como fluidos de transferencia de calor por convección. Para un nanofluido con una concentración volumétrica del 3% de Al_2O_3 en agua, Masuda obtuvo una mejora en la conductividad térmica del 20%, Wang del 12% y Lee del 8%. Aunque cada autor preparó el nanofluido usando una técnica distinta que afectaba a la morfología del nanomaterial, e incluso usaron aditivos para mantener la estabilidad del nanofluido, la principal diferencia entre los tres nanofluidos radicaba en el tamaño de las nanopartículas: Masuda empleó nanopartículas de Al_2O_3 con 13 nm de diámetro y obtuvo la mejora más significativa, Wang usó nanopartículas de 28 nm de diámetro y consiguió una mejora intermedia, y Lee obtuvo la mejora más discreta, usando el tamaño de nanopartículas más grande, de 38 nm de diámetro. Esto dejó entrever que la conductividad térmica no sólo dependía de la concentración del nanomaterial, sino que el tamaño de partícula tenía un efecto significativo.

Un año después, Eastman y colaboradores [8] obtuvieron, para la misma concentración de nanomaterial, un mayor incremento en conductividad térmica en nanofluidos con cobre metálico (de 10 nm de diámetro) que en nanofluidos de CuO (de 35 nm de diámetro), atribuyendo este resultado al diferente tamaño de partícula. Además, constataron una mejor estabilidad y un mayor incremento de la conductividad térmica en nanofluidos preparados con cobre en etilenglicol cuando usaban ácido tioglicólico como surfactante, obteniendo una mejora del 40% en presencia del surfactante, y de un 5% en ausencia de éste, para una misma concentración volumétrica de nanomaterial del 0.3%.

La morfología también desempeña un importante papel en la mejora de la conductividad térmica de los nanofluidos. En 2002, Xie y colaboradores [9] estudiaron el efecto de la morfología del nanomaterial sobre la conductividad térmica. Prepararon y estudiaron nanofluidos basados en SiC con dos morfologías: nanopartículas esféricas de 26 nm de diámetro y cilíndricas de 600 nm de diámetro; dispersadas en agua y en etilenglicol. Para una misma concentración volumétrica del 4%, obtuvieron un mayor incremento de conductividad térmica para el nanomaterial cilíndrico (del 23%) que para el nanomaterial esférico (del 15%) a pesar del menor tamaño de partícula. Murshed y colaboradores [10] en 2005, prepararon nanofluidos en agua usando nanopartículas esféricas de TiO_2 de 15 nm de diámetro y cilíndricas del mismo óxido de 10x40 nm, obteniendo la tendencia prevista: la conductividad térmica de cada nanofluido aumentaba con la concentración de nanomaterial, y para una misma concentración, la mejora de la conductividad térmica era del 32% para el nanofluido con nanomaterial en forma cilíndrica, frente a una mejora del 29% para el nanomaterial con forma esférica.

Estos y otros trabajos demostraban la dependencia de la conductividad térmica con factores relacionados con el tipo de nanomaterial, su tamaño y concentración, y el fluido base donde es dispersado. Sin embargo, factores como la temperatura, el efecto de *clustering* o reagrupamiento, o el pH, también afectan a la conductividad térmica de los nanofluidos. En 2010, Teng y colaboradores [11] estudiaron la conductividad térmica de nanofluidos basados en Al_2O_3 con tres tamaños diferentes (20, 50 y 100 nm de diámetro) y la relación con el aumento de concentración (de 0.5% a 2% en peso) y temperatura (10, 30 y 50ºC), obteniendo una tendencia de la conductividad térmica a aumentar cuanto menor era el tamaño de nanopartícula y cuando aumentaba tanto la concentración como la temperatura. En 2006, Hong y colaboradores [12] investigaron el efecto de reagrupamiento de las nanopartículas de hierro metálico, de 10 nm de diámetro, en nanofluidos preparados en etilenglicol. Comprobaron que cuando el nanofluido era sometido a ultrasonidos, presentaba mayores valores de conductividad térmica a mayor tiempo de aplicación; sin embargo, una vez en reposo, el nanomaterial se reagrupaba con el tiempo, aumentando el tamaño de partícula debido a la formación de *clústere*s, y provocando una disminución de la conductividad térmica respecto a la obtenida instantes después de la aplicación de ultrasonidos. Los estudios de Lee y colaboradores [13] y Karthik y colaboradores [14] sobre la influencia del pH en la conductividad térmica de nanofluidos de CuO en agua, demostraron que el pH afecta a la estabilidad del sistema al modificar la carga superficial de las nanopartículas y, por tanto, al número de nanopartículas sin aglomerar en dispersión, que afecta de manera directa a la conductividad térmica.

Los trabajos de Keblinski [15], o Eastman [16] entre otros investigadores, reportaron los posibles mecanismos que explicarían el incremento anómalo observado en la conductividad térmica de un fluido debido a la presencia de un sólido nanométrico dispersado. Actualmente, debido a la complejidad de los sistemas, la comunidad científica aún no ha alcanzado un consenso en este aspecto [17]. Los principales mecanismos propuestos fueron:

- La movilidad de las nanopartículas (movimiento browniano) debido al fluido. El intercambio energético que surge del contacto directo entre nanopartículas al colisionar podría traducirse en un incremento de la conductividad térmica. Estas colisiones surgen del propio movimiento browniano de las nanopartículas, aunque este es demasiado lento como para transportar e intercambiar cantidades significativas de calor. Sin embargo, la temperatura afecta de manera sustancial a este movimiento: al aumentar la temperatura, se produce un aumento de la energía cinética de las partículas al aumentar la velocidad

de las mismas: a menor tamaño, mayor velocidad adquirirían y mayor sería el número de colisiones, lo que provocaría un aumento considerable de la conductividad térmica. Por lo tanto, aunque el movimiento browniano no dé lugar a un aumento drástico de conductividad térmica, si puede jugar un rol importante, por ejemplo, en la formación de *clústere*s que, a la postre, afecte de manera directa a las propiedades térmicas.

- Interfaz líquido/sólido. Las moléculas del líquido forman estructuras ordenadas en la superficie de los sólidos, componiendo capas que tienen propiedades termofísicas diferentes al líquido (*bulk*) y a las nanopartículas sólidas. Estas monocapas presentan valores intermedios de conductividad térmica entre el líquido y el sólido, y por tanto, se podría esperar un aumento de la conductividad térmica del nanofluido respecto al fluido base, aunque bien es cierto que este aumento no sería producto únicamente de este fenómeno.
- Naturaleza del transporte de calor en nanopartículas. Las teorías macroscópicas sugieren que el transporte de calor se produce por difusión. En sólidos cristalinos, el calor es transportado por fonones, esto es, por propagación de vibraciones reticulares. Estos fonones se crean y se propagan aleatoriamente en todas las direcciones y pueden interactuar entre ellos. Un fonón involucra un grupo de vibraciones periódicas con grandes longitudes de onda, principalmente en sólidos, y tales vibraciones generarían energía, lo que llevaría a una variación de temperatura y por ende una transferencia de calor (conocido como transporte de calor balístico).
- Reagrupamiento o *clustering*. Si las nanopartículas se reagrupan formando redes, se formarían caminos con menor resistencia térmica que tendrían un efecto positivo en la conductividad térmica. Además, para que exista un flujo de calor no se necesita un contacto físico entre partículas, sino una distancia muy próxima, y los *clústeres* formados exhiben un área superficial considerable, lo que repercute en una inusual mejora de la conductividad térmica. Sin embargo, esto conlleva dos inconvenientes: primero, la formación prolongada de *clústeres* en el tiempo daría lugar a aglomerados de cierto peso que acabarían precipitando; y segundo, a bajas concentraciones de nanomaterial, la reagrupación crearía zonas de líquido de alta resistencia térmica por estar exentas de material sólido. Ambos problemas provocarían una disminución de la conductividad térmica.
- Carga superficial. El pH es un factor que afecta fuertemente a la carga superficial de las partículas y ésta, directamente, a la conductividad térmica. Cuando el pH del nanofluido

se aleja de su punto isoeléctrico, la carga superficial y la densidad de carga aumenta, lo que provoca repulsiones electrostáticas y evitan fenómenos de aglomeración, y por tanto, habría mayor concentración de nanomaterial disperso que podría resultar en un aumento en valores de conductividad térmica. Por otro lado, cuando el nanofluido se encuentra en el punto isoeléctrico, la carga superficial es muy baja o cero, y provocaría la aglomeración del nanomaterial, y la consiguiente pérdida de nanomaterial en suspensión. Dependiendo de la naturaleza del sistema, esta aglomeración puede mejorar otros procesos, como la formación de *clústeres* o el transporte de calor por fonones, lo que conllevaría a una mejora de la conductividad térmica.

Desde un punto de vista teórico, se han desarrollado modelos mediante fórmulas matemáticas que predicen o aproximan este aumento drástico de conductividad térmica, aunque actualmente ningún modelo goza de una predicción exacta [17]. Desde el primer modelo de Maxwell en 1904 para una simple mezcla de dos componentes, hasta las últimas y más recientes aproximaciones, los factores que experimentalmente podían tener un efecto en el aumento de la conductividad térmica (expuestos anteriormente) y los factores que afectan al nanomaterial (especialmente la morfología), han ido reforzando las, cada vez más complejas, fórmulas.

El primer modelo de Maxwell [18] fue propuesto para mezclas líquido-sólido con partículas de gran tamaño. Este modelo (ecuación 4.1, Tabla 4.1) sólo tiene en cuenta las conductividades térmicas del nanomaterial (únicamente con morfología esférica) y del fluido base, y la fracción volumétrica del sólido. Cuando la fracción volumétrica del sólido es suficientemente alta, el modelo de Maxwell empieza a fallar en las predicciones de conductividad térmica. Hamilton y Crosser [19], en 1962, propusieron a partir del modelo de Maxwell, un modelo (ecuación 4.2, Tabla 4.1) que incluye la fracción volumétrica de nanopartículas $\boldsymbol{\phi}$ y considera la morfología no esférica del nanomaterial usando el factor de forma empírica $\boldsymbol{n}$ dado por $n = {}^{3}/_{\psi}$, donde $\boldsymbol{\psi}$ es definido como la esfericidad de la partícula. Si esta esfericidad es igual a 1, el modelo de Hamilton-Crosser es exactamente igual al modelo de Maxwell. Sin embargo, estas consideraciones limitan las predicciones de los modelos clásicos y, a su vez, éstos asumen que el calor se transfiere por difusión tanto en el fluido como en el sólido, dando como resultado buenas aproximaciones para suspensiones de orden macro y milimétricas, pero generalmente valores subestimados de conductividad térmica en el caso de nanofluidos [20].

Recientemente, los estudios teóricos realizados y los nuevos modelos propuestos han tenido en cuenta los mecanismos de transferencia de calor que podrían explicar el aumento anómalo de la conductividad térmica. Uno de los factores que minimiza la diferencia entre los resultados experimentales y los predichos teóricamente es la consideración de usar la fracción volumétrica efectiva. Desde el punto de vista de los mecanismos expuestos anteriormente, la mejora de la conductividad térmica puede ser debida a la formación de una nanocapa ordenada en una interfaz sólido-líquido, que hace que las moléculas del líquido tengan mayor facilidad para conducir el calor cuando forman parte de esa capa, que cuando forma parte del líquido masivo (*bulk*). Este efecto no tiene importancia para partículas micro o milimétricas, pero si es muy significativo para nanopartículas. Yu y Choi [21] propusieron en 2003 un modelo (ecuación 4.3, Tabla 4.1), que consideraba que la nanocapa tiene dimensiones nanométricas y propiedades de semi-sólido, y que la fracción volumétrica efectiva $\boldsymbol{\phi_{eff}}$ se estimaría mediante la aproximación $\phi_{eff} = \phi(1+\beta)^3$, donde $\boldsymbol{\beta}$ es la relación entre el espesor de la nanocapa y el diámetro de la nanopartícula. Ese mismo año, Xuan y colaboradores [22] propusieron un modelo (ecuación 4.4, Tabla 4.1), en el cual consideraban el movimiento browniano y el reagrupamiento de nanopartículas o *clustering*, donde además, intervienen la densidad y el calor específico isobárico de la nanopartícula, el radio aparente del *clúster* ($\boldsymbol{r_{cl}}$, estimado experimentalmente) y la viscosidad $\boldsymbol{\mu}$ del fluido base. El primer término de este modelo es íntegramente el modelo de Maxwell, mientras que el segundo término es la participación del movimiento browniano de las nanopartículas. En el año 2004, Koo y Kleinstreuer [23] combinan en su modelo (ecuación 4.5, Tabla 4.1) el movimiento browniano con el modelo de Hamilton-Crosser, considerando la presencia de agregados en cuanto a su conductividad y su diámetro (estimado experimentalmente), un término $\boldsymbol{\beta}$ que depende del tipo de nanopartícula y que se relaciona con las interacciones nanopartícula-fluido, y una función $\boldsymbol{f(T,\phi)}$ dependiente de la temperatura y de la fracción volumétrica.

Tabla 4.1. Modelos para la predicción de la conductividad térmica efectiva $\boldsymbol{k_{eff}}$ de los nanofluidos, donde $\boldsymbol{k_f}$, $\boldsymbol{k_p}$ y $\boldsymbol{k_a}$ son las conductividades térmicas del fluido, de la nanopartícula y del agregado; $\boldsymbol{\phi}$ y $\boldsymbol{\phi_{eff}}$ son la fracción volumétrica y la fracción volumétrica efectiva; $\boldsymbol{n}$ es el factor de forma empírica; $\boldsymbol{\rho_p}$ y $\boldsymbol{C_{P,np}}$ son la densidad y el calor específico isobárico de la nanopartícula; $\boldsymbol{\kappa_B}$ es la constante de Boltzmann; $\boldsymbol{r_{cl}}$ es el radio aparente del *clúster*; $\boldsymbol{\mu}$ es la viscosidad del fluido base; $\boldsymbol{d_a}$ es el diámetro del agregado; el término $\boldsymbol{\beta}$ dependiente del tipo de nanopartícula y una función $\boldsymbol{f(T,\phi)}$ dependiente de la temperatura y de la fracción volumétrica.

Ec. Maxwell (1904) [18]

$$k_{eff} = \frac{k_p + 2k_f + 2(k_p - k_f)\phi}{k_p + 2k_f - (k_p - k_f)\phi} k_f \tag{4.1}$$

Ec. Hamilton-Crosser (1962) [19]

$$k_{eff} = \frac{k_p + (n-1)k_f - (n-1)(k_f - k_p)\phi}{k_p + (n-1)k_f + (k_f - k_p)\phi} k_f \tag{4.2}$$

Ec. Yu-Choi (2003) [21]

$$k_{eff} = \frac{k_p + (n+1)k_f - \phi_{eff}(n-1)(k_f - k_p)}{k_p + (n+1)k_f + \phi_{eff}(k_f - k_p)} k_f \tag{4.3}$$

Ec. Xuan (2003) [22]

$$k_{eff} = \frac{k_p + 2k_f - 2\phi(k_f - k_p)}{k_p + 2k_f + \phi(k_f - k_p)} k_f + \frac{\rho_p \phi C_{p_p}}{2k_f} \sqrt{\frac{\kappa_B T}{3\pi r_{cl} \mu_f} k_f} \tag{4.4}$$

Ec. Koo- Kleinstreuer (2004) [23]

$$k_{eff} = \frac{k_a + 2k_f - 2\phi_{eff}(k_f - k_a)}{k_a + 2k_f + \phi_{eff}(k_f - k_a)} k_f + 5 \cdot 10^4 \beta \phi_{eff} \rho_p C_{p_p} \sqrt{\frac{\kappa_B T}{\rho_p d_a}} f(T,\phi) \tag{4.5}$$

La adición y dispersión de nanomaterial no sólo afecta a las propiedades térmicas del fluido base, sino también a las propiedades reológicas del mismo. La reología es el estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos. Aunque entre los pioneros en esta rama de la ciencia podemos encontrar a Isaac Newton o Robert Hooke (con estudios acerca de fluidos viscosos ideales y sólidos elásticos), la reología moderna fue sugerida en 1929 por Eugene Cook Bingham [24], y centra sus estudios en sistemas complejos que presentan simultáneamente propiedades elásticas y viscosas, es decir, materiales viscoelásticos, como los plásticos, las fibras, los lubricantes, las suspensiones y emulsiones, etc. La viscosidad es un parámetro decisivo en el diseño de los nanofluidos y en su futura aplicabilidad como fluido transferente de calor, ya que muchos inconvenientes de tipo ingenieril (como la potencia o presión de bombeo) o el coeficiente de transferencia de calor, dependen en gran medida de esta propiedad [25]. Por ende, el estudio de propiedades reológicas, especialmente la viscosidad, es un importante y esencial factor en el campo de los nanofluidos.

Masuda [4] fue el primero en medir la viscosidad de nanofluidos con óxidos metálicos en agua, en un rango de temperaturas entre 20-70ºC, encontrando que la viscosidad del

nanofluido disminuye con el aumento de la temperatura y que, a una temperatura fija, la viscosidad del nanofluido aumenta con la concentración de nanomaterial. Pak y Cho [26] estudiaron la viscosidad en nanofluidos de Al_2O_3 y TiO_2 en un rango de concentraciones volumétricas entre 1-10%, y encontraron la tendencia ya descrita previamente por Masuda, obteniendo un 200% de aumento en la viscosidad para una concentración volumétrica del 10%. Además, reportaron un cambio en el comportamiento viscoso en los nanofluidos, que dejaron de comportarse como un fluido newtoniano cuando la concentración volumétrica de Al_2O_3 es superior a 3%. Por otro lado, Wang y colaboradores [6] obtuvieron un incremento de la viscosidad del 30% cuando la concentración volumétrica de Al_2O_3 en agua era del 3%, observando además que el grado de dispersión del nanomaterial dentro del fluido base también tiene un efecto en la variación de viscosidad, siendo ésta menor cuanto mayor sea el grado de dispersión.

En 2008, Murshed y colaboradores [27] investigaron el efecto de la temperatura en un rango de 20-60ºC sobre la conductividad térmica y la viscosidad, en nanofluidos basados en aluminio, Al_2O_3 y TiO_2, usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante, en agua, etilenglicol y aceite mineral como fluidos bases. Concluyeron que, pese al aumento de conductividad térmica con la temperatura y la concentración del nanomaterial, la viscosidad mostraba una tendencia similar respecto al fluido base, repercutiendo negativamente en términos de eficiencia. En 2009, Duangthongsuk y Wongwises [28] obtuvieron que para nanofluidos basados en TiO_2 en agua, aunque la viscosidad aumentaba con la concentración de nanomaterial y disminuía con la temperatura, en términos de eficiencia, el coeficiente de transferencia de calor variaba del 26% al 14% de mejora cuando la concentración volumétrica pasaba del 1% al 2%, lo que constataba el hecho de que, aunque la conductividad térmica aumentara, la variación de la viscosidad tenía un papel muy acusado en la eficiencia de la transferencia de calor. Posteriormente, en 2013, Sundar y colaboradores [29] investigaron la conductividad térmica y viscosidad de nanofluidos con nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 de 13 nm de diámetro en agua, usando CTAB como surfactante y observaron que para una concentración volumétrica del 2%, y una temperatura de 60ºC, la conductividad térmica del nanofluido aumentaba un 45% respecto al fluido base, pero se incrementa en tres veces la viscosidad del agua, lo que repercutía negativamente en la eficiencia del nanofluido.

El tamaño y la forma de la partícula, como ocurre para la conductividad térmica, también tienen su efecto en la variación de valores de viscosidad. En 2008, Nguyen y colaboradores [30]

estudiaron el efecto del tamaño de partícula en la viscosidad de nanofluidos de Al_2O_3 en agua (con diámetros de partícula de 36 y 47 nm), encontrando que solamente cuando la concentración del nanomaterial es alta se puede apreciar un efecto notable. No obstante, la investigación de Timofeeva y colaboradores en 2009 [31] se centró en cómo la morfología del nanomaterial afecta a la viscosidad. Utilizando cuatro tipos de formas diferentes de nanopartículas de Al_2O_3 (forma de botón o *platelet*, forma de hoja o *blade*, de forma cilíndrica y de ladrillo) y una mezcla de agua y etilenglicol (50/50) como fluido base, observaron que el comportamiento newtoniano del nanofluido es dependiente de la forma de la partícula y por tanto ésta tiene un efecto significativo en la variación de viscosidad.

Por tanto, los parámetros que influyen en la conductividad térmica del nanofluido también tienen un efecto, en gran medida, en la viscosidad. Generalmente, la viscosidad disminuye con un aumento de temperatura y aumenta con la concentración de nanomaterial (y con la presencia de surfactantes). Por otro lado, el tamaño y distribución del nanomaterial tiene una repercusión significativa, de forma que, a una misma concentración de nanomaterial, la viscosidad del nanofluido será mayor cuanto menor sea el tamaño de las nanopartículas. Además, nanofluidos que contengan una mayor distribución del tamaño de partícula, generarán más espacios entre moléculas del fluido base, lo que hace que el nanofluido fluya más, y tenga un menor valor de viscosidad. Por último, al estudiar un nanofluido también es interesante conocer si presenta un comportamiento como fluido newtoniano o no-newtoniano. En un fluido newtoniano, la velocidad de deformación es proporcional al esfuerzo tangencial; y la relación entre ambas es una constante llamada viscosidad, la cual solamente depende de la temperatura y no de la velocidad de deformación ni del tiempo. Generalmente, a bajas concentraciones de nanomaterial, los nanofluidos suelen presentar un comportamiento newtoniano. A medida que la velocidad de deformación aumenta, las interacciones entre nanopartículas comienzan a debilitarse, presentando bajos valores de viscosidad.

De forma análoga al caso de la conductividad térmica, se han desarrollado algunos modelos teóricos para predecir la viscosidad de los nanofluidos, usando fórmulas para mezclas bifásicas. El primer modelo teórico (ecuación 4.6, Tabla 4.2) fue propuesto por Einstein [32] en 1906 para nanofluidos con baja concentración de partículas (<0.02 vol.%) y morfología esférica. Posteriormente, se han propuesto modelos que consideran los fenómenos y mecanismos previamente citados para la variación de conductividad térmica. Brinkman [33], en 1952, extendió el modelo de Einstein para concentraciones de hasta 4 vol.% (ecuación 4.7,

Tabla 4.2). Batchelor [34], en 1977, consideró el movimiento browniano de las nanopartículas en su modelo (ecuación 4.8, Tabla 4.2). Recientemente, Nguyen y colaboradores [30] en 2007, propusieron un modelo (ecuación 4.9, Tabla 4.2) para predecir la viscosidad de nanofluidos con concentración de nanopartículas entre 1 y 4 vol.%; y Masoumi [35], en 2009, consideró la influencia de la temperatura, la densidad de la nanopartícula y las propiedades físicas del fluido base (ecuación 4.10, Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Modelos para la predicción de la viscosidad $\boldsymbol{\mu}$ de los nanofluidos, donde $\boldsymbol{\mu_f}$ es la viscosidad del fluido; $\boldsymbol{\phi}$ es la fracción volumétrica; $\boldsymbol{T}$ es la temperatura; $\boldsymbol{C}$ es un factor de corrección que depende del tamaño y concentración del nanomaterial; $\boldsymbol{\rho_p}$ es la densidad de la nanopartícula; $\boldsymbol{V_B}$ es la velocidad browniana; $\boldsymbol{d}$ es el diámetro de la nanopartícula y $\boldsymbol{l}$ es el espacio entre partículas.

Ec. Einstein (1906) [32]

$$\mu = \mu_f(1 + 2.5\phi) \tag{4.6}$$

Ec. Brinkman (1952) [33]

$$\mu = \mu_f \frac{1}{(1-\phi)^{2.5}} \tag{4.7}$$

Ec. Batchelor (1977) [34]

$$\mu = \mu_f(1 + 2.5\phi + 6.25\phi^2) \tag{4.8}$$

Ec. Nguyen (2007) [30]

$$\mu = \mu_f(1.125 - 0.0007\,T) \tag{4.9}$$

Ec. Masoumi (2009) [35]

$$\mu = \mu_f + \frac{\rho_p V_B d^2}{72\,C\,l} \tag{4.10}$$

Otras propiedades de relevante importancia en el estudio de los nanofluidos son la densidad y el calor específico isobárico, aunque el número de referencias y trabajos relacionados con estas propiedades es bastante menor en comparación con los trabajos que centran su interés en la conductividad térmica y la viscosidad.

Como la densidad de los sólidos es mayor que la de los líquidos, cabe esperar que la adición de nanomaterial y de otros agentes (como los surfactantes) dé como resultado un aumento de la densidad del nanofluido respecto al fluido base original, es lo que se conoce como la regla de las mezclas simples, si bien este aumento no es tan drástico como el de la viscosidad. Se estiman variaciones menores del 5% para nanofluidos con una concentración volumétrica del 1% [16], aunque algunos trabajos, como el de Sommers y Yerkes [36] presenten

aumentos menores del 5% con concentraciones volumétricas por debajo del 5% en nanofluidos basados en Al_2O_3 en propanol. La densidad de un nanofluido $\boldsymbol{\rho_{nf}}$ se predice según la regla de las mezclas simples según la ecuación 4.11 [26]:

$$\rho_{nf} = \phi\, \rho_{np} + (1 - \phi)\rho_{fb} \tag{4.11}$$

donde $\boldsymbol{\rho_{fb}}$ y $\boldsymbol{\rho_{np}}$ son las densidades del fluido base y de la nanopartícula, respectivamente, y $\boldsymbol{\phi}$ ha sido definida previamente.

Por otro lado, los sólidos suelen presentar valores de calor específico isobárico menores que los líquidos a la misma temperatura. Por tanto, la adición de nanopartículas en un fluido base va a resultar en una disminución del calor específico isobárico, lo que implica que, para el mismo incremento de temperatura, la energía térmica necesaria es menor para el nanofluido que para el fluido base.

Así, según la teoría de las mezclas simples de gases ideales, el calor específico isobárico del nanofluido $\boldsymbol{C_{P,nf}}$ se puede estimar, según la ecuación 4.12, como [26]:

$$C_{P,nf} = \phi\, C_{P,np} + (1 - \phi)\, C_{P,fb} \tag{4.12}$$

donde $\boldsymbol{C_{P,fb}}$ y $\boldsymbol{C_{P,np}}$ son el calor específico isobárico del fluido base y de la nanopartícula, respectivamente. Esta ecuación fue modificada por Xuan y Roetzel [37], introduciendo el término de densidad (ecuación 4.13):

$$\rho_{nf}\, C_{P,nf} = \phi\, \rho_{np}\, C_{P,np} + \rho_{fb}\, (1 - \phi)\, C_{P,fb} \tag{4.13}$$

La bibliografía reporta valores más bajos de calor específico isobárico en los nanofluidos respecto al fluido base, como por ejemplo, el descenso de aproximadamente un 8% comparado con el agua, usado como fluido base, en nanofluidos con una concentración volumétrica del 3% de Al_2O_3, obtenido por Eastman y colaboradores [16].

Sin embargo, frente a esta tendencia extendida, también se encuentran casos de nanofluidos que presentan un aumento de calor específico isobárico en comparación con el fluido base. Shin y Banerjee [38, 39] obtuvieron mejoras en el calor específico isobárico del 14% para nanofluidos con una fracción volumétrica del 0.6% de SiO_2 en sales de cloruro eutécticas como fluido base. Observaron la formación de sub-estructuras internas del

nanomaterial en forma de redes, que presentaban propiedades de "semi-sólido", dando como resultado una mejora del calor específico isobárico. Expusieron tres modelos que podrían explicar esta anómala mejora:

I. Mayor energía superficial. Los átomos que se encuentran en la superficie de las nanopartículas están menos limitados en cuanto a enlaces, por lo que vibran a menor frecuencia y mayor amplitud, lo que provoca una mayor energía superficial, que además es más destacable cuanto menor es el nanomaterial dispersado en el fluido.
II. Energía de interacción fluido-sólido. Las nanopartículas presentan altos valores de área superficial por unidad de masa, lo que causa una gran resistencia térmica en la interfaz entre la nanopartícula y las moléculas del líquido, la cual es insignificante a escala macrométrica. Esta resistencia debe actuar como almacenamiento térmico adicional, producto de las interacciones entre las energías de vibración de las nanopartículas y las moléculas del líquido alrededor de las mismas, lo que provoca un aumento del calor específico isobárico.
III. Formación de una capa "semi-sólida". Las moléculas del líquido crean una capa alrededor de las nanopartículas, cuyo espesor dependerá en gran medida de la energía superficial de la nanopartícula, y que presenta propiedades de "semi-sólidos": valores más altos que las nanopartículas dispersadas en el *bulk*, y que contribuyen a un aumento del calor específico isobárico.

Por lo tanto, la adición de nanomaterial en el seno de un fluido base modifica una serie de propiedades que pueden ser predichas, con mayor o menor precisión, por aproximaciones matemáticas, y se asume que en estos sistemas ocurren fenómenos y mecanismos que suscitan la imposibilidad de considerar a los nanofluidos como una simple mezcla de dos materiales.

La experimentación y el uso de modelos teóricos para comprender y definir cualquier fenómeno natural no son las únicas metodologías usadas actualmente. El meteórico desarrollo de los ordenadores que ha tenido lugar desde la década de los 50 hasta la actualidad, unido a la irrupción del uso de ordenadores para la resolución de problemas en el ámbito científico, han ocasionado que el conocimiento se vea sustancialmente alimentado por una nueva metodología: la simulación por ordenador.

Introducida como herramienta científica a comienzos de la década de los 50, la simulación por ordenador como nueva metodología tiene como trabajo pionero el

correspondiente a Metropolis y colaboradores [40] usando un novedoso método basado en la generación de números aleatorios, bautizado como simulación por Monte Carlo. Poco tiempo después, en 1957, apareció el primer trabajo que usó simulaciones por Dinámica Molecular (MD, Molecular Dynamics), cuando Alder y Wainwright [41] utilizaron esta técnica para investigar el diagrama de fases de un modelo de esferas rígidas. Como primeros estudios con Dinámica Molecular encontramos los trabajos de Gibson, Vineyard y colaboradores [42] que en 1960, realizaron la primera simulación de MD de un material real compuesto de 500 átomos de cobre formando una estructura cristalina; y Rahman [43], en 1964, que analizó las interacciones atractivas y repulsivas de un sistema compuesto por 864 átomos de argón.

El número de investigaciones en el ámbito científico que han simulado sistemas reales usando técnicas computacionales, desde esa fecha hasta la actualidad, ha ido en constante aumento, favorecido por la mejora de los ordenadores (rendimiento, velocidad de procesamiento de datos, capacidad de almacenamiento, etc.), y por el interés en conocer y comprender todo el mundo nanotecnológico, instaurándose hoy en día como una herramienta clave para complementar los estudios e investigaciones científicas experimentales.

Concretamente dentro del campo de los nanofluidos, las simulaciones usando diferentes métodos o técnicas en general, y de Dinámica Molecular en particular, han promovido el mayor y mejor conocimiento sobre estos sistemas y los fenómenos que en ellos tienen lugar. Entre los trabajos más destacados en este ámbito se podrían señalar, entre otros, la investigación en 2004 de Xue y colaboradores [44] que usaron simulaciones de MD para investigar el efecto de la ordenación de la interfaz líquido-sólido sobre la resistencia térmica, encontrando que no se producía ningún efecto en el transporte térmico por parte de una capa monoatómica de fluido base y descartaron este mecanismo como responsable de la mejora de la conductividad térmica en nanofluidos; Shenogin y colaboradores [45] emplearon simulaciones de MD clásica para estudiar la resistencia interfacial para el flujo de calor entre un nanotubo de carbono y octano líquido, descubriendo que tal resistencia tiene un notable valor debido al débil acoplamiento entre el nanotubo y el líquido, que se reduce a medida que aumenta la longitud del nanotubo. En 2006, Vladkov y Barrat [46] reportaron mediante simulaciones de MD que el efecto del confinamiento, la masa de partículas y el movimiento browniano influyen en transferencia térmica entre el fluido base y las nanopartículas y mostraron que, en ausencia de efectos colectivos, la conductividad térmica del nanofluido está bien descrita por el modelo clásico de Maxwell. Ese mismo año, Prasher y colaboradores [47] estudiaron mediante MD el efecto de

la formación de *clústeres* en la conductividad térmica, demostrando que tales agregados son responsables de la mejora de dicha propiedad. Sarkar y Selvam [48] en 2007, usando simulaciones de MD calcularon la conductividad térmica de nanofluidos basados en cobre usando argón líquido como fluido base, para una sola nanopartícula y para fracciones volumétricas variables, e investigaron los posibles mecanismos involucrados en el transporte térmico a nivel atómico, reportando que el incremento en el movimiento de las moléculas líquidas en presencia de nanopartículas causaba un aumento de la conductividad térmica en los nanofluidos. En 2008, Sankar y colaboradores [49] propusieron un enfoque teórico basado en MD para la estimación de la mejora de la conductividad térmica por la suspensión de nanopartículas de platino en agua, encontrando resultados acordes con los resultados experimentales existentes y los predichos por teorías convencionales. Ya en 2012, Kang y colaboradores [50] utilizaron varias nanopartículas dentro de la caja de simulación para recrear los efectos de agregación del nanomaterial en la conductividad térmica y la viscosidad mediante MD. Por su parte, Babaei y colaboradores [51] aplicaron el método de Green-Kubo en MD para varios sistemas, entre ellos nanofluidos, sin observar una clara diferencia cuando el nanomaterial está suficientemente disperso, y subrayaron la importancia de definir correctamente las energías promedios en la evaluación del transporte de calor. Ese mismo año, Dang y colaboradores [52] llevaron a cabo simulaciones de MD para estudiar los efectos de solvatación y las interacciones entre partículas metálicas en n-hexano, metanol y agua, demostrando que las moléculas de metanol y agua se unen a los sitios de coordinación de los metales, mientras que las moléculas de n-hexano eran influenciadas significativamente por nanopartículas solvatadas; por último, Lin y colaboradores [53] confirmaron la mejora de conductividad térmica de nanofluidos con nanopartículas de cobre suspendidas en etilenglicol con la fracción volumétrica y el tamaño de nanopartícula, y revelaron los mecanismos causantes de estas mejoras a nivel molecular usando MD.

El número de investigaciones realizadas sobre nanofluidos desde 1995 [2] hasta la actualidad ha ido en continuo aumento y, si bien es cierto que la conductividad térmica y la viscosidad han sido las dos propiedades más estudiadas, numerosos autores han completado y aportado al conocimiento y entendimiento de los nanofluidos estudios sobre las técnicas de preparación de nanofluidos, uso de multitud de nanomateriales y fluidos bases, seguimiento de la estabilidad temporal mediante diferentes técnicas, adición de surfactantes, aplicación de ultrasonidos, evaluación de la densidad y el calor específico isobárico, perspectivas teóricas

mediante simulaciones por diferentes métodos (Dinámica Molecular, Monte Carlo, DFT, etc.), y la apertura de diversos y más variados campos de aplicación.

Sin embargo, entre todas estas alternativas, pocos son los trabajos realizados hasta la fecha que centren la aplicación de los nanofluidos de una forma directa a la energía solar de concentración, utilizando como fluido base el fluido transferente de calor usado en tales instalaciones y caracterizando el nanofluido desde un punto de vista tanto experimental como teórico, abordando el estudio y el seguimiento de la estabilidad y estimando la eficiencia en los procesos de transferencia térmica.

Como máximo exponente de este tipo de publicaciones se encuentra la realizada en 2016 por Navas y colaboradores [54], sobre nanofluidos basados en nanopartículas comerciales de cobre y níquel dispersadas en el fluido transferente de calor que es utilizado en las plantas CSP. Estos nanofluidos mostraron una buena estabilidad temporal, con tamaños de partícula que permanecían estables desde pocas horas después de su preparación. Obtuvieron aumentos de densidad y viscosidad para ambos nanofluidos, y valores más altos de calor específico isobárico (mejora del 15%) y conductividad térmica (mejora del 12.5%) respecto al fluido base para el caso de nanofluidos basados en cobre, que condujo a una mejora del coeficiente de transferencia de calor del 11% a temperatura ambiente, para una concentración másica del $5 \cdot 10^{-4}$ % p/p. Los nanofluidos de níquel, por su parte, no presentaron una mejora considerable.

A partir del enfoque teórico mediante simulaciones de MD, se estimaron propiedades dinámicas y térmicas para ambos nanofluidos, obteniéndose la misma tendencia que la conseguida experimentalmente: los nanofluidos de cobre mejoraban las propiedades térmicas del fluido base, y por su parte, los nanofluidos de níquel presentaban valores decrecientes. A su vez, se realizaron análisis de las propiedades estructurales de ambos sistemas para conocer la organización de las moléculas del fluido base alrededor de cada nanopartícula, observándose que el fluido base no se organizaba de la misma forma en cada caso, lo que demostraba taxativamente la diferencia entre ambos sistemas para el transporte de calor.

Este antecedente suscita un gran interés como modelo a seguir para los trabajos que sustentan la presente Tesis Doctoral: una línea de investigación centrada en la mejora de la eficiencia de nanofluidos estables para su aplicación directa en plantas CSP, fundamentada con enfoques experimentales y teóricos mediante simulaciones de Dinámica Molecular.

4.2. Bibliografía

[1] A.H. Elsheikh, S.W. Sharshir, M.E. Mostafa, F.A. Essa, M.K. Ahmed Ali, Applications of nanofluids in solar energy: A review of recent advances, Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 3483-3502.

[2] S.U.S. Choi, J.A. Eastman, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, ASME-Publications-Fed 231 (1995) 99-106.

[3] A. Grimm, Powdered aluminum-containing heat transfer fluids, German Patent DE 4131516 A 1 (1993).

[4] H. Masuda, A. Ebata, K. Teramae, N. Hishinuma, Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles. Dispersion of Al_2O_3, SiO_2 and TiO_2 ultra-fine particles, Netsu Bussei 7(4) (1993) 227-233.

[5] V. Gass, Nanofluid handling by micro-flow-sensor based on drag force measurements, Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems, Fort Lauderdale, USA, (1993) 167-172.

[6] X. Wang, X. Xu, S.U. S. Choi, Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture, Journal of Thermophysics and Heat Transfer 13(4) (1999) 474-480.

[7] S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, J.A. Eastman, Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME 121(2) (1999) 280-289.

[8] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, L.J. Thompson, Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, Applied Physics Letters 78(6) (2001) 718-720.

[9] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles, International Journal of Thermophysics 23(2) (2002) 571-580.

[10] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Enhanced thermal conductivity of TiO_2—water based nanofluids, Int. J. Therm. Sci. 44(4) (2005) 367-373.

[11] T.P. Teng, Y.H. Hung, T.C. Teng, H.E. Mo, H.G. Hsu, The effect of alumina/water nanofluid particle size on thermal conductivity, Applied Thermal Engineering 30(14) (2010) 2213-2218.

[12] K.S. Hong, T.K. Hong, H.S. Yang, Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles, Applied Physics Letters 88(3) (2006).

[13] D. Lee, J.W. Kim, B.G. Kim, A new parameter to control heat transport in nanofluids: surface charge state of the particle in suspension, The Journal of Physical Chemistry B 110(9) (2006) 4323-4328.

[14] R. Karthik, R.H. Nagarajan, B. Raja, P. Damodharan, Thermal conductivity of CuO–DI water nanofluids using 3-ω measurement technique in a suspended micro-wire, Experimental Thermal and Fluid Science 40 (2012) 1-9.

[15] P. Keblinski, S. Phillpot, S. Choi, J. Eastman, Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids), International Journal of Heat and Mass Transfer 45(4) (2002) 855-863.

[16] J.A. Eastman, S. Phillpot, S. Choi, P. Keblinski, Thermal transport in nanofluids, Annual Review of Materials Research 34 (2004) 219-246.

[17] M. Hadadian, S. Samiee, H. Ahmadzadeh, E.K. Goharshadi, Nanofluids for heat transfer enhancement – a review, Physical Chemistry Research 1 (2013) 1-33.

[18] J.C. Maxwell, J.J. Thompson, A treatise on electricity and magnetism, Clarendon (1904).

[19] R.L. Hamilton, O.K. Crosser, Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 1(3) (1962) 187-191.

[20] C. Kleinstreuer, Y. Feng, Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: a review, Nanoscale Research Letters 6(1) (2011) 229.

[21] W. Yu, S.U.S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model, Journal of Nanoparticle Research 5(1) (2003) 167-171.

[22] Y. Xuan, Q. Li, W. Hu, Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids, AIChE Journal 49(4) (2003) 1038-1043.

[23] J. Koo, C. Kleinstreuer, A new thermal conductivity model for nanofluids, Journal of Nanoparticle Research 6(6) (2004) 577-588.

[24] A. Nadai, Eugene Cook Bingham, Journal of Colloid Science 2(1) (1947) 1-5.

[25] S. Halelfadl, T. Maré, P. Estellé, Efficiency of carbon nanotubes water based nanofluids as coolants, Experimental Thermal and Fluid Science 53 (2014) 104-110.

[26] B.C. Pak, Y.I. Cho, Hydrodinamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles, Experimental Heat Transfer 11(2) (1998) 151-170.

[27] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids, International Journal of Thermal Sciences, 47(5) (2008) 560-568.

[28] W. Duangthongsuk, S. Wongwises, Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO_2-water nanofluids, Experimental Thermal and Fluid Science 33(4) (2009) 706-714.

[29] L. Syam Sundar, M.K. Singh, A.C.M. Sousa, Investigation of thermal conductivity and viscosity of Fe_3O_4 nanofluid for heat transfer applications, International Communications in Heat and Mass Transfer 44 (2013) 7-14.

[30] C.T. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy, N. Galanis, T. Maré, S. Boucher, H. Angue Mintsa, Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – Hysteresis phenomenon, International Journal of Heat and Fluid Flow 28(6) (2007) 1492-1506.

[31] E.V. Timofeeva, J.L. Routbort, D. Singh, Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids, Journal of Applied Physics 106(1) (2009) 014304.

[32] A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, Annalen der Physik 324(2) (1906) 289-306.

[33] H. Brinkman, The viscosity of concentrated suspensions and solutions, The Journal of Chemical Physics 20(4) (1952) 571-571.

[34] G. Batchelor, Journal Fluid Mechanical 83 (1977) 97.

[35] N. Masoumi, N. Sohrabi, A. Behzadmehr, A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids, Journal of Physics D: Applied Physics 42(5) (2009) 055501.

[36] A.D. Sommers, K.L. Yerkes, Experimental investigation into the convective heat transfer and system-level effects of Al_2O_3-propanol nanofluid, Journal of Nanoparticle Research 12(3) (2010) 1003-1014.

[37] Y. Xuan, W. Roetzel, Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids, International Journal of heat and Mass transfer 43(19) (2000) 3701-3707.

[38] D. Shin, D. Banerjee, Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications, International Journal of Heat and Mass Transfer 54(5-6) (2011) 1064-1070.

[39] D. Shin, D. Banerjee, Enhanced specific heat capacity of nanomaterials synthesized by dispersing silica nanoparticles in eutectic mixtures, Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME 135(3) (2013).

[40] N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo method, Journal of the American Statistical Association 44(247) (1949) 335-341.

[41] B. Alder, T. Wainwright, Phase transition for a hard sphere system, The Journal of Chemical Physics 27(5) (1957) 1208-1209.

[42] J. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G. Vineyard, Dynamics of radiation damage, Physical Review 120(4) (1960) 1229.

[43] A. Rahman, Correlations in the motion of atoms in liquid argon, Physical Review 136(2A) (1964) A405.

[44] L. Xue, P. Keblinski, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi, J.A. Eastman, Effect of liquid layering at the liquid–solid interface on thermal transport, International Journal of Heat and Mass Transfer 47(19) (2004) 4277-4284.

[45] S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, D.G. Cahill, Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites, Journal of Applied Physics 95(12) (2004) 8136-8144.

[46] M. Vladkov, J.L. Barrat, Modeling transient absorption and thermal conductivity in a simple nanofluid, Nano Letters 6(6) (2006) 1224-1228.

[47] R. Prasher, W. Evans, P. Meakin, J. Fish, P. Phelan, P. Keblinski, Effect of aggregation on thermal conduction in colloidal nanofluids, Applied Physics Letters 89(14) (2006) 143119.

[48] S. Sarkar, R.P. Selvam, Molecular dynamics simulation of effective thermal conductivity and study of enhanced thermal transport mechanism in nanofluids, Journal of Applied Physics 102(7) (2007) 074302.

[49] N. Sankar, N. Mathew, C.B. Sobhan, Molecular dynamics modeling of thermal conductivity enhancement in metal nanoparticle suspensions, International Communications in Heat and Mass Transfer 35(7) (2008) 867-872.

[50] H. Kang, Y. Zhang, M. Yang, L. Li, Molecular dynamics simulation on effect of nanoparticle aggregation on transport properties of a nanofluid, Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine 3(2) (2012) 021001.

[51] H. Babaei, P. Keblinski, J.M. Khodadadi, Equilibrium molecular dynamics determination of thermal conductivity for multi-component systems, Journal of Applied Physics 112(5) (2012) 054310.

[52] L.X. Dang, H.V. Annapureddy, X. Sun, P.K. Thallapally, B.P. McGrail, Understanding nanofluid stability through molecular simulation, Chemical Physics Letters 551 (2012) 115-120.

[53] Y.S. Lin, P.Y. Hsiao, C.C. Chieng, Thermophysical characteristics of ethylene glycol-based copper nanofluids using nonequilibrium and equilibrium methods, International Journal of Thermal Sciences, 62 (2012) 56-60.

[54] J. Navas, A. Sanchez-Coronilla, E.I. Martin, M. Teruel, J.J. Gallardo, T. Aguilar, R. Gomez-Villarejo, R. Alcantara, C. Fernandez-Lorenzo, J.C. Pinero, J. Martin-Calleja, On the enhancement of heat transfer fluid for concentrating solar power using Cu and Ni nanofluids: An experimental and molecular dynamics study, Nano Energy 27 (2016) 213-224.

Capítulo 5

Metodología

5. Metodología

Antes de abordar de forma estricta los principales resultados obtenidos, es conveniente exponer la metodología llevada a cabo, así como los equipamientos y técnicas utilizados para la medición de las distintas propiedades.

Desde el punto de vista experimental, se ha establecido una metodología compuesta por tres etapas que, de manera directa, han guiado a la consecución de los objetivos planteados (ver ***Capítulo 3 – Hipótesis y objetivos***). Las etapas que conforman el enfoque experimental son:

- Diseño y preparación de nanofluidos.
- Estudio y seguimiento temporal de la estabilidad de los nanofluidos preparados.
- Caracterización de las propiedades reológicas y térmicas, y evaluación de la eficiencia de los nanofluidos preparados.

Se forma análoga, se describirá previamente el enfoque teórico y los parámetros utilizados para las simulaciones de Dinámica Molecular.

5.1. Definición del fluido base

Las plantas termosolares de concentración CSP trabajan con fluidos intercambiadores de calor basados en sales fundidas o en aceites térmicos [1], dentro de los cuales se encuentra la gama de fluidos Dowtherm de la empresa The Dow Chemical Company© o Therminol, de Eastman Chemical Company©. Para la posible aplicación directa en la industria termosolar de concentración, basada en la tecnología de espejo cilindro-parabólicos, de los nanofluidos estudiados en la presente Tesis Doctoral, todos ellos han sido preparados empleando el fluido intercambiador de calor comúnmente usado en este tipo de plantas, proporcionado por la empresa Torresol Energy Investments S.A. Este fluido transferente de calor o HTF es un aceite térmico de la gama Dowtherm-A, compuesto por una mezcla eutéctica de dos componentes aromáticos estables (Figura 5.1.1): óxido de difenilo (o difenil éter, de fórmula molecular $C_{12}H_{10}O$) y bifenilo (o fenilbenceno, de fórmula molecular $C_{12}H_{10}$), en una proporción de 73.5% y 26.5%, respectivamente. Se entiende por mezcla eutéctica aquella mezcla de dos o más componentes líquidos en proporciones tales que su punto de fusión o su punto de vaporización son más bajos que el de los correspondientes componentes en estado puro.

Figura 5.1.1. Esquematización de las moléculas que componen el fluido base: óxido de difenilo (izquierda) y bifenilo (derecha).

Los nanofluidos tienen como principal objetivo mejorar la eficiencia de los fluidos actuales como transferentes o intercambiadores de calor ya que, por sí solos, presentan unos valores relativamente discretos en cuanto a eficiencia. Se sabe que los valores de calor específico isobárico de sólidos como el cobre (383 J kg^{-1} K^{-1}) o el oro (129 J kg^{-1} K^{-1}) a temperatura ambiente, son sensiblemente menores que los de los líquidos. En nuestro caso, la mezcla eutéctica muestra un calor específico de 1573 J kg^{-1} K^{-1}. No obstante, también a temperatura ambiente, el cobre (401 W m^{-1} K^{-1}) o el oro (318 W m^{-1} K^{-1}), presentan conductividades térmicas significativamente mayores que la mezcla eutéctica (0.13 W m^{-1} K^{-1}). La Figura 5.1.2 muestra los valores de calor específico isobárico y conductividad térmica en un rango de temperatura de 300 - 360 K para la mezcla eutéctica Dowtherm-A.

Figura 5.1.2. Valores de calor específico isobárico (en color rojo) y conductividad térmica (en color azul) para la mezcla eutéctica Dowtherm-A.

De modo que, si la adición de nanopartículas en suspensión provoca una mejora de estas propiedades, y esto conlleva a un aumento de la eficiencia en los procesos de transferencia de calor, los nanofluidos adquieren interesantes ventajas, convirtiéndose en una alternativa al fluido base para su aplicación como fluido transferente de calor en plantas CSP.

En esta Tesis Doctoral se presentan los resultados obtenidos para nanofluidos basados en el fluido base Dowtherm-A usando como nanomaterial nanopartículas metálicas de plata, oro y platino. Todos los nanofluidos fueron estudiados atendiendo a la estabilidad temporal, y caracterizados experimentalmente mediante las medidas de propiedades térmicas y reológicas, para evaluar el grado de mejora en la eficiencia como fluidos transferentes de calor. A su vez, a partir de simulaciones de Dinámica Molecular, se calcularon propiedades dinámicas y térmicas para comparar los resultados teóricos con los obtenidos experimentalmente, y se analizaron propiedades estructurales para conocer y entender la disposición a nivel molecular que presentan estos tipos de sistemas, con objeto de racionalizar el conocimiento de los mismos en relación a los mecanismos de transferencia de calor.

5.2. Diseño y preparación de nanofluidos

Principalmente existen dos vías o métodos para preparar nanofluidos:

- Preparación en un solo paso o "*one-step method*". En este método, el nanomaterial es sintetizado en el mismo proceso de preparación del nanofluido, dentro del seno del fluido base, y es directamente dispersado en él. Este método, generalmente, proporciona nanofluidos con notable estabilidad y eficiencia, ya que evita problemas inherentes a los nanomateriales, que sufren aglomeraciones durante las etapas de secado, almacenamiento y transporte, lo que conlleva dificultades en la etapa de dispersión [2-6].
- Método de preparación en dos pasos o "*two-step method*". Este método se compone de dos etapas: en una primera se sintetiza el nanomaterial previamente y, posteriormente en una segunda etapa, es dispersado en el fluido base. Este método se consolida como el más frecuente en la preparación de nanofluidos [7-13], debido a la gran variedad de métodos de síntesis y el amplio abanico de nanomateriales comerciales que actualmente existen.

Uno de los retos por alcanzar en la preparación de los nanofluidos es minimizar la tendencia natural a la aglomeración y precipitación de las partículas, debido a las interacciones intermoleculares de atracción que se producen entre ellas y que son preferentes a las interacciones entre las partículas y las moléculas del fluido. Esta tendencia modifica la cantidad de nanomaterial en suspensión y afecta de manera directa a la estabilidad y a las propiedades térmicas de los nanofluidos [3, 14], generando nanofluidos inestables o que no producen una mejora significativa de las propiedades térmica. Las características de las partículas suspendidas y del fluido base, tales como la morfología, la estructura química, grado de aglomeración,…son factores que afectan fuertemente a la estabilidad de un nanofluido [15].

Existen métodos químicos y físicos para obtener nanofluidos estables. Los mecanismos usados son, generalmente:

- Controlar la carga en la superficie del nanomaterial mediante la modificación del pH. La estabilidad de un nanofluido está directamente relacionada con las interacciones electrostáticas, ya que las fuerzas repulsivas pueden estabilizar el material en dispersión [16-18]. El punto isoeléctrico de un sistema coloidal es aquel valor de pH en el que la concentración de iones resulta carga neta cero, o aquel en el que el valor del potencial ζ es cero y, por tanto, la carga en la superficie del nanomaterial es nula. Esto quiere decir que para obtener nanofluidos estables, deberemos establecer el pH lo más alejado posible del punto isoeléctrico, sin fomentar la reactividad de alguna de las especies implicada en el sistema, es decir, establecer valores altos de potencial ζ [19, 20]. Como convenio general, usualmente se considera que para nanofluidos basados en agua, un valor del potencial ζ mayor, en valor absoluto, a 30 mV conduce a una suspensión coloidal estable [21].
- Modificación de la superficie por adición de surfactantes. Este es el método más extensamente usado para obtener nanofluidos estables [22]. Los surfactantes (o tensioactivos) son sustancias que ejercen una influencia en la interfaz entre la superficie de una partícula y el medio [23] evitando la aglomeración del nanomaterial mediante el cambio de hidrofobicidad de la superficie de la partícula, la disminución de la energía superficial, la generación de energías de repulsión, etc. Algunos de los surfactantes más utilizados son dodecil sulfato de sodio o SDS [24], dodecilbenceno sulfonato de sodio o SDBS [25], bromuro de cetiltrimetilamonio o CTAB [26], o polivinilpirrolidona o PVP [10], entre otros. Pese a que la adición de surfactantes mejora

la estabilidad de los nanofluidos, puede restringir la aplicación de los mismos a altas temperaturas, ya que los enlaces entre el nanomaterial y el surfactante pueden verse perjudicados [27, 28], así como la propia estabilidad del surfactante.

- Aplicación de ultrasonidos. Este mecanismo permite la rotura de los posibles aglomerados formados en el proceso de preparación de los nanofluidos, ocasionando mayor concentración de nanomaterial en suspensión sin la formación de grandes aglomerados [12, 16, 29, 30].

En la presente Tesis Doctoral se han preparado nanofluidos, un ejemplo se observa en la Figura 5.2.1, basándose tanto en nanopartículas comerciales como sintetizadas, y utilizando ambos métodos de preparación. Generalmente se suele usar una combinación de los mecanismos descritos anteriormente para obtener nanofluidos estables, por lo que se han utilizado una variedad de aditivos que actuaron como transferentes de fases y surfactantes, y aplicado tratamiento de ultrasonidos en la preparación de los nanofluidos para promover la suspensión del nanomaterial.

Figura 5.2.1. Apariencia final de un nanofluido.

5.2.1. Preparación de nanofluidos de plata

Los nanofluidos basados en nanopartículas de plata se prepararon mediante el método en dos pasos o “two-step method”. Como nanomaterial se usaron nanopartículas comerciales de plata (pureza ≥ 99%, densidad: 10490 kg m^{-3} a 298 K, Sigma-Aldrich©) con un tamaño de partícula inferior a 100 nm, que fueron dispersadas en el fluido base (mezcla eutéctica Dowtherm-A). Se prepararon tres nanofluidos variando la concentración de nanomaterial,

$0.5 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$ y $5.0 \cdot 10^{-4}$ % p/p, y el mismo porcentaje de polietilenglicol (peso molecular: 400; Sigma-Aldrich©), el cual actuará como surfactante. La mezcla se sometió a un tratamiento de sonicación (tres horas, con una potencia final suministrada de 50 W) en un baño termostatizado a 298K para obtener la mejor dispersión posible de nanomaterial.

5.2.2. Preparación de nanofluidos de oro

En este apartado es imprescindible diferenciar dos preparaciones diferentes de nanofluidos de oro.

El primer sistema nanofluido basado en nanopartículas de oro se preparó mediante el método en un solo paso o "*one-step method*". El procedimiento experimental para la preparación de estos nanofluidos se puede resumir en:

1) Se mezcla una disolución 10mM del precursor de oro, que fue el ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$, pureza ≥ 99.9%, Sigma-Aldrich©) en disolución acuosa, con una disolución del fluido base (mezcla eutéctica Dowtherm-A) y bromuro de tetraoctilamonio ($[(C_8H_{17})_4N]Br$, comúnmente llamado TOAB, pureza ≥ 98%, Sigma-Aldrich©), con el doble en proporción en peso en comparación con la cantidad de oro, el cual actúa en primer lugar como transferente de fase provocando la migración del precursor metálico de la fase acuosa a la fase orgánica, según la reacción:

$$AuCl_4^-{}_{(aq)} + N(C_8H_{17})_4^+{}_{(bf)} \rightarrow N(C_8H_{17})_4^+ AuCl_4^-{}_{(bf)}$$

2) Tras una primera extracción líquido/líquido, se le añade a la fase orgánica una disolución acuosa 50 mM de borohidruro sódico ($NaBH_4$, pureza ≥ 98%, Fluka Sigma-Aldrich©) de forma paulatina, y se deja en agitación magnética, observándose un viraje de la disolución de color verde oscuro a marrón, producto de la reducción del anión tetracloroáurico a oro metálico, como indica la reacción:

$$m\, AuCl_4^-{}_{(bf)} + 3m\, e^-{}_{(bf)} \rightarrow 4m\, Cl^-{}_{(bf)} + Au_{m(bf)}$$

El aditivo TOAB, en este momento, juega un segundo papel: actúa como surfactante para evitar la aglomeración de las nanopartículas de oro recién formadas.

3) Se realiza una última extracción líquido/líquido: la fase orgánica es considerada como el nanofluido de oro y se desecha la fase acuosa (que presenta un aspecto transparente).
4) Se prepararon tres nanofluidos variando la concentración de nanopartículas de oro, 0.0025, 0.005 y 0.01 % p/p, con el doble en porcentaje en peso de TOAB y con cinco veces en proporción molar de borohidruro sódico.

El segundo sistema de nanofluidos de oro se diseñó para realizar una comparativa con los nanofluidos de plata anteriormente descritos. Para ello, se prepararon nanofluidos de oro siguiendo el método en dos pasos o "two-step method" y bajo las mismas condiciones que el expuesto anteriormente para los nanofluidos de plata, pero en este caso, no se usaron nanopartículas comerciales, sino que las nanopartículas de oro fueron sintetizadas mediante la reducción (vía sonicación [31]) con citrato de sodio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, pureza ≥ 99%, PanReac AppliChem©) y el mismo precursor de oro, el ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$). Los nanofluidos fueron preparados utilizando como fluido base la mezcla eutéctica Dowtherm-A.

Se prepararon tres nanofluidos en las mimas concentraciones que los nanofluidos de plata, $0.5 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$ y $5.0 \cdot 10^{-4}$ % p/p, y el mismo porcentaje de polietilenglicol. La mezcla se sometió a un tratamiento de sonicación (tres horas, con una potencia final suministrada de 50 W) en un baño termostato a temperatura controlada de 298K, para obtener la mejor dispersión posible de nanomaterial.

5.2.3. Preparación de nanofluidos de platino

Los nanofluidos basados en platino se prepararon siguiendo el método en dos pasos o "two-step method". Las nanopartículas de platino fueron sintetizadas en disolución acuosa partiendo de una disolución 14 mM con un precursor metálico, ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6, pureza ≥ 38% en platino, Sigma-Aldrich©), el cual fue reducido por el agente reductor borohidruro sódico ($NaBH_4$, pureza ≥ 98%, Fluka Sigma-Aldrich©), en una proporción 1:10 en peso con respecto al platino. La reacción se llevó a cabo en un baño de ultrasonidos de baja potencia, mediante adición lenta del agente reductor para controlar la formación de aglomerados. La reducción del platino se deduce del viraje de color desde naranja (disolución original) a negro (disolución final), mediante la reacción:

$$H_2PtCl_6 + 6NaBH_4 \rightarrow 6NaCl + Pt + 3(BH_3)_2 + 4H_2$$

Posteriormente, esta disolución acuosa es añadida a una disolución del fluido base (Dowtherm-A) junto con dodecilamina ($CH_3(CH_2)_{11}NH_2$, comúnmente llamado DDA, pureza ≥ 98%, Sigma-Aldrich©), que actúa como transferente de fase, en una relación 1:2 en peso con respecto al platino original. La disolución resultante se mantiene en agitación magnética suave durante una hora y, tras una extracción líquido/líquido, la fase acuosa, que presenta un aspecto transparente (señal inequívoca de que el platino se ha transferido a la fase orgánica) es descartada.

En esta investigación se estudiaron dos mecanismos para mejorar la estabilidad de los nanofluidos: la adición de surfactantes y el uso de ultrasonido. Para ello, siguiendo la metodología previamente citada, se prepararon tres nanofluidos con una concentración de platino de 0.005 % p/p. A dos de ellos se les aplicó un tratamiento con ultrasonidos (con impulsos cada dos segundos durante 45 minutos al 30% de potencia, dejando cuatro segundos de parada para evitar un aumento drástico de la temperatura, y una energía suministrada final de aproximadamente 11 kJ). Al tercer nanofluido y a uno de los dos nanofluidos tratados con ultrasonidos le fueron añadido 1-octadecanotiol ($CH_3(CH_2)_{17}SH$, comúnmente llamado ODT, pureza ≥ 98%, Sigma-Aldrich©) en una proporción de 1:3 en peso con respecto al platino original. Finalmente, los tres nanofluidos fueron dejados en agitación magnética durante una hora en un baño termostato a temperatura controlada de 298K.

5.3. Caracterización experimental

La estabilidad de los nanofluidos y la mejora de la eficiencia en los procesos de transferencia de calor, unido a la viabilidad económica, son los indicadores a tener en cuenta ante la posible aplicación de los nanofluidos en la industria termosolar. Por tanto, es crucial obtener nanofluidos estables en el tiempo como paso previo y limitante a la posterior caracterización de las propiedades térmicas y reológicas en pos de estudiar la posible mejora de la eficiencia.

5.3.1. Estabilidad

La teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [32, 33] para las interacciones coloidales dicta que un sistema coloidal se mantendrá estable si y sólo si las repulsiones electrostáticas, que surgen de la carga neta en las superficies de las partículas, es mayor que las fuerzas de atracción de Van der Waals; de lo contrario, las partículas coloidales se agruparían y formarían floculados y agregados. Por otro lado y de forma paralela, podemos definir un nanofluido como estable cuando la concentración de nanomaterial en suspensión es constante a lo largo del tiempo [34].

Aunque la estabilidad de los nanofluidos es enormemente importante para sus aplicaciones, hay estudios limitados sobre la estimación de la estabilidad de una suspensión, y aún más en el campo que concierne a los nanofluidos. En la presente Tesis Doctoral, se ha evaluado la estabilidad de todos nanofluidos mediante diferentes técnicas:

- Espectroscopía ultravioleta-visible: técnica sencilla y directa que permite estudiar la suspensión del nanomaterial en el seno del fluido y hacer un práctico seguimiento temporal [35]. Además de la facilidad y rapidez, ofrece la posibilidad de evaluar y estimar la concentración de nanomaterial en suspensión, aunque es inadecuada y poco aconsejable para nanofluidos con alta concentración de nanomaterial [36]. Por otro lado, mediante la comparativa de las bandas de absorción de los espectros de los nanofluidos y del fluido base, se pueden observar posibles cambios químicos en el fluido base debido a la adición de nanomaterial.
- Medidas del tamaño de partícula y su distribución mediante métodos de dispersión de luz: el análisis del tamaño de partícula permite estudiar la formación de aglomerados y su tendencia en el tiempo [37, 38], considerándose los nanofluidos más estables cuando el tamaño de partícula es constante y su distribución estrecha. El tamaño de partícula fue analizado usando la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*). Esta técnica se basa en irradiar una muestra con un haz láser y detectar las fluctuaciones que sufre la intensidad de la luz debido al choque con las partículas, que están en constante movimiento debido al movimiento browniano [39, 40].

Figura 5.3.1. Fluctuaciones observadas respecto al tamaño de partícula en la técnica DLS.

Estas fluctuaciones de la intensidad (Figura 5.3.1) se relacionan con el coeficiente de difusión traslacional $\boldsymbol{D}$ y con el diámetro de partícula mediante la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación 5.3.1), que establece que el coeficiente de difusión traslacional de una partícula esférica depende de su tamaño, y de la temperatura y viscosidad del medio, pero resulta independiente de la densidad y composición de la propia nanopartícula:

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\mu D} \tag{5.3.1}$$

donde $\boldsymbol{k}$ es la constante de Boltzmann, $\boldsymbol{T}$ y $\boldsymbol{\mu}$ la temperatura y viscosidad del medio, y $\boldsymbol{R_H}$ el radio hidrodinámico de la partícula (o radio de Stokes). Sin embargo, este radio es la suma del tamaño de la partícula y de la capa de iones o moléculas adheridos a ella y, por lo tanto, la técnica DLS ofrece una estimación ligeramente sobreestimada del tamaño real de una partícula (Figura 5.3.2).

Figura 5.3.2. Representación del diámetro hidrodinámico y del diámetro de la partícula.

Este tamaño real de partícula es analizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), como medida complementaria al DLS en los casos en los que sea necesario obtener un resultado preciso del tamaño nominal de las nanopartículas, por ejemplo, en el estudio del tamaño y morfología de un nanomaterial después de su síntesis, o para observar modificaciones en el tamaño y forma de las nanopartículas tras aplicarle al nanofluido una serie de ciclos térmicos.

- Medidas de potencial ζ: técnica frecuentemente utilizada en química coloidal que permite medir la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre las partículas, un parámetro fundamental que afecta a la estabilidad, dando información sobre el grado de dispersión o de aglomeración del nanomaterial dentro del fluido [41, 42]. Un valor alto de potencial ζ indica que la interacción electrostática entre las partículas del sistema es mayor que las fuerzas de Van der Waals, lo que conlleva un alto grado de estabilidad. La bibliografía reportada concluye que un sistema coloidal en agua se considerará estable si presenta valores de potencial ζ superiores a 30 mV en valor absoluto [21, 43]. El potencial ζ se deduce indirectamente a partir de la medida de la movilidad electroforética, mediante la técnica conjunta de microelectroforesis de láser Doppler y la dispersión de luz para análisis de fases (PALS, *Phase Analysis Light Scattering*), técnica similar al DLS. En este caso, la muestra es sometida a un campo eléctrico que provoca el movimiento de partículas cargadas hacia el polo de carga opuesta, con una velocidad que se relaciona con la movilidad electroforética $\boldsymbol{\mu_e}$ (siendo $\mu_e = {}^{V}/_{E}$, donde $\boldsymbol{V}$es la velocidad de la partícula y $\boldsymbol{E}$ el campo eléctrico), que a su vez se relaciona con el potencial ζ mediante la ecuación de Henry (ecuación 5.3.2):

$$\mu_e = \frac{2\,\varepsilon\,Z\,f(ka)}{3\mu} \tag{5.3.2}$$

donde $\boldsymbol{\varepsilon}$ es la constante dieléctrica del medio, $\boldsymbol{Z}$ el potencial ζ y $\boldsymbol{f(ka)}$ la función de Henry, que mide la relación entre el radio de la partícula y el grosor de la doble capa eléctrica, y en el que se ha aplicado la aproximación de Smoluchowski: $f(ka) = 1.5$ [44, 45].

Para el estudio de la estabilidad de cada nanofluido preparado en la presente Tesis Doctoral, se ha realizado el seguimiento durante una semana de cada una de las propiedades anteriormente citadas, realizando varias medidas diarias para obtener promedios representativos. Para ello, se han utilizado los siguientes equipos:

- Un sistema formado por una lámpara de deuterio/halógeno DH-2000-Bal como fuente de luz, y un espectrómetro USB200+, suministrados por Ocean Optics©, para realizar los espectros ultravioleta-visible, registrados en un rango de longitudes de onda entre 350-880 nm, usando cubetas de vidrio y registrando los espectros por triplicado cada día durante una semana.
- Un Zetasizer Nano ZS, suministrado por Malvern©, para realizar las medidas de DLS y potencial ζ. Ambas medidas se realizaron en cubetas de vidrio y, en particular, las de potencial ζ utilizando un electrodo de platino, registrando por triplicado ambos análisis al día durante una semana.

5.3.2. Eficiencia

Una vez verificada la estabilidad físico-química de los nanofluidos, el siguiente estudio se centra en la alteración de las propiedades reológicas y térmicas del fluido base debido a la adición del nanomaterial, y si estas variaciones mejoran la eficiencia respecto al fluido base en los procesos de transferencia de calor, para su posible aplicación en la industria termosolar. De acuerdo con Timofeeva y colaboradores [46], para que un nanofluido tenga una aplicación como transferente de calor, se requiere un estudio bastante complejo que explique los cambios producidos en todas las propiedades termofísicas al introducir nanomateriales, desde las interacciones entre las partículas y el fluido, a multitud de factores: concentración y tipo de nanomaterial, tamaño y forma, propiedades del fluido base, presencia de surfactantes, etc.

De esta forma, la eficiencia de fluidos en procesos de transferencia de calor se evalúa de acuerdo al coeficiente de transferencia de calor, $\boldsymbol{h}$, definida como $h = (k^a \rho^b C_P^c)/(\mu^d \sigma^e)$, donde $\boldsymbol{k}$ es la conductividad térmica, $\boldsymbol{\rho}$ la densidad, $\boldsymbol{C_p}$ el calor específico isobárico, $\boldsymbol{\mu}$ la viscosidad y $\boldsymbol{\sigma}$ tensión superficial [47]. Los exponentes son constantes empíricas o teóricas que dependen de las diferentes condiciones de contorno del sistema a estudiar, siendo *e* cero normalmente cuando no ocurre cambio de fase [48]. En la presente Tesis Doctoral se ha

planteado que en las instalaciones termosolares de concentración el fluido se encuentra en condiciones de flujo turbulento y, por tanto, se ha estimado la mejora en la eficiencia de los nanofluidos respecto al fluido base de acuerdo a la ecuación de Dittus-Boelter [49], que ofrece la relación entre los coeficientes de transferencia de calor del nanofluido y del fluido base, siendo considerada como una Figura de Mérito (FoM, *Figure of Merit*). Según esta ecuación, se considera que la eficiencia aumenta si la relación entre los coeficientes de transferencia de calor entre el nanofluido y el fluido base es $\left(h_{nf}/h_{bf}\right) > 1$. El coeficiente de transferencia de calor mediante esta ecuación se calcula considerando la expresión anterior según la ecuación (5.3.3):

$$FoM = \frac{h_{nf}}{h_{bf}} = \left(\frac{\rho_{nf}}{\rho_{bf}}\right)^{0.8} \left(\frac{k_{nf}}{k_{bf}}\right)^{0.6} \left(\frac{C_{p(nf)}}{C_{p(bf)}}\right)^{0.4} \left(\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}}\right)^{-0.4} \tag{5.3.3}$$

definiéndose el nanofluido y el fluido base bajo los suscriptores nf y bf.

Una ecuación análoga a la de Dittus-Boelter es la de ecuación de Mouromtseff [50, 51]. En dicha ecuación (5.3.4), se estima el cálculo del coeficiente de transferencia de calor, representado por el número de Mouromtseff, M_O, usando las mismas propiedades termofísicas que para Dittus-Boelter. Un nanofluido se considerará más eficiente cuanto mayor sea la relación entre el número de Mouromtseff del nanofluido y del fluido base $\left(M_{o_{nf}}/M_{o_{bf}}\right)$.

$$M_o = \frac{\rho^{0.8} k^{0.67} {C_p}^{0.33}}{\mu^{0.47}} \tag{5.3.4}$$

Bajo condiciones de flujo laminar, otros autores, como Prasher y colaboradores [52], sugieren que la eficiencia de un nanofluido va a depender únicamente y en gran medida de dos propiedades: la viscosidad y la conductividad térmica; de modo que si el incremento de viscosidad dinámica o DVI (*Dynamic Viscosity Increase*) es menor que cuatro veces el aumento de la mejora de la conductividad térmica o TCE (*Thermal Conductivity Enhancement*), el nanofluido se considera eficiente, de acuerdo con la relación (5.3.5):

$$\frac{DVI}{TCE} = \frac{\left(\mu_{nf} - \mu_{bf}\right)/\mu_{bf}}{\left(k_{nf} - k_{bf}\right)/k_{bf}} \leq 4 \tag{5.3.5}$$

Por tanto, para poder aplicar estos modelos, es necesario estudiar las propiedades que los componen:

- Densidad: es una magnitud física que cuantifica la masa por unidad de volumen. Dado que la densidad de los sólidos es mayor que la de los líquidos, generalmente la adición de nanomateriales producirá un aumento en valores de densidad. Por su parte, los materiales con valores de densidad altos hacen más eficientes la transferencia de calor [47].
- Viscosidad: es una propiedad reológica que puede definirse, en su versión más simple, como la mayor o menor resistencia que ofrece un líquido a fluir libremente. Sin embargo, como se observa en las ecuaciones que definen la eficiencia de un nanofluido, un aumento en los valores de viscosidad es contraproducente en términos de eficiencia, y por tanto, este incremento debe ser controlado y minimizado. La tendencia natural que produce la adición de nanomaterial al fluido base conlleva un aumento en valores de viscosidad al aumentar la concentración de nanomaterial y disminuir la temperatura [28, 53]
- Calor específico isobárico: se define como la cantidad de calor que se requiere o hay que suministrar a una unidad de masa para aumentar en un grado la temperatura. Los sólidos presentan valores de calor específico isobárico menores que los líquidos, por lo que, para un mismo aumento de temperatura, la energía térmica necesaria del nanofluido será menor que la del fluido base, y por tanto presentará un menor valor de calor específico isobárico [54, 55]. Sin embargo, la tendencia opuesta también es plausible y, en algunos casos reportados, los nanofluidos pueden presentar una mejora en esta propiedad [56, 57].
- Conductividad térmica: es la propiedad que cuantifica la capacidad de transferencia de calor de un material, y es el parámetro intrínseco más importante para demostrar el potencial de mejora de la transferencia de calor en nanofluidos. Los sólidos presentan valores de conductividad térmica mucho mayores que los líquidos, por tanto, la adición de nanomaterial a un fluido conllevará que los nanofluidos presenten mayor conductividad térmica que el fluido base. Además, entre otros factores, un aumento de la concentración de nanomaterial y de la temperatura implica, por lo general, un aumento en valores de conductividad térmica [58-60].

Para realizar las medidas de densidad, viscosidad, calor específico isobárico y conductividad térmica, tanto de los nanofluidos preparados como del fluido base, se han utilizado los siguientes equipos y técnicas:

- La densidad se determinó mediante picnometría a temperatura ambiente, realizando las mediciones necesarias para conseguir un promedio representativo. Los valores de densidad a alta temperatura se estimaron a partir de la curva que marca el fluido base, obtenida a partir de los datos del producto manufacturado y mostrada en la Figura 5.3.3.

Figura 5.3.3. Valores de densidad (en color azul) y viscosidad (en color rojo) para la mezcla eutéctica Dowtherm-A.

- La viscosidad se analizó mediante un sistema de vibración, Vibro Viscosímetro SV-10, de A&D Company©, acoplando un sensor de temperatura y un baño térmico controlado a temperatura ambiente. Para realizar las medidas, se introducen dos placas dentro del fluido, las cuales son sometidas a vibración bajo una frecuencia constante (30 Hz), generando una corriente entre ambas placas proporcional a la resistencia viscosa del fluido, de cuya relación se calcula el valor de viscosidad. Se realizaron las medidas necesarias de viscosidad a temperatura ambiente para obtener un promedio representativo, mientras los valores de viscosidad a alta temperatura se estimaron de la misma manera que en el caso de la densidad, descrita anteriormente (Figura 5.3.3).
- El calor específico isobárico se determinó mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido modulada en temperatura (TMDSC, *Temperature Modulated*

Differential Scanning Calorimeter), usando un equipamiento modelo Q-20 de TA Instruments©. Para realizar las mediciones, se creó un procedimiento que se puede resumir brevemente en los siguientes pasos: en primer lugar, se equilibró la temperatura a 341 K para eliminar contaminantes o impurezas, y se mantuvo isotérmicamente unos diez minutos; posteriormente, se bajó a una temperatura de 301 K y se aumentó hasta 391 K a una velocidad de 1 K/min; seguidamente se programó una modulación alrededor de las temperaturas estudiadas con una amplitud de ±1 K y un periodo de 120 segundos; finalmente, se llevó a enfriamiento a velocidad de 1 K/min. Para comprobar la precisión del procedimiento y del equipamiento, se realizaron medidas del calor específico isobárico del fluido base, el cual fue comparado con los datos del proveedor. Para cada nanofluido, se realizaron medidas de calor específico isobárico por triplicado.

- La conductividad térmica se calculó mediante la técnica de pulso de luz (LFA, *Light Flash Analysis*) usando un equipamiento de Linseis Thermal Analysis© modelo LFA-1600. Esta técnica mide la difusividad térmica, que es la propiedad termofísica que define la velocidad de propagación de calor por conducción durante cambios de temperatura, y que se relaciona con la conductividad térmica mediante la ecuación 5.3.6 [61]:

$$k(T) = D(T) \cdot C_P(T) \cdot \rho(T) \tag{5.3.6}$$

Para realizar la medición de difusividad térmica, $\boldsymbol{D}$, se coloca la muestra en un horno a una temperatura determinada. Sobre la superficie inferior de la muestra se irradia un pulso de energía programado (láser o xenón flash) a esa temperatura. Este pulso genera un aumento de energía homogéneo en toda la muestra, y se mide el aumento de temperatura resultante en la superficie superior de la muestra, con un detector infrarrojo de alta velocidad. La difusividad térmica se calcula atendiendo al grosor de la muestra y al tiempo medio de altura de la señal de temperatura. La conductividad térmica $\boldsymbol{k}$ se estima de acuerdo a la ecuación 5.3.6, conociendo previamente el calor específico isobárico $\boldsymbol{C_P}$ y la densidad $\boldsymbol{\rho}$. Para comprobar la precisión del equipamiento, se realizaron medidas de conductividad térmica del fluido base, la cual fue comparada con los datos del proveedor. Para cada nanofluido, se realizaron medidas de conductividad térmica por triplicado.

5.4. Modelización teórica

5.4.1. Mecánica Molecular

La Mecánica Cuántica tiene a los electrones como elemento clave, haciendo posible el cálculo de propiedades o el estudio de estructuras mediante la distribución electrónica y la reactividad química. Sin embargo, para sistemas con un número alto de átomos, su aplicación no es plausible. Sin embargo, la Mecánica Molecular ignora los aspectos electrónicos y se centra únicamente en la disposición de los núcleos atómicos de las moléculas, los que permite estudiar sistemas macromoleculares. Los cálculos de Mecánica Molecular se basan en la aproximación de Born-Oppenheimer [62, 63] que, al considerar que los núcleos se mueven más lentamente que los electrones debido a la diferencia de masa entre ambas, permite la separación entre movimientos nucleares y electrónicos. Con ello, la energía de una molécula en su estado basal puede considerarse como una función de las coordenadas de los núcleos atómicos, y esta función se denomina campo de fuerza o *force field*.

5.4.1.1. Definición de campo de fuerza

Un campo de fuerzas está compuesto por un conjunto de ecuaciones determinadas empíricamente que definen cómo varía el potencial con la posición de los átomos de una molécula. La mayoría de los campos de fuerza usados para sistemas moleculares están compuestos por dos componentes principales que describen las interacciones enlazantes y no enlazantes del sistema:

$$E_{Total} = E_{enlace} + E_{ángulo} + E_{torsión} + E_{VdW} + E_{Coulomb} \tag{5.4.1}$$

Los tres primeros términos corresponden a interacciones enlazantes (enlaces covalentes, ángulos de valencia y ángulos diédrico) mientras que los dos términos restantes pertenecen a interacciones no enlazantes, que se definen como términos de atracción-repulsión de Lennard-Jones (fuerzas de Van der Waals) e interacciones electrostáticas de Coulomb (Figura 5.4.1).

Figura 5.4.1. Esquematización de las interacciones enlazantes y no enlazantes.

5.4.1.2. Campo de fuerza TraPPE

La familia de campos de fuerza TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*) es una colección de formas funcionales y parámetros de interacción útiles para modelar sistemas químicos complejos con técnicas de simulación de Mecánica Molecular. TraPPE mantiene un alto grado de precisión en la predicción de propiedades termofísicas cuando se aplica a una gama de diferentes compuestos, diferentes puntos de estado, diferentes composiciones y diferentes propiedades, lo que hace que sea uno de los pocos campos de fuerza generalmente adecuados para materiales y aplicaciones industriales. Los campos de fuerza TraPPE consideran que las moléculas interaccionan a pares a través de centros de Lennard-Jones situados en los átomos que las constituyen, mientras que las interacciones electrostáticas y de inducción de Coulomb se modelan con distribuciones de cargas puntuales (ecuación 5.4.2):

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \qquad (5.4.2)$$

donde i e j son los centros de interacción y $\boldsymbol{r_{ij}}$ la distancia a la que el potencial Lennard-Jones entre ambos centros se anula (que da una idea de la distancia de máximo acercamiento); $\boldsymbol{\varepsilon_{ij}}$ y $\boldsymbol{\sigma_{ij}}$ son la profundidad del potencial y el diámetro de Lennard-Jones; $\boldsymbol{q_i}$ y $\boldsymbol{q_j}$ son las cargas parciales en los centros de interacción i y j; y $\boldsymbol{\varepsilon_0}$ la permitividad en el vacío.

Para modelar el fluido y describir las interacciones inter e intramoleculares entre moléculas de óxido de difenilo y bifenilo, se utilizó el modelo de campo de fuerzas TraPPE-

Explicit Hydrogen (TraPPE-EH) [64], Este modelo, específico para compuestos aromáticos, considera los anillos y enlaces como entidades rígidas y supone restricciones geométricas para ángulos H-C-H y H-C-C, aunque permite la libertad de giro a los anillos de bifenilo alrededor de los enlaces C1-C1'.

Por su parte, para modelar compuestos de tipo alcano, como en el caso de los surfactantes, que contienen algún heteroátomo en algún extremo de la cadena, se utilizó el modelo TraPPE-*United Atom* (TraPPE-UA) [65]. Este modelo permite una flexibilidad total al tratar como pseudoátomos cada uno de los centros de interacción Lennard-Jones de la cadena hidrocarbonada, situados en medio de los enlaces C-H; mientras que los centros de interacción de los heteroátomos (átomo de nitrógeno del grupo amino del TOAB y DDA, y átomo de azufre del grupo tiol del ODT) y de los carbonos directamente unidos a ellos son tratados como unidades rígidas.

Para la descripción de las nanopartículas metálicas, los parámetros usados en nuestras simulaciones se adaptaron al modelo "*Non-bonded Dummy*", en el cual seis partículas, átomos "*dummy*", se sitúan alrededor de una partícula metálica central en una geometría octaédrica. La geometría del complejo se mantiene rígida por la imposición de constantes de fuerza entre los enlaces del metal y los átomos "*dummy*". Sin embargo, al no existir enlaces entre los átomos "*dummy*" del complejo, éstos pueden rotar respecto al centro metálico. Por lo tanto, la geometría de coordinación no está restringida, de forma que el sistema es libre de intercambiar ligandos.

5.4.2. Dinámica Molecular clásica

La Dinámica Molecular (MD, *Molecular Dynamics*) clásica es una técnica de simulación computacional que permite analizar las propiedades de sistemas de partículas en equilibrio, las cuales interactúan entre sí mediante cierto potencial, y evolucionan en el tiempo siguiendo las ecuaciones de movimiento clásicas. Se trata de un método determinista, puesto que el estado de un punto de la trayectoria permite predecir el estado del siguiente.

La técnica de Dinámica Molecular clásica tiene su origen en la Mecánica Estadística en base a la definición de sistema clásico en función de las coordenadas $\vec{\boldsymbol{r}}$ y de los momentos $\vec{\boldsymbol{p}}$ a partir del Hamiltoniano clásico $\boldsymbol{H}$, expresado como:

$$H = H(\vec{r},\vec{p}) = K(\vec{p}) + U(\vec{r}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}) \tag{5.4.3}$$

donde $\boldsymbol{K(\vec{p})}$ corresponde a la energía cinética, $\boldsymbol{U(\vec{r})}$ a la energía potencial, $\boldsymbol{\vec{p}}$ al momento lineal y $\boldsymbol{m}$ la masa, para toda partícula i.

Con ello, mediante un conjunto de valores $\{\vec{r},\vec{p}\}$ que corresponden a un punto del espacio de fases definido sobre la base de coordenadas y momentos, podemos caracterizar y simular el comportamiento microscópico de un sistema y obtener valores de diferentes propiedades macroscópicas, tanto estáticas como dinámicas.

En Mecánica Estadística, las propiedades termodinámicas se calculan haciendo promedios sobre el conjunto estadístico de los estados del sistema que configuran el espacio configuracional o de fases del sistema. No obstante, conocer simultáneamente todos los posibles estados del sistema genera un coste computacional alto. Para rebajar dicho coste, el método alternativo se basaría en seguir la dinámica de un punto configuracional a través del espacio de fases en vez de promediar todos los puntos configuracionales sobre todo el espacio configuracional.

Por tanto, para determinar una propiedad atendiendo a todos los puntos configuracionales del espacio configuracional, calcularíamos el promedio denominado *promedio termodinámico* < A > de una propiedad termodinámica A ($\vec{r}$,$\vec{p}$) mediante:

$$< A(\vec{r},\vec{p}) >_z = \int_V \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r},\vec{p}) A(\vec{r},\vec{p})\, d\vec{r} d\vec{p} \tag{5.4.4}$$

donde $\boldsymbol{\rho(\vec{r},\vec{p})}$ es la distribución de probabilidad dada por la distribución de Boltzmann, en la que la función de partición $\boldsymbol{Z}$ es la integral sobre todo el espacio de fases del factor exponencial e:

$$\rho(\vec{r},\vec{p}) = \frac{e^{-H(\vec{r},\vec{p})/k_b T}}{Z} \tag{5.4.5}$$

Por otro lado, si seguimos la dinámica de un punto configuracional a través del espacio de fases a lo largo del tiempo, el promedio calculado sería el *promedio dinámico* < A >, definido para cualquier propiedad termodinámica A ($\vec{r}$,$\vec{p}$) a partir de su trayectoria:

$$< A(\vec{r},\vec{p}) >_{\tau} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} A(\vec{r}(t),\vec{p}(t))\, dt \tag{5.4.6}$$

siendo $\boldsymbol{\tau}$ el tiempo de duración de la simulación.

Tal como establece la hipótesis ergódica de la Mecánica Estadística [66], un punto representativo del sistema pasará por todos los puntos representativos del espacio de fases cuando el tiempo tienda a infinito. Si esto ocurriese, para trayectorias de simulaciones infinitas, el *promedio dinámico* converge al *promedio termodinámico*. Esto implica que el sistema alcanza un equilibrio y sostiene, de este modo, que las simulaciones por dinámica molecular puedan utilizarse para el cálculo de los promedios termodinámicos del sistema y propiedades tanto dinámicas (determinadas por funciones de correlación temporal) como estáticas (sin dependencia temporal).

5.4.2.1. Ecuación de movimiento de Newton

En las simulaciones de Dinámica Molecular se asume que la dinámica de las partículas está gobernada por la segunda ley de movimiento de Newton (mecánica clásica) [67, 68], la cual es una ecuación diferencial de segundo grado que, planteada para un sistema de $\boldsymbol{N}$ partículas, queda expresada como:

$$\vec{F}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \tag{5.4.7}$$

donde $\boldsymbol{m_i}$, $\vec{\boldsymbol{r}}_i$ y $\vec{\boldsymbol{F}}_{\boldsymbol{i}}$ son, respectivamente, la masa, el vector posición y la fuerza neta que actúa sobre de la partícula i. En función de todas las coordenadas $\vec{\boldsymbol{r}}$ del sistema, esta fuerza viene dada por el gradiente de la energía potencial $\boldsymbol{U}(\vec{\boldsymbol{r}})$:

$$\vec{F} = -\nabla_i U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = -\frac{\partial U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} \tag{5.4.8}$$

Ante la imposibilidad de hallar una expresión matemática que represente la evolución temporal del sistema, es necesario disponer de métodos numéricos que permitan una aproximación a la solución lo más precisa posible. En el esfuerzo de conseguir una mayor

precisión frente al menor número de operaciones posibles, se han desarrollado varios métodos con diferentes características de precisión y complejidad, denominados algoritmos.

5.4.2.2. Algoritmo de integración de Verlet

El algoritmo de Verlet [69] es uno de los más populares en el estudio de Dinámica Molecular para la integración del centro de masas de una o más partículas en movimiento. A partir de las posiciones y velocidades de las partículas en un tiempo $\boldsymbol{t}$ hay que obtener, con suficiente precisión, esas posiciones y velocidades para un tiempo $(t + \Delta t)$, partiendo de la expansión en serie de Taylor:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}}{dt}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}}{dt}(t)\Delta t^2 + \cdots \\ &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \cdots\end{aligned} \tag{5.4.9}$$

donde $\vec{\boldsymbol{v}}(\boldsymbol{t})$ es el vector velocidad y $\vec{\boldsymbol{a}}(\boldsymbol{t})$ el vector aceleración. Si utilizamos $\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{n}}$ para indicar la posición en el paso $\boldsymbol{n}$ y a tiempo $\boldsymbol{t}$, y utilizamos $\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{n+1}}$ para el paso *n+1*, a tiempo $(t + \Delta t)$, y truncando la serie de Taylor en el término de orden 2, obtenemos:

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \vec{v}_n \Delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{F}_n}{m}\right)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \tag{5.4.10}$$

Lo cual nos permite conocer la velocidad $\vec{\boldsymbol{v}}_{\boldsymbol{n+1}}$ en el paso *n+1*:

$$\vec{v}_{n+1} = (\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n)/\Delta t \tag{5.4.11}$$

De forma que, si conocemos la posición $\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{n}}$, la velocidad $\vec{\boldsymbol{v}}_{\boldsymbol{n}}$ y la fuerza $\vec{\boldsymbol{F}}_{\boldsymbol{n}}$ en el paso $\boldsymbol{n}$, podremos calcular la posición $\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{n+1}}$ y la velocidad $\vec{\boldsymbol{v}}_{\boldsymbol{n+1}}$ en el paso *n+1*, mediante el uso de las ecuaciones 5.4.10 y 5.4.11, que conforman el algoritmo de integración.

Para indicar la posición en el paso *n-1*, utilizando $\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{n-1}}$ para un tiempo $(t + \Delta t)$, y volviendo a truncar la serie de Taylor en el término de orden 2, obtenemos:

$$\vec{r}_{n-1} = \vec{r}_n - \vec{v}_n \Delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{F}_n}{m}\right)\Delta t^2 - O(\Delta t^3) \tag{5.4.12}$$

Sumando las expresiones 5.4.10 y 5.4.12, obtenemos un nuevo algoritmo que permite propagar la posición (5.4.13) y calcular la velocidad (5.4.14):

$$\vec{r}_{n+1} = 2\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1} + \left(\frac{\vec{F}_n}{m}\right)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \tag{5.4.13}$$

$$\vec{v}_n = \frac{\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_{n-1}}{2\Delta t} + O(\Delta t^3) \tag{5.4.14}$$

Con lo cual se obtiene un nuevo algoritmo, conocido como algoritmo de Verlet, para la resolución numérica de ecuaciones diferenciales de segundo grado, de especial aplicabilidad en Dinámica Molecular.

Una variante del algoritmo de Verlet es el llamado algoritmo de *leap-frog* (LF) [70], el cual resulta de definir la velocidad en la mitad del paso de integración, para *n+1/2* y *n-1/2* según las expresiones:

$$\vec{v}_{n+1/2} = (\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n)/\Delta t \tag{5.4.15}$$

$$\vec{v}_{n-1/2} = (\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1})/\Delta t \tag{5.4.16}$$

Tomando la diferencia entre ambas ecuaciones, y aplicando la expresión del algoritmo de Verlet (5.4.14), se obtiene:

$$\vec{v}_{n+1/2} = \vec{v}_{n-1/2} + \frac{\vec{F}_n}{m}\Delta t \tag{5.4.17}$$

Esta variante tiene la ventaja de permitir conocer explícitamente la velocidad en un momento diferente al que se conoce la posición, de modo que, si se desea conocer la velocidad a tiempo $\boldsymbol{t}$, se puede aproximar como:

$$\vec{v}_n = \frac{\vec{v}_{n+1/2} + \vec{v}_{n-1/2}}{2} \tag{5.4.18}$$

Otra variante, conocida como algoritmo de Verlet con velocidades explicitas o algoritmo de Verlet de la Velocidad (VV) [71], propone como ventaja el cálculo de la posición y la velocidad en el tiempo $\boldsymbol{t}$, partiendo de dos etapas: en una primera (5.4.19) se calcula la posición en un paso dado y en una segunda (5.4.20) se calcula la velocidad a la mitad del paso:

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \vec{v}_n \Delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{F}_n}{m}\right)\Delta t^2 \tag{5.4.19}$$

$$\vec{v}_{n+1/2} = \vec{v}_n + \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{F}_n}{m}\right)\Delta t \tag{5.4.20}$$

A partir de ello, se obtiene la fuerza $\vec{\boldsymbol{F}}\,(t + \Delta t)$, con las cuales se calcula la velocidad al paso considerado:

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_{n+1/2} + \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{F}_{n+1}}{m}\right)\Delta t \tag{5.4.21}$$

Estos tres algoritmos son equivalentes, generando trayectorias idénticas, y la diferencia entre ellos radica en el tiempo de computación, la memoria empleada y la exactitud de cada uno.

5.4.2.3. Selección del tiempo de paso de integración

Esencialmente importante es la asignación del tiempo de paso de integración o *time-step*, ya que afecta a la magnitud del error asociado al algoritmo utilizado, de modo que existe un fuerte compromiso entre la precisión y la evolución del mismo. Para verificar la estabilidad de la simulación respecto al *time-step* seleccionado, se asegura que la fluctuación del hamiltoniano del sistema $\Delta\boldsymbol{H}$ con respecto a su valor absoluto sea: $(\Delta H/H) < 10^{-4}$.

5.4.2.4. Selección del colectivo

El objetivo de las simulaciones de Dinámica Molecular es poder estudiar el comportamiento en promedio de un sistema de partículas calculando numéricamente la evolución temporal del sistema a través del cual se pueden calcular promedios temporales, los cuales no dependen de las condiciones iniciales. Por tanto, el promedio temporal de una propiedad es igual al promedio del colectivo o *ensemble*. En un principio, la técnica de MD fue utilizada para el estudio en el tiempo de sistemas clásicos formados por $\boldsymbol{N}$ partículas en un cierto volumen $\boldsymbol{V}$. En dichas simulaciones, las ecuaciones de movimiento conservan la energía $\boldsymbol{E}$ (establecida como la suma de energía cinética y energía potencial), con lo cual las propiedades calculadas a partir del promedio temporal de la simulación pertenecen al colectivo estadístico microcanónico NVE. Posteriormente se añadieron más grados de libertad al sistema para realizar simulaciones bajo otros colectivos: el colectivo estadístico canónico (NVT), el cual está asociado a la energía libre de Helmholtz; y el colectivo estadístico isobárico-isotermo (NPT), asociado a la energía libre de Gibbs. La elección del colectivo para la realización de una simulación está dictada por el problema considerado y es de gran importancia cuando se pretende calcular las fluctuaciones cuadráticas medias de magnitudes termodinámicas. En el caso de la presente Tesis Doctoral, el cálculo de la capacidad calorífica a volumen constante de los nanofluidos bajo estudio lleva a elegir el colectivo NVT como la mejor opción.

Colectivo NVT

Bajo el colectivo NVT, donde se mantiene constante el número de partículas $\boldsymbol{N}$, en un volumen determinado $\boldsymbol{V}$, el control de la temperatura se establece sobre la temperatura media y no la instantánea, de modo que la temperatura promedio del sistema se mantiene constante durante la simulación, $\langle T \rangle = T_0$. Las velocidades de las partículas del sistema son escalonadas por un factor $\lambda = (T_0/T)^{1/2}$ cada cierto número de pasos para termostatizar el sistema a una temperatura $\boldsymbol{T_0}$, siendo $\boldsymbol{T}$ la temperatura instantánea. El colectivo canónico NVT se realiza acoplando el sistema en un gran baño (termostato) que impone la temperatura deseada $\boldsymbol{T_0}$ y permite reescalar las velocidades de las partículas. Entre los termostatos más utilizados, y que aplicaremos en la presente Tesis Doctoral, se encuentra el termostato de Nosé-Hoover [72, 73].

Termostato de Nosé-Hoover.

Este algoritmo modifica las ecuaciones de Newton introduciendo el coeficiente de fricción del termostato $\boldsymbol{\chi_n}$:

$$\frac{d\vec{v}_n}{dt} = \frac{\vec{F}_n}{m} - \chi_n \vec{v}_n \tag{5.4.22}$$

Este coeficiente está controlado por la ecuación diferencial de primer orden:

$$\frac{d\chi_n}{dt} = \frac{N_f k_b}{Q}(T - T_0) \tag{5.4.23}$$

donde $\boldsymbol{Q}$ es la masa efectiva del termostato, $\boldsymbol{N_f}$ el número de grados de libertad del sistema, $\boldsymbol{T}$ la temperatura instantánea y $\boldsymbol{T_0}$ la temperatura requerida en la simulación.

5.4.2.5. Etapas de una simulación de Dinámica Molecular

- Termalización: se especifican las posiciones y velocidades iniciales de cada partícula. En sistemas en equilibrio, esta asignación se hace aleatoriamente atendiendo a una distribución de Boltzmann termalizada a la temperatura del sistema, dada por el principio de equipartición de la energía. Durante esta etapa, las velocidades de todas las partículas son reescaladas repetidas veces para llevar al sistema a la temperatura requerida y lograr un momento lineal neto para un equilibrio dinámico.
- Equilibración: el sistema alcanza la condición de ergodicidad después de un tiempo dado y, tras un número significativo de pasos de simulación donde no es necesario reescalar las velocidades, el hamiltoniano del sistema permanece constante y el sistema está en equilibrio.
- Producción: se generan las configuraciones integrando numéricamente las ecuaciones clásicas de movimiento que gobiernan el sistema mediante el uso de diversos algoritmos, y los resultados (posición, velocidad, fuerza,…) son almacenados para su posterior análisis. Se evalúan los promedios temporales sobre las diferentes configuraciones que, calculados durante un tiempo suficientemente largo, corresponden a los promedios estadísticos, a partir de los cuales se extraen las propiedades de interés tanto estáticas como dinámicas.

5.4.2.6 Condiciones de contorno

Las simulaciones de Dinámica Molecular involucran un número relativamente pequeño de partículas respecto al orden de magnitud de partículas de un sistema macroscópico. Esto provoca que el volumen de la celda deba ser minuciosamente elegido con el fin de asemejar la densidad del sistema teórico a la experimental y evitar que las partículas se encuentren rodeadas de vacío. Por tanto, si se quiere simular lo que ocurre de manera macroscópica en el seno de un fluido, es necesario escoger condiciones de contorno que reproduzcan un entorno infinito de partículas rodeando el sistema, minimizando así los efectos de borde de la caja de simulación, es decir, desviaciones del comportamiento de los átomos que se encuentran en los límites del sistema respecto a los que conviven en el seno de éste. Para lograr este propósito, se utilizan condiciones de contorno periódicas PBC (*Periodic Boundary Conditions*), donde la caja de simulación, generalmente cúbica, es considerada una celda primitiva de una red infinita y periódica de celdas idénticas, de manera que si una partícula abandona su celda durante la simulación, ésta es remplazada por una partícula imagen que penetra por el otro lado (Figura 5.4.2). Así, una partícula específica interacciona tanto con el resto de las partículas en la caja de simulación, como con todas sus imágenes replicadas de forma periódica en la caja de simulación.

Figura 5.4.2. Representación de las condiciones de contorno periódicas PBC.

Por tanto, el tratamiento correcto de las condiciones de contorno y de los límites del sistema de simulación es fundamental para que los métodos de simulación puedan estimar propiedades macroscópicas con un número relativamente pequeño de partículas.

5.4.2.7. Interacciones intermoleculares a corto y largo alcance

Las interacciones intermoleculares surgen de interacciones atractivas o repulsivas entre diferentes moléculas cuyo resultado afecta a las propiedades macroscópicas de la materia. Estas interacciones se pueden clasificar en interacciones de corto y largo alcance.

Interacciones de corto alcance:

Tienen su origen en el solapamiento, a corta distancia, de las distintas densidades electrónicas que hay en cada átomo. La energía de interacciones presenta un comportamiento exponencial con la distancia entre las partículas que interaccionan: e^{-kR} siendo $\boldsymbol{k}$ una constante.

Interacciones de largo alcance:

Producto de la contribución electrostática que se derivan de la fuerza de Coulomb, de inducción y de dispersión o de London. La energía de interacción presenta una relación inversa con la distancia: R^{-n}.

En las simulaciones de Dinámica Molecular se requiere conocer la fuerza que actúa sobre cada partícula del sistema. Si consideramos que una partícula interacciona con la demás partículas del sistema y con las partículas imágenes suya, incluidas por las condiciones de contorno periódicas, obtendríamos un elevado número de términos de naturaleza no enlazante en el cálculo. En el caso de las interacciones no enlazantes de Van der Waals, el potencial de Lennard-Jones decae muy rápidamente con la distancia, por lo que no se justifica el cálculo de esta interacción para átomos suficientemente alejados y ello da lugar a calcular únicamente las interacciones entre partículas incluidas dentro de un cierto radio. Esta aproximación se denomina *criterio de imagen mínima* [74], y establece un radio de corte $\boldsymbol{r_{cut}}$ con el fin de despreciar las interacciones cuya separación sean suficientemente grandes, de forma que en el cálculo del potencial de interacción $\boldsymbol{U_{(r)}}$ sólo se incluyen los términos de aquellas partículas a una distancia menor del radio de corte, tomando valores nulos aquellas interacciones a

distancias mayores que el radio de corte. Este $\boldsymbol{r_{cut}}$ toma valores comprendidos generalmente entre 8 y 12 Å, y su introducción permite reducir el coste computacional en la evaluación de la energía potencial del sistema.

5.4.2.8. Método de sumas de Ewalds

Un tratamiento inapropiado de las interacciones de largo alcance puede generar cierta inestabilidad en el sistema [75]. Por ello, el método de la suma de Ewalds [76] posibilita la interacción de una partícula, tanto con las demás partículas de la celda de simulación como con sus imágenes en un sistema periódico infinito de celdas. Este procedimiento consiste en transformar el sumatorio de todas las interacciones electrostáticas posibles, el cual converge lenta y condicionalmente, en la suma de dos términos que convergen mucho más rápidamente, más un término constante.

El método de sumas de Ewalds, se sustenta en la expresión de Coulomb:

$$U_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{|n|=0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{q_i q_j}{|r_{ij} + n|} \tag{5.4.24}$$

donde $\boldsymbol{N}$ es el número de partículas contenidas en cada celda, $\boldsymbol{q}$ son las cargas asociadas a las partículas i y j, $\boldsymbol{r}$ la distancia que separa ambas partículas, y $\boldsymbol{n}$ el número de vectores de una red periódica $n = (n_x L_x, n_y L_y, n_z L_z)$ siendo $\boldsymbol{L_i}$ la longitud de cada dimensión (x,y,z) de la celda.

Esta ecuación es condicionalmente convergente, es decir, su resultado depende del orden en que los términos son sumados, y como se ha mencionado anteriormente, tiene una convergencia lenta. El método de sumas de Ewalds desdobla la suma en dos series, una sobre el espacio real y otra sobre el espacio recíproco:

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1 - f(r)}{r} \tag{5.4.25}$$

El primer término corresponde físicamente a rodear cada carga puntual en el sistema por una distribución neutralizante de cargas de igual magnitud y signo contrario. Esta distribución

corresponde a una función gaussiana, que converge rápidamente y es responsable de las interacciones en el espacio real:

$$U_{real} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{|n|=0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} q_i q_j \frac{erfc\,(\alpha|r_{ij}+n|)}{|r_{ij}+n|} \tag{5.4.26}$$

siendo $\boldsymbol{erfc}$ la función error complementaria:

$$1 - erfc(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{\pi}^{\infty} e^{-t^2} dt \tag{5.4.27}$$

El segundo término contrarresta la distribución neutralizante del primer término mediante una distribución imaginaria de cargas de signo opuesto a las del espacio real. La serie varía suavemente con la distancia, por lo que puede aplicarse su transformada de Fourier (5.4.28). Esta suma se realiza en el espacio recíproco y también converge más rápidamente que la suma original.

$$U_{recíp} = \frac{1}{\varepsilon_0 V} \sum_{k>0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left| \sum_{j=1}^{N} q_j e^{-ikr_j} \right|^2 \tag{5.4.28}$$

donde $\boldsymbol{k}$ son los vectores recíprocos dados por $k = 2\pi n/L$ y $\boldsymbol{L}$ la longitud de la celda. El valor de $\boldsymbol{\alpha}$ determina la amplitud de la gaussiana. Su valor debe escogerse dentro de un margen: ser lo suficientemente alto para que muchos de los términos de la serie del espacio real sean despreciables por encima de un determinado radio de corte; y ser lo suficientemente bajo como para que se reduzca el número de términos en el espacio recíproco.

Además, tres son los términos a añadir debido a diversas contribuciones. El primer término $\boldsymbol{U_{self}}$ se añade para eliminar la interacción de la gaussiana consigo misma realizada en la suma en el espacio real:

$$U_{self} = (\alpha/\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^{N} \frac{q_i^2}{4\pi\varepsilon_0} \tag{5.4.29}$$

El segundo término $\boldsymbol{U_{dip}}$ se añade en el caso de que el sistema se encuentre en vacío, para contrarrestar el momento dipolar de la celda unidad al no encontrarse neutralizada por cargas imágenes en la superficie:

$$U_{dip} = \frac{1}{6V\varepsilon_0}\left|\sum_{i=1}^{N} q_i r_i\right|^2 \tag{5.4.30}$$

El último término $\boldsymbol{U_{carga}}$ se añade cuando se trabaja con sistemas cerrados, para corregir la falta de neutralidad del sistema:

$$U_{carga} = \frac{1}{8\pi V\alpha^2\varepsilon_0}\left|\sum_{i=1}^{N} q_i\right|^2 \tag{5.4.31}$$

Con la introducción de estos términos, la expresión general de la energía electrostática de Coulomb pasaría a ser la suma de cinco contribuciones:

$$U_{Coulomb} = U_{real} + U_{recip} + U_{self} + U_{dip} + U_{carga} \tag{5.4.32}$$

El método de sumas de Ewald es la manera más exacta de incluir todos los efectos de largo alcance, aunque es computacionalmente costoso. Formalmente es de orden $\boldsymbol{N^2}$, aunque si se ajusta adecuadamente el valor de $\boldsymbol{\alpha}$, el número de vectores $\boldsymbol{k}$ y el truncamiento de las interacciones de los pares en el espacio real, se podría reducir a un orden $N^{3/2}$.

5.4.3. <u>Análisis de las simulaciones de Dinámica Molecular</u>

El interés por conocer las propiedades de un sistema mediante simulaciones de Dinámica Molecular radica en la comparación con los resultados experimentales obtenidos para esas mismas propiedades. Por tanto, a partir de los promedios estadísticos obtenidos sobre las diferentes configuraciones, calculados a partir de los promedios temporales durante un tiempo suficientemente largo de simulación, es posible analizar las propiedades estructurales, propiedades dinámicas o de transporte, y propiedades térmicas de los sistemas simulados.

5.4.3.1. Análisis de propiedades estructurales

El análisis de las propiedades estructurales mediante simulaciones de Dinámica Molecular nos permiten conocer cómo se disponen las moléculas del fluido base alrededor del nanomaterial. Dos han sido las propiedades estructurales analizadas:

I. La función de distribución radial (RDF, *Radial Distribution Function*), $\boldsymbol{g_{\alpha\beta}(r)}$ puede definirse como la probabilidad de encontrar una partícula α a una distancia $\boldsymbol{r}$ de otra partícula β tomada como origen, con respecto a una probabilidad en una distribución homogénea [77, 78]:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_\alpha} \frac{dN_{\alpha\beta}(r)}{dr} \tag{5.4.33}$$

donde $\boldsymbol{\rho_\alpha}$ es la densidad de átomos de α, y $\boldsymbol{N_{\alpha\beta}}$ representa el número de átomos de α dentro de una esfera de radio $\boldsymbol{r}$ cuyo centro es el átomo β.

En una simulación se calcula, determinando desde la posición de cada uno de los átomos, la distancia a la que se encuentran todos los átomos vecinos, repitiendo el procedimiento para todos los átomos, de forma que la integración dentro de una esfera de radio concreto dará un promedio de las partículas vecinas que tiene cada partícula (Figura 5.4.3). Experimentalmente, la misma información puede ser obtenida mediante técnicas de difracción de Rayos-X [79].

Figura 5.4.3. Representación de la función de distribución radial RDF [80].

El número de átomos (centros) de un tipo concreto en torno a otro elegido como centro, se puede calcular mediante el número de integración $\boldsymbol{N_{\alpha\beta}(r)}$, resultado de la integración de las señales de RDF:

$$N_{\alpha\beta}(r) = \int_0^r g_{\alpha\beta}(r) 4\pi r^2 \rho_\alpha \, dr \tag{5.4.34}$$

II. La función de distribución espacial (SDF, *Spatial Distribution Function*), $\boldsymbol{g_\alpha(\vec{r})}$ ofrece información sobre la distribución espacial de los átomos y proporciona una visión de las regiones donde existe alta probabilidad de encontrar un tipo de átomo α en un punto del espacio definido por el vector $\boldsymbol{\vec{r}}$ [81]:

$$g_\alpha(\vec{r}) = \frac{\rho_\alpha(\vec{r})}{\rho_\alpha} \tag{5.4.35}$$

donde $\boldsymbol{\rho_\alpha}$ y $\boldsymbol{\rho_\alpha(\vec{r})}$ corresponden a la densidad de átomos α en una distribución homogénea y a la densidad de átomos α en la posición definida por el vector $\boldsymbol{\vec{r}}$ en un sistema de coordenadas espaciales concretas.

5.4.3.2. <u>Análisis de propiedades dinámicas o de transporte</u>

Las propiedades de transporte definen la respuesta de un sistema a una perturbación. Cuando el responsable de esta perturbación es el gradiente de concentración, se relaciona con la movilidad de una partícula en un medio, esto es, la difusión. Por tanto, se puede calcular el coeficiente de difusión de una partícula o coeficiente de difusión traslacional $\boldsymbol{D}$ a partir de la ecuación de Einstein (5.4.36), considerando la posición de una partícula i a lo largo del tiempo $\boldsymbol{\vec{r}(t)}$:

$$D_i = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle |\vec{r_i}(t) - \vec{r_i}(0)|^2 \rangle}{6t} \tag{5.4.36}$$

siendo el término $\langle |\vec{r_i}(t) - \vec{r_i}(0)|^2 \rangle$ el desplazamiento cuadrático medio (MSD, *Mean Square Displacement*).

Este coeficiente de difusión calculado teóricamente se relaciona con la difusividad obtenida de forma experimental, definida como la velocidad a la cual el calor puede ser transferido de una molécula a otra adyacente.

5.4.3.3. Análisis de propiedades térmicas

La energía térmica o calorífica se propaga a través de un sistema debido al gradiente de temperatura. El calor específico relaciona esta variación de temperatura con la cantidad de calor almacenado dentro de una sustancia, definiendo el calor específico como la cantidad de energía (calor) necesaria para elevar un grado la temperatura de una unidad de masa de sustancia. Si consideramos condiciones a presión constante, la propiedad estudiada sería el calor específico isobárico. Por tanto, a partir de esta definición, mediante simulaciones de Dinámica Molecular se estima la energía total del sistema a determinadas temperaturas, y a partir de ellas, se obtiene el valor del calor específico isobárico de cada sistema.

Los resultados obtenidos del coeficiente de difusividad y del calor específico isobárico son de utilidad para el cálculo de la conductividad térmica $\boldsymbol{k}$ mediante la ecuación 5.3.6.

5.5. Bibliografía

[1] G. Peiró, J. Gasia, L. Miró, C. Prieto, L.F. Cabeza, Influence of the heat transfer fluid in a CSP plant molten salts charging process, Renewable Energy 113 (2017) 148-158.

[2] V.V. Srdić, M. Winterer, A. Möller, G. Miehe, H. Hahn, Nanocrystalline zirconia surface-doped with alumina: chemical vapor synthesis, characterization, and properties, Journal of the American Ceramic Society 84(12) (2001) 2771-2776.

[3] H.T. Zhu, Y.S. Lin, Y.S. Yin, A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids, Journal of Colloid and Interface Science 277(1) (2004) 100-103.

[4] A.K. Singh, V.S. Raykar, Microwave synthesis of silver nanofluids with polyvinylpyrrolidone (PVP) and their transport properties, Colloid and Polymer Science 286(14) (2008) 1667-1673.

[5] S.A. Kumar, K.S. Meenakshi, B. Narashimhan, S. Srikanth, G. Arthanareeswaran, Synthesis and characterization of copper nanofluid by a novel one-step method, Materials Chemistry and Physics 113(1) (2009) 57-62.

[6] N. Nikkam, M. Ghanbarpour, M. Saleemi, E.B. Haghighi, R. Khodabandeh, M. Muhammed, B. Palm, M.S. Toprak, Experimental investigation on thermo-physical properties of copper/diethylene glycol nanofluids fabricated via microwave-assisted route, Applied Thermal Engineering 65(1) (2014) 158-165.

[7] M.S. Liu, C.C.L. Mark, I.T. Huang, C.C. Wang, Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids, International Communications in Heat and Mass Transfer 32(9) (2005) 1202-1210.

[8] S. Suresh, K.P. Venkitaraj, P. Selvakumar, M. Chandrasekar, Synthesis of Al_2O_3–Cu/water hybrid nanofluids using two step method and its thermo physical properties, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 388(1) (2011) 41-48.

[9] M. Chopkar, S. Kumar, D.R. Bhandari, P.K. Das, I. Manna, Development and characterization of Al_2Cu and Ag_2Al nanoparticle dispersed water and ethylene glycol based nanofluid, Materials Science and Engineering: B 139(2) (2007) 141-148.

[10] H. Zhu, C. Zhang, Y. Tang, J. Wang, B. Ren, Y. Yin, Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles, Carbon 45(1) (2007) 226-228.

[11] M. Kole, T.K. Dey, Enhanced thermophysical properties of copper nanoparticles dispersed in gear oil, Applied Thermal Engineering 56(1) (2013) 45-53.

[12] Y. Hwang, J.K. Lee, J.K. Lee, Y.M. Jeong, S. Cheong, Y.C. Ahn, S.H. Kim, Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids, Powder Technology 186(2) (2008) 145-153.

[13] S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, J.A. Eastman, Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME 121(2) (1999) 280-289.

[14] S. Chakraborty, I. Sarkar, K. Haldar, S.K. Pal, S. Chakraborty, Synthesis of Cu–Al layered double hydroxide nanofluid and characterization of its thermal properties, Applied Clay Science 107 (2015) 98-108.

[15] D.H. Yoo, K.S. Hong, H.S. Yang, Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids, Thermochimica Acta 455(1-2) (2007) 66-69.

[16] D. Lee, J.W. Kim, B.G. Kim, A new parameter to control heat transport in nanofluids: surface charge state of the particle in suspension, The Journal of Physical Chemistry B 110(9) (2006) 4323-4328.

[17] D. Zhu, X. Li, N. Wang, X. Wang, J. Gao, H. Li, Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al_2O_3–H_2O nanofluids, Current Applied Physics 9(1) (2009) 131-139.

[18] X. Wei, H. Zhu, T. Kong, L. Wang, Synthesis and thermal conductivity of Cu_2O nanofluids, International Journal of Heat and Mass Transfer 52(19) (2009) 4371-4374.

[19] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, F. Ai, Q. Wu, Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles, Journal of Applied Physics 91(7) (2002) 4568-4572.

[20] H. Chang, C. Jwo, P. Fan, S. Pai, Process optimization and material properties for nanofluid manufacturing, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 34(3-4) (2007) 300-306.

[21] S.K. Das, S.U.S. Choi, W. Yu, T. Pradeep, Nanofluids: science and technology John Wiley & Sons (2007).

[22] W. Yu, H. Xie, L. Chen, Y. Li, Investigation of thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol based ZnO nanofluid, Thermochimica Acta 491(1) (2009) 92-96.

[23] J.-Y. Jung, C. Cho, W.H. Lee, Y.T. Kang, Thermal conductivity measurement and characterization of binary nanofluids, International Journal of Heat and Mass Transfer 54(9) (2011) 1728-1733.

[24] L. Jiang, L. Gao, J. Sun, Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes, Journal of Colloid and Interface Science 260(1) (2003) 89-94.

[25] X.J. Wang, D.S. Zhu, S. Yang, Investigation of pH and SDBS on enhancement of thermal conductivity in nanofluids, Chemical Physics Letters 470(1) (2009) 107-111.

[26] M.J. Assael, I.N. Metaxa, J. Arvanitidis, D. Christofilos, C. Lioutas, Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants, International Journal of Thermophysics 26(3) (2005) 647-664.

[27] D. Wu, H. Zhu, L. Wang, L. Liu, Critical issues in nanofluids preparation, characterization and thermal conductivity, Current Nanoscience 5(1) (2009) 103-112.

[28] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids, International Journal of Thermal Sciences, 47(5) (2008) 560-568.

[29] W. Duangthongsuk, S. Wongwises, Comparison of the effects of measured and computed thermophysical properties of nanofluids on heat transfer performance, Experimental Thermal and Fluid Science 34(5) (2010) 616-624.

[30] W. Yu, H. Xie, L. Chen, Y. Li, Enhancement of thermal conductivity of kerosene-based Fe_3O_4 nanofluids prepared via phase-transfer method, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 355(1) (2010) 109-113.

[31] L.M. Cubillana-Aguilera, M. Franco-Romano, M.L.A. Gil, I. Naranjo-Rodríguez, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, J.M. Palacios-Santander, New, fast and green procedure for the synthesis of gold nanoparticles based on sonocatalysis, Ultrasonics Sonochemistry 18(3) (2011) 789-794.

[32] B. Derjaguin, L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, Progress in Surface Science 43(1) (1993) 30-59.

[33] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Courier Corporation (1999).

[34] W. Yu, H.Q. Xie, A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications, Journal of Nanomaterials (2012) 17.

[35] W.S. Sarsam, A. Amiri, M.N.M. Zubir, H. Yarmand, S.N. Kazi, A. Badarudin, Stability and thermophysical properties of water-based nanofluids containing triethanolamine-treated graphene nanoplatelets with different specific surface areas, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects 500 (2016) 17-31.

[36] A. Ghadimi, R. Saidur, H. Metselaar, A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions, International Journal of Heat and Mass Transfer 54(17-18) (2011) 4051-4068.

[37] R.C. Murdock, L. Braydich-Stolle, A.M. Schrand, J.J. Schlager, S.M. Hussain, Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to In vitro exposure using dynamic light scattering technique, Toxicological Sciences 101(2) (2008) 239-253.

[38] S. Angayarkanni, J. Philip, Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments, Advances in Colloid and Interface Science 225 (2015) 146-176.

[39] H. Cummins, N. Knable, Y. Yeh, Observation of diffusion broadening of Rayleigh scattered light, Physical Review Letters 12(6) (1964) 150.

[40] R.D. Pecora, Doppler shifts in light scattering from pure liquids and polymer solutions, The Journal of Chemical Physics 40(6) (1964) 1604-1614.

[41] P. Vadasz, Heat conduction in nanofluid suspensions, Journal of Heat Transfer 128(5) (2006) 465-477.

[42] K.S. Suganthi, K.S. Rajan, Temperature induced changes in ZnO–water nanofluid: Zeta potential, size distribution and viscosity profiles, International Journal of Heat and Mass Transfer 55(25) (2012) 7969-7980.

[43] J.H. Lee, K.S. Hwang, S.P. Jang, B.H. Lee, J.H. Kim, S. Choi, C.J. Choi, Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing of Al_2O_3 low volume concentrations nanoparticles, International Journal of Heat and Mass Transfer 51(11-12) (2008) 2651-2656.

[44] I.M. Tucker, J.C.W. Corbett, J. Fatkin, R.O. Jack, M. Kaszuba, B. MacCreath, F. McNeil-Watson, Laser Doppler Electrophoresis applied to colloids and surfaces, Current Opinion in Colloid & Interface Science 20(4) (2015) 215-226.

[45] S. Bhattacharjee, DLS and zeta potential–What they are and what they are not?, Journal of Controlled Release 235 (2016) 337-351.

[46] E.V. Timofeeva, J.L. Routbort, D. Singh, Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids, Journal of Applied Physics 106(1) (2009) 014304.

[47] M. Chandrasekar, S. Suresh, T. Senthilkumar, Mechanisms proposed through experimental investigations on thermophysical properties and forced convective heat transfer characteristics of various nanofluids - A review, Renewable & Sustainable Energy Reviews 16(6) (2012) 3917-3938.

[48] D. Wen, G. Lin, S. Vafaei, K. Zhang, Review of nanofluids for heat transfer applications, Particuology 7(2) (2009) 141-150.

[49] F.W. Dittus, L.M.K. Boelter, University California Publications Eng. 2 (1930) 443-461.

[50] R. Simons, calculation corner: comparing heat transfer rates of liquid coolants using the Mouromtseff number, Electronics Cooling 12(2) (2006) 10.

[51] S. Bobbo, L. Fedele, A. Benetti, L. Colla, M. Fabrizio, C. Pagura, S. Barison, Viscosity of water based SWCNH and TiO_2 nanofluids, Experimental Thermal and Fluid Science 36 (2012) 65-71.

[52] R. Prasher, D. Song, J. Wang, P. Phelan, Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications, Applied Physics Letters 89(13) (2006) 133108.

[53] W. Duangthongsuk, S. Wongwises, Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO_2-water nanofluids, Experimental Thermal and Fluid Science 33(4) (2009) 706-714.

[54] N.S.S. Mousavi, S. Kumar, Effective heat capacity of ferrofluids - Analytical approach, International Journal of Thermal Sciences, 84 (2014) 267-274.

[55] D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernandez, J.L. Legido, L. Lugo, Specific heat of metal oxide nanofluids at high concentrations for heat transfer, International Journal of Heat and Mass Transfer 88 (2015) 872-879.

[56] D. Shin, D. Banerjee, Enhanced specific heat capacity of nanomaterials synthesized by dispersing silica nanoparticles in eutectic mixtures, Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME 135(3) (2013).

[57] D. Shin, D. Banerjee, Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic, International Journal of Heat and Mass Transfer 74 (2014) 210-214.

[58] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, L.J. Thompson, Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, Applied Physics Letters 78(6) (2001) 718-720.

[59] T.P. Teng, Y.H. Hung, T.C. Teng, H.E. Mo, H.G. Hsu, The effect of alumina/water nanofluid particle size on thermal conductivity, Applied Thermal Engineering 30(14) (2010) 2213-2218.

[60] D. Singh, E.V. Timofeeva, M.R. Moravek, S. Cingarapu, W. Yu, T. Fischer, S. Mathur, Use of metallic nanoparticles to improve the thermophysical properties of organic heat transfer fluids used in concentrated solar power, Solar Energy 105 (2014) 468-478.

[61] S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen, W. Roetzel, Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids, Journal of Heat Transfer 125(4) (2003) 567-574.

[62] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927) 457.

[63] J. Goodisman, Diatomic interaction potential theory: applications, Academic Press (2013).

[64] N. Rai, J.I. Siepmann, Transferable potentials for phase equilibria. 9. Explicit hydrogen description of benzene and five-membered and six-membered heterocyclic aromatic compounds, Journal of Physical Chemistry B 111(36) (2007) 10790-10799.

[65] M.G. Martin, J.I. Siepmann, Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes, Journal of Physical Chemistry B 102(14) (1998) 2569-2577.

[66] M. Kotelyanskii, D.N. Theodorou, Simulation methods for polymers, CRC Press (2004).

[67] S. Singh, M. Chopra, J.J. de Pablo, Density of states–based molecular simulations, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 3 (2012) 369-394.

[68] M. Tuckerman, Statistical mechanics: theory and molecular simulation, Oxford University Press (2010).

[69] L. Verlet, Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, Physical Review 159(1) (1967) 98.

[70] R.W. Hockney, J.W. Eastwood, Computer simulation using particles, CRC Press (1988).

[71] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, The Journal of Chemical Physics 76(1) (1982) 637-649.

[72] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, The Journal of Chemical Physics 81(1) (1984) 511-519.

[73] W.G. Hoover, Physical Review A 31 (1985) 1695.

[74] D. Frenkel, B. Smit, Understanding molecular simulations: from algorithms to applications, Academic Press (2002).

[75] M. Allen, D. Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford, 1987).

[76] P. Ewald, Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials, Ann. Phys. 64 (1921) 253-287.

[77] P. Ahlström, A. Wallqvist, S. Engström, B. Jönsson, A molecular dynamics study of polarizable water, Molecular Physics 68(3) (1989) 563-581.

[78] F. Li, J.S. Lannin, Radial distribution function of amorphous carbon, Physical Review Letters 65(15) (1990) 1905-1908.

[79] J.M. Sorenson, G. Hura, R.M. Glaeser, T. Head-Gordon, What can x-ray scattering tell us about the radial distribution functions of water?, The Journal of chemical physics 113(20) (2000) 9149-9161.

[80] http://www.chimica.unipd.it/federico.rastrelli/pubblica/experimental_nmr.html.

[81] D.L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, Visualization of solvation structures in liquid mixtures, Journal of Molecular Graphics and Modelling 15(5) (1997) 301-306.

Capítulo 6

Análisis y discusión conjunta de los resultados obtenidos

6. Análisis y discusión conjunta de los resultados obtenidos

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos para los nanofluidos preparados en la presente Tesis Doctoral, correspondientes a la caracterización experimental atendiendo a, en primer lugar, el seguimiento temporal de la estabilidad y, posteriormente, al grado de mejora de la eficiencia en los procesos de transferencia de calor, mediante el estudio de propiedades térmicas y reológicas. Además, se analizarán los resultados de los análisis teóricos mediante simulaciones de Dinámica Molecular (MD) para la estimación de propiedades térmicas y de transporte, y propiedades estructurales para conocer la disposición de moléculas, tanto del fluido base como de los distintos surfactantes, alrededor de las nanopartículas metálicas. Todos los nanofluidos estudiados fueron preparados usando la mezcla eutéctica Dowtherm-A como fluido base, con el fin de mejorar las propiedades térmicas de este fluido comúnmente usado en centrales CSP.

Por tanto, en un primer apartado se exponen los resultados para nanofluidos basados en nanopartículas comerciales de plata preparados siguiendo el método en dos pasos o "*two-step method*". Estos nanofluidos fueron analizados experimental y teóricamente; y los resultados obtenidos fueron publicados en mayo de 2017 bajo el título "***Ag-based nanofluidic system to enhance heat transfer fluids for concentrating solar power: Nano-level insights***", en la revista *Applied Energy*, cuyo índice de impacto en el 2017 era de 7.900, según *Journal Citation Reports* (JCR). Este artículo se muestra en el ***Anexo 2*** de esta memoria.

En un segundo apartado se estudiaron nanofluidos preparados siguiendo el método en un solo paso o "*one-step method*", mediante la síntesis de nanopartículas de oro en el mismo proceso de preparación del nanofluido. El nanomaterial sintetizado fue caracterizado para corroborar la obtención de nanopartículas de oro. Por su parte, los nanofluidos fueron caracterizados desde los enfoques experimental y teórico. Además, en este sistema nanofluido se utilizó bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) como surfactante y transferente de fase, y su participación en el sistema fue estudiado mediante el análisis de propiedades estructurales obtenidas por simulaciones de MD. Los resultados obtenidos de los nanofluidos basados en nanopartículas de oro fueron publicados en mayo de 2017 bajo el título "***Preparation of Au nanoparticles in a non-polar medium: obtaining high-efficiency nanofluid for Concentrating Solar Power. An experimental and theoretical perspective***", en la revista

Journal of Material Chemistry A, cuyo índice de impacto en el 2017 era de 9.931, según *Journal Citation Reports* (JCR). Este artículo se muestra en el ***Anexo 3*** de esta memoria.

El siguiente apartado se centra en nanofluidos preparados mediante el método en dos pasos y basados en nanopartículas sintetizadas de platino. El nanomaterial también fue caracterizado para comprobar la síntesis del material deseado y, posteriormente, los nanofluidos fueron analizados experimental y teóricamente. En este caso en particular, la aplicación de tratamiento de ultrasonidos y el uso combinado de los surfactantes dodecilamina (DDA) y 1-octadecanotiol (ODT), fueron analizados experimentalmente y la participación de los surfactantes fue estudiada mediante el análisis de las propiedades estructurales obtenidas por simulaciones de MD. Los resultados obtenidos de los nanofluidos basados en nanopartículas de platino fueron publicados en octubre de 2018 bajo el título "***Towards the improvement of the global efficiency of Concentrating Solar Power plants by using Pt-based nanofluids: The internal molecular structure effect***", en la revista *Applied Energy*, cuyo índice de impacto en el 2017 era de 7.900, según *Journal Citation Reports* (JCR). Este artículo se muestra en el ***Anexo 4*** de esta memoria.

El último sistema nanofluido preparado se basó en nanopartículas sintetizadas de oro, pero, a diferencia del sistema nanofluido descrito anteriormente, se varió el método de preparación, empleándose en esta ocasión el método en dos pasos, y el mismo procedimiento de preparación que el empleado para los nanofluidos basados en plata. Los resultados obtenidos de la comparación entre los nanofluidos basados en nanopartículas de oro y de plata fueron publicados en diciembre de 2018 bajo el título "***Experimental characterization and theoretical modelling of Ag and Au-nanofluids: A comparative study of their thermal properties***", en la revista *Journal of Nanofluids*, cuyo índice de impacto en el 2015 era de 0.900, según *Journal Citation Reports* (JCR). Este artículo se muestra en el ***Anexo 5*** de esta memoria. En este apartado, además, se realizó una comparativa entre nanofluidos preparados bajo el mismo procedimiento, pero variando el nanomaterial sintetizado: oro y plata, mencionados anteriormente, y nanofluidos de cobre y níquel, reportados de la literatura.

En un último apartado, se expone la relación de los resultados obtenidos para todos los nanofluidos preparados y estudiados en la presente Tesis Doctoral, y el análisis como fluido transferente de calor de aquel sistema que presente las mejores prestaciones en su aplicación directa en centrales CSP.

6.1. Nanofluidos basado en nanopartículas de plata

Estos nanofluidos se prepararon a partir de nanopartículas comerciales de plata (con un tamaño de partícula inferior a 100 nm), dispersadas en la mezcla eutéctica Dowtherm-A, usada como fluido base. Mediante el método de preparación en dos pasos (ver ***Apartado 5.2***) se prepararon tres nanofluidos variando la concentración de nanomaterial (ver ***Apartado 5.2.1***). Cada nanofluido fue caracterizado experimentalmente atendiendo a la estabilidad química temporal y a sus propiedades térmicas y reológicas, con el fin de evaluar el grado de mejora de la eficiencia en los procesos de transferencia de calor. Además, se realizó un análisis teórico del sistema nanofluídico mediante simulaciones de Dinámica Molecular para estimar propiedades de transporte y térmicas, así como propiedades estructurales para conocer cómo es la organización de las moléculas del fluido base alrededor de las nanopartículas de plata.

La nomenclatura establecida para referirnos a los nanofluidos será **$0.5\cdot10^{-4}$Ag p/p**, **$1.0\cdot10^{-4}$Ag % p/p** y **$5.0\cdot10^{-4}$Ag % p/p**, y **Dowtherm-A** para referirnos al fluido base.

6.1.1. Seguimiento de la estabilidad

Los resultados obtenidos mediante el estudio por espectroscopia visible-infrarroja cercana, Vis-NIR, (esto es, desde 400 nm hasta unos 1800 nm), demuestran que la adición de nanopartículas de plata no produce modificaciones en el fluido base y, por tanto, no interfiere negativamente a la estabilidad del sistema. La Figura 6.1.1 muestra los espectros Vis-NIR para los nanofluidos y el fluido base. A baja longitudes de onda, aparece una banda ancha en los espectros de los nanofluidos, la cual es típica de sistemas coloidales debido a la dispersión de la luz generada por la presencia de nanopartículas[1, 2]

Por otra parte, mediante el análisis del tamaño de partícula, mostrado en la Figura 6.1.2, la aglomeración del nanomaterial se pone de manifiesto desde que los nanofluidos son preparados hasta que, a partir del segundo día aproximadamente, se aprecia que los valores de tamaño de partícula comienzan a ser moderadamente constantes, lo que sugiere que estos nanofluidos alcanzan la estabilidad después de unos días.

Figura 6.1.1. Espectro Vis-NIR para los nanofluidos de plata y el fluido base.

Figura 6.1.2. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos de plata usando la técnica DLS.

6.1.2. Estudio de la eficiencia

La Tabla 6.1 muestra los resultados obtenidos, a temperatura ambiente, para la densidad y la viscosidad, y la variación observada respecto al fluido base. Como es de esperar, la adición de nanomaterial causa un aumento en ambas propiedades respecto al fluido base, siendo este aumento mayor cuanto más nanomaterial sea añadido [3]. El aumento en la densidad fue muy pequeño, con un máximo de 0.22% para el nanofluido de mayor concentración. A su vez, el

cambio de viscosidad encontrado fue mayor, de hasta un 4.5%, pero es una variación aceptable para la aplicación que se plantea, tal y como se discutirá más adelante.

Tabla 6.1. Valores obtenidos de densidad y viscosidad, y la variación de cada una, para los nanofluidos de plata y el fluido base.

Muestra	*ρ / kg·m^{-3}*	*variación en densidad / %*	*μ / mPa·s*	*variación en viscosidad / %*
Dowtherm-A	1056.0 ± 1.5	-	4.02 ± 0.06	-
0.5 ·10^{-4}Ag % p/p	1057.5 ± 0.5	0.14	4.14 ± 0.07	2.98
1.0 ·10^{-4}Ag % p/p	1057.9 ± 0.5	0.18	4.17 ± 0.06	3.77
5.0 ·10^{-4}Ag % p/p	1058.3 ± 1.5	0.22	4.21 ± 0.08	4.54

El calor específico isobárico y la conductividad térmica, tanto de los nanofluidos basados en nanopartículas de plata como del fluido base, se midieron en un rango de temperatura entre la temperatura ambiente y 360 K. Como muestra la Figura 6.1.3, la presencia de nanopartículas de plata provoca que los nanofluidos ofrezcan valores más altos respecto al fluido base para ambas propiedades. A 350K, el nanofluido con mayor concentración de nanomaterial muestra una mejora del calor específico isobárico en torno al 7.4% y, en cuanto a conductividad térmica, de aproximadamente 5.7%.

(A)

(B)

Figura 6.1.3. Valores de (A) calor específico isobárico y (B) conductividad térmica para los nanofluidos de plata y el fluido base.

Con los valores obtenidos experimentalmente de estas cuatro propiedades, se estimó el grado de mejora en la eficiencia de los procesos de transferencia de calor mediante la ecuación de Dittus-Boelter (ecuación 5.3.3), que ha sido previamente definida en esta memoria (ver ***Apartado 5.3.2***). La relación entre los coeficientes de transferencia de calor de los nanofluidos y del fluido base se representa en la Figura 6.1.4, observándose una mejora de, aproximadamente, un 5.3% a 350 K para el nanofluido con mayor concentración de nanopartículas de plata.

Figura 6.1.4. Relación entre los coeficientes de transferencia de calor de los nanofluidos de plata y del fluido base.

6.1.3. Análisis teórico

Con la finalidad de realizar una comparativa con los resultados obtenidos experimentalmente, se llevaron a cabo simulaciones de Dinámica Molecular para estimar propiedades dinámicas térmicas (calor específico isobárico, difusividad térmica y conductividad térmica), y para conocer propiedades estructurales relacionadas con la disposición de las moléculas del fluido base alrededor de las nanopartículas de plata.

6.1.3.1. Simulaciones de Dinámica Molecular

Las simulaciones de Dinámica Molecular se realizaron con el código DL POLY [4], usando el canónico NVT, el termostato de Nosé-Hoover y condiciones de contorno periódicas. La configuración inicial se construyó con el código PACKMOL [5], generando una caja cubica con unas dimensiones tales que permitan mantener constante la densidad experimental del fluido base a 298 K (1056 kg m^{-3}), para la que se escogió una concentración representativa de $5.0 \cdot 10^{-4}$Ag % p/p, teniendo en cuenta los costes computacionales. El tiempo de paso seleccionado fue de 0.5 fs, guardándose las estructuras generadas cada 100 time-step, con un tiempo para cada simulación de 1 ns. Para la aplicación de la suma de Ewalds [6], se seleccionó 9 Å como distancia de corte, teniendo en cuenta las interacciones electrostáticas.

Como se ha detallado previamente en esta memoria (ver ***Apartado 5.4.1.2***), las interacciones intra e intermoleculares de las moléculas del fluido base fueron descritas usando el campo de fuerzas TraPPE-EH. Los parámetros usados para representar la nanopartícula de plata fueron adaptadas al modelo "*Non-bonded Dummy*", con seis átomos "*dummy*" situados alrededor de una nanopartícula de plata central en una geometría octaédrica [7].

6.1.3.2. Análisis de propiedades dinámicas y térmicas

Para estimar el valor del calor específico isobárico se realizaron cálculos de la energía total del sistema en un rango de temperaturas desde 50 - 500 K. La representación de la energía total frente a la temperatura ofrece una tendencia lineal, donde el valor de la pendiente corresponde con el valor del calor específico isobárico, tanto para el nanofluido como para el fluido base (Figura 6.1.5). Para el fluido base, el valor de la pendiente es de $1.94 \cdot 10^{3}$ J kg^{-1} K^{-1}

mientras que para el nanofluido se obtuvo un valor de la pendiente de $2.15 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1}. Aunque estos valores son bastante mayores que los obtenidos experimentalmente, cualitativamente los resultados teóricos siguen la misma tendencia ($C_{P_{nf}} > C_{P_{fb}}$) que la observada experimentalmente, donde los nanofluidos de plata mostraron un valor más alto de calor específico isobárico que el fluido base.

Figura 6.1.5. Representación y ajuste de los valores obtenidos teóricamente de la energía total frente a la temperatura para el nanofluido de plata y el fluido base.

Por otra parte, y siguiendo el procedimiento descrito en el ***Apartado 5.4.3.2***, para calcular la conductividad térmica es necesario estimar previamente la difusividad térmica. Para ello, y de acuerdo con la ecuación de Einstein (ecuación 5.4.36), se calcula el coeficiente traslacional de difusión a partir del desplazamiento cuadrático medio o MSD. La representación del MSD frente al tiempo para las tres direcciones del espacio, tanto para el nanofluido como para el fluido base, a 300 K, se muestra en la Figura 6.1.6. En ambos casos, el MSD medio varía linealmente con el tiempo a partir de aproximadamente 3 ps. De la pendiente de esta recta extraemos el valor del coeficiente de difusión y, aplicando la ecuación 5.3.6, obtenemos un valor de conductividad térmica de 0.125 W m^{-1} K^{-1} para el nanofluido, y de 0.107 W m^{-1} K^{-1} para el fluido base. Los valores obtenidos teóricamente son ligeramente menores que los experimentales [8, 9], pero cualitativamente la tendencia es la misma en ambos casos: el nanofluido presenta un valor de conductividad térmica mayor que el fluido base ($k_{nf} > k_{fb}$).

Figura 6.1.6. Desplazamiento cuadrático medio MSD obtenido teóricamente para el nanofluido de plata y el fluido base. El MSD en las tres direcciones del espacio x, y, z están descritos por los colores rojo, verde y azul respectivamente, mientras que en color negro se describe el MSD resultante.

6.1.3.3. Análisis de propiedades estructurales

La interacción entre la nanopartícula de plata y el oxígeno del óxido de difenilo fue analizada en un rango de temperatura entre 100 - 500 K con la finalidad de observar algún desplazamiento en la posición de las moléculas de óxido de difenilo alrededor de la nanopartícula de plata. La Figura 6.1.7 muestra las RDFs para el par Ag-O, observándose que la variación de la temperatura no influye en la posición de la banda centrada en 2.2 Å, la cual corresponde a una fuerte interacción Ag-O. Por tanto, se tomó una temperatura fija de 300 K para el estudio teórico de este sistema.

Con objeto de conocer el número de moléculas de óxido de difenilo y bifenilo que se encuentran alrededor de la nanopartícula de plata, se analizaron las RDFs de las interacciones Ag-O y Ag-C a 300 K, representadas en la Figura 6.1.8. Para el par Ag-O se observa un pico bien definido e intenso centrado alrededor de 2.2 Å que integra a dos átomos de oxígeno, con lo que la nanopartícula de plata estaría rodeada de dos moléculas de óxido de difenilo. Este pico intenso denota una fuerte orientación del oxígeno hacia el metal [10]. Por otro lado, el estudio del par Ag-C presenta tres picos: un pico intenso a una distancia de 2.9 Å, y dos más suaves, a 4.2 Å y 5.2 Å, que integran a 8, 16 y 8 átomos de carbono respectivamente, lo que presupone la presencia de los dos óxidos de difenilo esperados (más cercanos al metal) y de una molécula de bifenilo.

Figura 6.1.7. RDFs obtenidas para el par Ag-O en el rango de temperatura 100 - 500 K.

Figura 6.1.8. RDFs obtenidas para los pares Ag-O (rojo) y Ag-C (turquesa) a 300 K.

A su vez, mediante el análisis de la SDF, se obtuvo una visión tridimensional y más específica de cómo las moléculas del fluido base se distribuyen en una primera capa que abarca una distancia de 6 Å alrededor de la nanopartícula de plata. La SDF (Figura 6.1.9.A) muestra la presencia de dos moléculas de óxido de difenilo y una de bifenilo alrededor de la nanopartícula de plata (átomo central de color azul roca). En color rojo se representan los oxígenos, orientados hacía la nanopartícula de plata, con los carbonos directamente unidos a ellos en color azul, los carbonos aromáticos en turquesa y los hidrógenos en gris. La Figura 6.1.9.B muestra una representación de este resultado para mostrar la disposición de las moléculas descrita anteriormente.

Figura 6.1.9. (A) SDF del sistema nanofluídico de plata. (B) Representación tridimensional de la SDF. La nanopartícula de plata está representada en color azul roca, el oxígeno del óxido de difenilo en color rojo, el carbono de los anillos aromáticos directamente enlazado al oxígeno en color azul, y los carbonos restantes de los anillos aromáticos en color turquesa, con los hidrógenos en color gris.

Según los antecedentes y trabajos previos [11], la presencia de moléculas de óxido de difenilo generando una cierta ordenación alrededor de la nanopartícula podría ser la causante de la mejora en los procesos de transferencia de calor observados experimentalmente. En este caso, la nanopartícula de plata interactúa con dos moléculas de óxido de difenilo y con sólo una de bifenilo, y es plausible que esta organización suponga una ligera mejora en la eficiencia de la transferencia de calor, acorde a los resultados obtenidos tras la caracterización experimental.

6.2. Nanofluidos basado en nanopartículas de oro

Con el objetivo de trabajar utilizando un método de preparación diferente al caso anterior (método en un sólo paso o "*one-step method*") y comenzar con los estudios de la participación de los surfactantes, se planteó el estudio de estos nuevos nanofluidos basados en nanopartículas de oro.

Para preparar los nanofluidos basados en nanopartículas de oro siguiendo el método de preparación en un sólo paso (ver ***Apartado 5.2***), fue necesario sintetizar nanopartículas de oro que, posteriormente, fueron caracterizadas para corroborar que efectivamente se había

sintetizado el nanomaterial esperado y, seguidamente, fueron dispersadas en la mezcla eutéctica Dowtherm-A, usada como fluido base. Mediante el método de preparación en un sólo paso se prepararon tres nanofluidos variando la concentración de nanomaterial y utilizando bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) como surfactante y transferente de fase tal y como se describió anteriormente (ver ***Apartado 5.2.2***), lo que supuso el primer acercamiento, de forma activa, al uso de este tipo de aditivos estabilizantes. Por tanto, cada nanofluido preparado y la acción del surfactante fueron estudiados y caracterizados experimentalmente atendiendo a la estabilidad físico-química temporal y a las propiedades térmicas y reológicas, con el fin de evaluar el grado de mejora de la eficiencia en procesos de transferencia de calor. Además, se realizó un análisis teórico del sistema nanofluídico mediante simulaciones de Dinámica Molecular para estimar propiedades de transporte y térmicas, así como propiedades estructurales para conocer cómo es la organización de las moléculas tanto del fluido base como del surfactante, alrededor de las nanopartículas de oro, y conocer el rol que desempeña el surfactante en el sistema.

La nomenclatura establecida para referirnos a los nanofluidos será **0.25 ·10^{-2}Au % p/p**, **0.50 ·10^{-2}Au % p/p** y **1.00 ·10^{-2}Au % p/p**, y **Dowtherm-A** para referirnos al fluido base.

6.2.1. Caracterización de nanopartículas de oro

Como etapa preliminar, es esencial realizar una caracterización del nanomaterial sintetizado "in situ" durante el mismo proceso de preparación de los nanofluidos para atestiguar que, efectivamente, se ha obtenido el nanomaterial previsto. A continuación, se muestran los resultados obtenidos a partir de las técnicas usadas para caracterizar las nanopartículas de oro sintetizadas.

Se empleó la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) para analizar el estado de oxidación y el estado químico de enlace del oro. El resultado, mostrado en la Figura 6.2.1, indica la presencia de dos picos a energías de enlace entre 83.8 y 87.5 eV, que corresponden a los orbitales $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ del oro. La diferencia entre ambas señales está en torno a 3.7 eV, lo que confirma la presencia de oro en el estado de oxidación cero, es decir, nanopartículas de oro metálicas [12, 13].

Figura 6.2.1. Señal del orbital 4f del oro obtenida mediante XPS.

Por otra parte, se analizó el nanomaterial sintetizado mediante Difracción de Rayos-X (XRD, *X-Ray Diffraction*) para obtener información sobre la estructura cristalina del mismo. La Figura 6.2.2 muestra el patrón obtenido de XRD. Destaca la presencia de tres picos a valores de 2θ de 38.24, 44.45 y 76.67º, característicos del oro metálico y asignados a la familia de planos (111), (200) y (220) respectivamente, que corresponden con el grupo espacial cúbico Fm-3m [14, 15].

Figura 6.2.2. Patrón de XRD obtenido para las nanopartículas de oro sintetizadas.

Para analizar el tamaño y la forma de las nanopartículas de oro se empleó la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, *Transmission Electron Miscrocopy*). La Figura 6.2.3.A. muestra la distribución de tamaños encontrada, revelándose un tamaño de nanopartícula entre 5 - 25 nm con morfología mayoritariamente esférica [16], como se observa en la Figura 6.2.3.B.

(A)

(B)

Figura 6.2.3. (A) Distribución del tamaño e (B) imagen TEM de las nanopartículas de oro sintetizadas.

6.2.2. Seguimiento de la estabilidad

En el instante después de la preparación de cada nanofluido, se registraron los espectros UV-Vis en el intervalo de longitudes de onda entre 400 - 900 nm. La Figura 6.2.4 muestra estos espectros, apreciándose una alteración en los espectros de los nanofluidos respecto al del fluido base, debido a la absorción fotónica y a los procesos de dispersión de luz, provocados por la presencia de las nanopartículas de oro en suspensión [1, 17].

Figura 6.2.4. Espectro UV-Vis de los nanofluidos de oro a tiempo cero y del fluido base.

Por otra parte, la variación de la intensidad de la señal obtenida a λ=520 nm fue estudiada durante una semana para todos los nanofluidos, mostrándose estos resultados en la Figura 6.2.5. Se observa una disminución en los valores del coeficiente de extinción obtenidos durante los primeros días, lo cual indica que se producen fenómenos de aglomeración y precipitación que conducen a la pérdida de nanomaterial en suspensión. Este descenso del coeficiente de extinción es más acentuado en el caso de los dos nanofluidos de mayor concentración. A su vez, a partir del tercer día, cuando la señal obtenida es prácticamente constante, estos nanofluidos pueden considerarse estables. En el caso del nanofluido con menor concentración de nanomaterial, el descenso es más suave en el tiempo, posiblemente debido a que los procesos de aglomeración son más lentos al haber menos material en el medio al ser preparado, observándose una caída en los valores del coeficiente de extinción más suave a lo largo del tiempo.

Figura 6.2.5. Variación del coeficiente de extinción de los nanofluidos de oro a λ = 520 nm frente al tiempo.

A su vez, las medidas del tamaño de partícula se muestran en la Figura 6.2.6. Se observan pequeñas variaciones en el tamaño de partícula para el nanofluido de menor concentrado, con una ligera tendencia a aumentar debido a procesos de aglomeración, lo que indica, de acuerdo con el estudio anterior, que este nanofluido está en continuo cambio. El nanofluido con mayor concentración de nanomaterial presenta secuencias de crecimiento y de decrecimiento del tamaño de partícula, que sugieren sucesivos procesos de aglomeración y precipitación, posiblemente debidos a la alta concentración de nanomaterial. Estos procesos, sin embargo, mantienen medianamente constante el tamaño de partícula, lo que estaría en concordancia con el coeficiente de extinción relativamente estable observado en el apartado anterior, después de que durante los primeros días haya precipitado el material con mayor tamaño. Para el nanofluido con una concentración intermedia de nanomaterial, se observa una mayor dispersión de tamaños, pero moderadamente centrado en torno a 900 nm.

Por consiguiente, los fenómenos de aglomeración y precipitación están muy presentes en estos nanofluidos, lo cual es usual al tratarse de sistemas dinámicos causando variaciones en el tamaño de partícula que afectan a la cantidad de nanomaterial en suspensión y a la estabilidad de los nanofluidos. Si bien, es posible afirmar que después de una semana los nanofluidos parece que muestran una estabilidad aceptable, al no producirse cambios drásticos ni en el coeficiente de extinción ni en el tamaño de partícula.

Figura 6.2.6. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos de oro usando la técnica DLS.

Figura 6.2.7. Valores obtenidos de potencial ζ para los nanofluidos de oro frente al tiempo.

Por último, la Figura 6.2.7 muestra los resultados obtenidos de potencial ζ para cada nanofluido. Al final de la semana de caracterización, los tres nanofluidos presentan un valor de potencial ζ en torno a -30 mV. Este es el valor utilizado usualmente en la literatura como umbral de estabilidad de sistemas coloidales acuosos [18], considerándose éstos estables cuando el valor absoluto del potencial ζ es mayor de 30 mV. De esta forma, se observa que los valores de potencial ζ van disminuyendo a lo largo de la semana hasta llegar a valores en torno o menores de -30 mV al final de la misma, lo cual es indicativo de que se ha alcanzado la estabilidad en

los nanofluidos preparados, lo cual es coherente con la discusión aportada para los resultados de medidas de coeficiente de extinción y tamaño de partícula. Sin embargo, el tiempo exigido para alcanzar esa estabilidad no es el mismo en todos los casos: a mayor concentración de nanomaterial, mayor es el tiempo necesario para que las interacciones de repulsión electrostáticas sean lo suficientemente notables como para conferir estabilidad al sistema.

6.2.3. Estudio de la eficiencia

Los valores de densidad, medidos a temperatura ambiente para cada nanofluido, y el aumento observado respecto al fluido base se presentan en la Tabla 6.2 y en la Figura 6.2.8.A. En la Tabla 6.2 se observa que la adición de nanopartículas de oro y de surfactante causa un ligero incremento en los valores de densidad, aumentando cuanto mayor es el nanomaterial añadido: desde una variación del 0.04% para el nanofluido con menor concentración de nanomaterial, hasta una variación del 0.16% para el que mayor cantidad de nanomaterial contiene. En la Figura 6.2.8.A se observa cómo la densidad de los nanofluidos y la concentración de nanomaterial atienden a una relación lineal. De esta forma, en este sistema, para relacionar de una manera más fidedigna la concentración del nanomaterial con las propiedades térmicas, se estimaron las fracciones volumétricas $\boldsymbol{\phi}$ a partir de los valores de densidad mediante la ecuación $\Phi = (\rho_{nf} - \rho_{fb})/(\rho_{np} - \rho_{fb})$, donde $\boldsymbol{\rho}$ es la densidad y los subíndices $\boldsymbol{nf}$, $\boldsymbol{fb}$ y $\boldsymbol{np}$ corresponden al nanofluido, fluido base y nanopartícula, respectivamente; este último con un valor de 19380 kg·m^{-3} [19]. Sin embargo, tal y como se ha observado en el análisis previo de la estabilidad, los nanofluidos preparados presentan evidentes fenómenos de aglomeración, por lo que es más adecuado definir el sistema mediante la fracción volumétrica efectiva $\boldsymbol{\phi_{eff}}$ [20], que se define como $\Phi_{eff} = \Phi(a_0/a)^{3-D}$, siendo $\boldsymbol{a_0}$ el radio de los aglomerados y $\boldsymbol{a}$ el radio de las partículas primitivas (ambos valores obtenidos mediante DLS y TEM), y $\boldsymbol{D}$, el índice fractal, normalmente 1.8 para nanofluidos [20-22]. Los resultados del cálculo de fracción volumétrica y fracción volumétrica efectiva se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Valores obtenidos de densidad, la variación respecto al fluido base, la estimación de la fracción volumétrica y de la fracción volumétrica efectiva para los nanofluidos de oro y el fluido base.

Muestra	*ρ / kg·m⁻³*	*variación en densidad / %*	*Φ / vol.%*	*$Φ_{eff}$ / vol.%*
Dowtherm-A	1059.5 ± 0.3	-	0	0
0.25 ·10⁻²Au % p/p	1059.9 ± 0.3	0.04	0.0022	**0.34**
0.50 ·10⁻²Au % p/p	1060.5 ± 0.2	0.09	0.0079	**1.55**
1.00 ·10⁻²Au % p/p	1061.2 ± 0.3	0.16	0.0098	**0.86**

Figura 6.2.8. Valores obtenidos de (A) densidad y (B) viscosidad para los nanofluidos de oro y el fluido base, y los modelos teóricos ajustados.

A partir de este momento, la nomenclatura para referirse a los nanofluidos se hará en relación a la fracción volumétrica efectiva y, por ende, los nanofluidos **0.25·10⁻²Au % p/p**, **0.50·10⁻²Au % p/p** y **1.00·10⁻²Au % p/p** pasarán a denominarse **$Φ_{eff}$ = 0.34 vol. % Au**, **$Φ_{eff}$ = 1.55 vol. % Au** y **$Φ_{eff}$ = 0.86 vol. % Au**.

Por otra parte, se midió la viscosidad dinámica al ser una propiedad de gran interés en aplicaciones de procesos de transferencia de calor, como en energía solar de concentración. Los valores de viscosidad medidos, así como la variación de los mismos respecto al del fluido base,

también medido a temperatura ambiente, se muestra en la Tabla 6.3. Se observa que el nanofluido con mayor fracción volumétrica efectiva presenta una variación de viscosidad menor del 3%, un resultado óptimo si tenemos en cuenta que, con mayor cantidad de nanomaterial que los nanofluidos de plata mencionados anteriormente, los nanofluidos de oro presentan una variación de la viscosidad menor y, por lo tanto, más ventajosa en términos de eficiencia.

Tabla 6.3. Valores obtenidos de viscosidad y la variación respecto al fluido base de los nanofluidos de oro.

Muestra	***μ / mPa·s***	***variación en viscosidad / %***
Dowtherm-A	3.71 ± 0.03	-
Φ_{eff} = 0.34 vol.%	3.76 ± 0.04	1.35
Φ_{eff} = 1.55 vol.%	3.82 ± 0.04	2.96
Φ_{eff} = 0.86 vol.%	3.78 ± 0.03	1.88

La Figura 6.2.8.B muestra los valores de viscosidad dinámica obtenidos frente a la fracción volumétrica efectiva, así como su ajuste al modelo de viscosidad de Einstein (ecuación 4.6) y al modelo de Brinkman (ecuación 4.7), definidos ambos en el ***Capítulo 4: Análisis crítico de los antecedentes***. Se observa una desviación de ambos modelos a concentraciones volumétricas altas, debido a un aumento de las interacciones entre las partículas como consecuencia de la alta aglomeración, lo cual no está considerado en ambos modelos estudiados. A bajas concentraciones volumétricas los modelos se ajustan de forma correcta.

Por otra parte, se midió el calor específico isobárico en un rango de temperaturas entre 298 K y 360 K, aproximadamente, pues es una de las propiedades térmicas, junto a la conductividad térmica de gran interés en estos sistemas. Los valores del calor específico isobárico obtenidos se muestran en la Figura 6.2.9. Se observa que sólo el nanofluido con una

concentración volumétrica intermedia presenta valores por encima del fluido base, presentando una mejora aproximadamente del 5.3% a 365 K.

Figura 6.2.9. Valores obtenidos de calor específico isobárico para los nanofluidos de oro y el fluido base.

En la literatura se han reportado estudios en los que los nanofluidos presentan una mejora del calor específico isobárico respecto al fluido base, si bien es un comportamiento anómalo debido a que generalmente esta propiedad es menor para los sólidos que para los líquidos [23-25]. Pero se ha reportado que en algunos sistemas nanofluidos se originan ciertas estructuras internas producto de las interacciones entre las moléculas del fluido base y del metal que pueden provocar la mejora de esta propiedad [26, 27]. En este caso, podemos deducir que hay una concentración óptima de nanomaterial en suspensión que favorece la formación de una estructura interna que permite una situación ideal en el número de interacciones entre partículas, y que resulta en un aumento del calor específico.

A su vez, en cuanto a los resultados obtenidos de conductividad térmica, en términos generales, podemos afirmar que los tres nanofluidos presentan una mejora sustancial de conductividad térmica respecto al fluido base, tal y como se observa en la Figura 6.2.10.A, y que ésta muestra una tendencia a aumentar con la temperatura y con la concentración volumétrica efectiva. Además, en la Figura 6.2.10.B se muestran los valores de la relación k_{nf}/k_{fb}, obteniéndose una drástica mejora de la conductividad térmica de hasta un 70% a 363 K para el nanofluido con mayor fracción volumétrica efectiva.

Figura 6.2.10. Valores obtenidos de (A) conductividad térmica y (B) la relación respecto al fluido base de los nanofluidos de oro.

A su vez, se analizaron los resultados obtenidos de conductividad térmica en función de la fracción volumétrica efectiva con diversos modelos teóricos (ver ***Capítulo 4. Análisis crítico de los antecedentes***), como se muestra en la Figura 6.2.11. Este análisis sugiere que la formación de agregados no es, posiblemente, la única responsable del aumento de la conductividad térmica. Los valores obtenidos experimentalmente se alejan considerablemente de los ajustes predichos por el modelo clásico de Hamilton-Crosser (ecuación 4.2) y del modelo modificado al incluir nanomateriales en forma de agregados (ecuación 4.3). Sin embargo, los resultados experimentales se ajustan en mayor medida cuando recurrimos al modelo de Koo y Kleinstreuer (ecuación 4.5), que toman en consideración la influencia del movimiento browniano de las nanopartículas, como refleja la Figura 6.2.11. Esto sugiere que la participación de este movimiento podría tener un alto grado de responsabilidad en la drástica mejora de la conductividad térmica observada experimentalmente en estos nanofluidos.

Por último, para evaluar la mejora de la eficiencia de los nanofluidos respecto al fluido base, se emplearon tres criterios que han sido previamente definidos en esta memoria (ver ***Apartado 5.3.2***): la ecuación de Dittus-Boelter (ecuación 5.3.3) y la relación entre los números de Mouromtseff (ecuación 5.3.2), sugeridas para sistemas en régimen de flujo turbulento; y el criterio de Prasher (ecuación 5.3.4) empleado para condiciones de flujo laminar.

Figura 6.2.11. Valores obtenidos experimentalmente de conductividad térmica y valores predichos por los modelos expuestos.

La relación entre los coeficientes de transferencia de calor de los nanofluidos y el fluido base frente a la temperatura de acuerdo con la ecuación de Dittus-Boelter se muestra en la Figura 6.2.12.A y se observa que todos los nanofluidos de oro presentan una mejora en la eficiencia de procesos de transferencia de calor, y que el nanofluido con mayor fracción volumétrica efectiva es el que presenta mayor disponibilidad para su posible aplicación como fluido transferente de calor, alcanzando una mejora de hasta un 36% en el coeficiente de transferencia de calor. A su vez, el uso de la relación entre los números de Mouromtseff ofrece resultados muy similares a los obtenidos mediante la ecuación de Dittus-Boelter. La Figura 6.2.12.B muestra que la mejora en la eficiencia de la transferencia de calor por parte del nanofluido de oro con mayor fracción volumétrica es de, aproximadamente, hasta un 40%.

Por último, el criterio de Prasher considera que un nanofluido mejora la eficiencia cuando el aumento de viscosidad es menos de cuatro veces la mejora de la conductividad térmica. Según esta aproximación, todos los nanofluidos cumplen este criterio, tal y como se observa en la Figura 6.2.12.C.

Figura 6.2.12. Estimación del grado de eficiencia de los nanofluidos de oro mediante (A) la ecuación de Dittus-Boelter, (B) el número de Mouromtseff y (C) el criterio de Prasher.

6.2.4. Análisis teórico

El estudio de este sistema nanofluídico mediante simulaciones de Dinámica Molecular se centró en dos cuestiones: (a) la estimación de las propiedades térmicas de interés, para la comparativa con los datos experimentales; y (b) el estudio del papel que desempeña el surfactante en este sistema mediante el análisis de las propiedades estructurales, que permitieron conocer la disposición de las moléculas, tanto del fluido base como del surfactante, alrededor de las nanopartículas de oro.

6.2.4.1. Simulaciones de Dinámica Molecular

Las simulaciones de Dinámica Molecular se realizaron con el código DL POLY [4], usando el ensamble canónico NVT, el termostato de Nosé-Hoover y aplicando condiciones de

contorno periódicas. La configuración inicial del sistema se construyó a partir del código PACKMOL [5], recreando cajas cubicas con dimensiones tales que permitieran mantener constante la densidad experimental del fluido base a 298 K (1056 kg m^{-3}), para lo que se escogió $0.1 \cdot 10^{-2}$ Au % p/p como concentración representativa para realizar los cálculos, teniendo en cuenta los costes computacionales. El tiempo de cada simulación fue de 1 ns, estableciendo un time-step de 0.5 fs y salvando las estructuras generadas para el análisis de las trayectorias cada 100 tiempos de paso. En todos los casos, se estableció una distancia de corte de 9 Å y se aplicó el método de suma de Ewalds [6] para las interacciones electrostáticas.

El campo de fuerzas TraPPE-EH se usó para describir las interacciones intra e intermoleculares de las moléculas del fluido base, mientras que para las interacciones del surfactante TOAB se utilizó el campo de fuerzas TraPPE-UA (ver ***Apartado 5.4.1.2***).Los parámetros del campo de fuerzas no enlazantes que describen la nanopartícula de oro, representada mediante catorce átomos de oro dispuestos en un grupo de simetría espacial Fm-3m, fue adaptada de estudio previos [28].

6.2.4.2. Análisis de propiedades dinámicas y térmicas

El análisis de la pendiente de la gráfica de la energía total del sistema en un rango de temperaturas desde 50 - 600 K ofrece el valor del calor específico isobárico, tanto para el nanofluido como para el fluido base (Figura 6.2.13). Para el fluido base, el valor de la pendiente es de $1.94 \cdot 10^{3}$ J kg^{-1} K^{-1}, mientras que para el nanofluido de oro se obtuvo un valor de la pendiente de $3.70 \cdot 10^{3}$ J kg^{-1} K^{-1}. Aunque estos valores son mayores que los obtenidos experimentalmente, la tendencia obtenida es la misma, es decir ($C_{P_{nf}} > C_{P_{fb}}$).

La conductividad térmica fue estimada siguiendo el procedimiento descrito en el ***Apartado 5.4.3.2***. Para ello, se calculó el coeficiente traslacional de difusión a partir del desplazamiento cuadrático medio MSD, utilizando la ecuación de Einstein (ecuación 5.4.36). Los valores del coeficiente de difusión, tanto del nanofluido de oro como del fluido base, fueron calculados para el rango de temperatura entre 50 - 600 K. La Figura 6.2.14 muestra los valores de conductividad térmica obtenidos a partir de los valores de los coeficientes de difusión utilizando la ecuación 5.3.6. A partir de 100 K comienza a producirse una mejora en valores de conductividad térmica por parte del nanofluido de oro respecto al fluido base, siendo de hasta

cuatro veces mayor a altas temperatura. Por lo tanto, la tendencia obtenida teórica y experimentalmente es la misma: el nanofluido de oro presenta valores de conductividad térmica mayores que el fluido base ($k_{nf} > k_{fb}$).

Figura 6.2.13. Representación y ajuste de los valores obtenidos teóricamente de la energía total frente a la temperatura para el nanofluido de oro y el fluido base.

Figura 6.2.14. Valores obtenidos teóricamente de conductividad térmica para el nanofluido de oro y para el fluido base.

6.2.4.3. Análisis de propiedades estructurales

Para conocer la disposición de todas las moléculas presentes en el sistema alrededor de las nanopartículas de oro, se analizaron las RDFs de tres interacciones: la interacción del oro con el oxígeno del óxido de difenilo (Au-O), con los carbonos de los anillos aromáticos (Ag-C) del fluido base, y con el nitrógeno del grupo amino del surfactante TOAB (Ag-N). Estas interacciones se estudiaron en un rango de temperaturas de 50-600 K, y hasta una distancia de 10 Å, que correspondería a una primera capa alrededor de la nanopartícula de oro. Así, la Figura 6.2.15 muestra las RDFs estudiadas. Para el par Au-O, se observa un movimiento dinámico de moléculas de óxido de difenilo, cuyo primer pico a partir de 100 K se centra a una distancia en torno a 5 Å respecto a la nanopartícula de oro. Al aumentar la temperatura varía el número de moléculas de óxido de difenilo: dos moléculas entre 100-300 K, y hasta cuatro moléculas a temperaturas de 400-600 K. Para la interacción Au-C, el pico intenso aparece centrado a 5.8 Å para todo el rango de temperaturas, el cual comienza a perder su forma definida a medida que la temperatura aumenta. Por último, la interacción Au-N muestra un acercamiento de dos moléculas de surfactante hacia la nanopartícula de oro a baja temperatura, observándose un pico intenso a 7.4 Å a 300 K. Sin embargo, al aumentar la temperatura, se produce un distanciamiento del pico y una pérdida del número de moléculas de surfactante, quedando solamente una molécula a una distancia de 8.5 Å a temperaturas de 400-600 K.

Los resultados de las RDFs indican claramente una influencia de la temperatura en el sistema, que reorganiza tanto a las moléculas del fluido base como del surfactante. A 300 K, se produce un primer gran movimiento del sistema, generando la aproximación hacia el metal tanto de los surfactantes como de los óxidos de difenilo, y conformando una primera capa con dos moléculas de cada especie. De nuevo al aumentar la temperatura, ocurre un segundo movimiento de las moléculas: la interacción entre la nanopartícula de oro y el surfactante pierde intensidad en una primera capa, quedando sólo una molécula de surfactante presente, y la presencia de hasta cuatro moléculas de óxido de difenilo. Este aumento de moléculas de óxido de difenilo es favorable en términos de eficiencia, dando lugar al aumento de las propiedades térmicas observadas experimental y teóricamente. El papel del surfactante, por tanto, es vital en el proceso de transferencia de calor: su aproximación a la nanopartícula cuando la temperatura aumenta promueve la entrada de más moléculas de óxido de difenilo en una primera capa.

Figura 6.2.15. RDFs obtenidas para los pares Au-O, Au-C y Au-N a diferentes temperaturas.

Para obtener una visión más clara del sistema se calculó la función de distribución espacial, SDF. La Figura 6.2.16 muestra las SDFs y la representación tridimensional de la disposición de las moléculas, en una primera capa de 10 Å, a 300 K y 600 K, como temperaturas representativas de la dinámica del sistema. La nanopartícula de oro (color dorado) está rodeada de moléculas de óxido de difenilo y bifenilo (se observan los átomos de oxígeno unidos a átomos de carbono en rojo, y estos átomos de carbono en color azul; y átomos de carbono aromáticos en turquesa) y de moléculas de surfactante (cadena de color gris con el nitrógeno del grupo amino en naranja). A 300 K, la disposición moléculas de óxido de difenilo/surfactante alrededor de la nanopartícula de oro es de 2/2, mientras que a 600 K la relación es de 4/1.

Figura 6.2.16. SDFs del sistema nanofluídico de oro a (A) 300 K y (B) 600 K. Representación tridimensional de la SDF a (C) 300 K y (D) 500 K. La nanopartícula de oro está representada en color dorado, los oxígenos de las moléculas de óxido de difenilo en rojo (con los carbonos del anillo aromático directamente unidos a ellos en azul), los carbonos aromático restantes en color turquesa, con los hidrógenos en color gris, mientras que la cadena del surfactante se representa en color plateado y el nitrógeno del grupo amino del surfactante TOAB en color naranja.

El movimiento de las moléculas de surfactante, en un rango de temperatura más amplio (50 - 600 K) se muestra a continuación (Figura 6.2.17). A baja temperatura, el número de moléculas de surfactante es mayor y se encuentran muy cercanas al metal central. A 300 K, dos moléculas de surfactante rodean la celda de oro y es la temperatura a la que las moléculas de surfactante están más próximas están a la nanopartícula de oro, confiriendo gran estabilidad. Cuando la temperatura aumenta, el número de moléculas de surfactante disminuye y se alejan del metal, permitiendo la entrada de moléculas de óxido de difenilo.

Figura 6.2.17. Movimiento del surfactante TOAB alrededor de la nanopartícula de oro a diferentes temperaturas.

Por tanto, de entre todos los posibles mecanismos que pueden afectar a la conductividad térmica, sería coherente pensar que el movimiento browniano juega un papel importante en el drástico incremento obtenido, y que la participación del surfactante afecta al libre movimiento del nanomaterial a bajas temperaturas, lo que provoca un menor número de colisiones entre partículas y una mayor energía necesaria para incrementar la temperatura del sistema, lo que

explicaría los valores obtenidos de calor específico isobárico por parte del nanofluido frente al fluido base. Sin embargo, a altas temperaturas se promueve un desplazamiento del surfactante, liberando al nanomaterial y facilitando su movimiento, lo que conlleva un aumento de la conductividad térmica. Esto es coherente con los resultados obtenidos experimentalmente donde la conductividad térmica de los nanofluidos tiende a aumentar con la temperatura.

6.3. Nanofluidos basado en nanopartículas de platino

El sistema nanofluídico basado en nanopartículas de platino se preparó siguiendo el método en dos pasos (ver ***Apartado 5.2***). Las nanopartículas de platino fueron sintetizadas y caracterizadas para corroborar la síntesis del nanomaterial esperado y, posteriormente, fueron dispersadas en la mezcla eutéctica de óxido de difenilo y bifenilo, usada como fluido base. En este trabajo, a la luz de los buenos resultados obtenidos con los nanofluidos de oro donde se analizó el uso de surfactantes, se prepararon tres nanofluidos con la misma concentración de nanomaterial, pero modificando dos parámetros: la presencia de surfactantes, pues se emplearon DDA (que también actúa como transferente de fases) y ODT; y la aplicación de ultrasonidos (ver ***Apartado 5.2.3***). La Tabla 6.4 muestra la nomenclatura establecida para referirse a cada nanofluido y los tratamientos a los que han sido sometidos. Por tanto, cada nanofluido preparado fue estudiado y caracterizado experimentalmente atendiendo a la estabilidad físico-química temporal y a sus propiedades térmicas y reológicas, con el fin de evaluar el grado de mejora de la eficiencia en los procesos de transferencia de calor y validar la acción de cada surfactante y/o del tratamiento de ultrasonidos. Además, el análisis teórico mediante simulaciones de MD se basó en analizar las propiedades estructurales del sistema nanofluídico cuando está presente un solo surfactante y cuando ambos participan de manera combinada, con el fin de estudiar cómo es la organización a nivel molecular de cada uno de ellos y de las moléculas del fluido base alrededor de las nanopartículas de platino.

Tabla 6.4. Nanofluidos de platino preparados y los tratamientos aplicados a cada uno.

Nanofluido	*Dowtherm-A + DDA*	*ODT*	*Ultrasonido*
Pt-Nf + DDA + ODT	✓	✓	x
Pt-Nf + DDA + U	✓	x	✓
Pt-Nf + DDA + ODT + U	✓	✓	✓

6.3.1. Caracterización de nanopartículas de platino

Las nanopartículas de platino son sintetizadas en una etapa previa a la preparación del nanofluido. Por tanto, es esencial realizar una caracterización del nanomaterial sintetizado para confirmar que se ha obtenido el nanomaterial previsto. A continuación, se muestran los resultados obtenidos a partir de las técnicas usadas para caracterizar las nanopartículas de platino.

Mediante XPS se analizó el estado de oxidación y el estado químico de enlace del nanomaterial de platino sintetizado. La Figura 6.3.1 muestra el espectro obtenido, que revela picos a energías de enlace de 70.8 y 74.2 eV, correspondientes con los orbitales $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ del platino. La diferencia entre ambos picos de 3.4 eV apunta a que el sólido obtenido es platino en estado de oxidación cero, es decir, nanopartículas metálicas de platino, tal y como se ha reportado previamente [29].

A su vez, los resultados de Difracción de Rayos X se usaron para obtener información sobre la estructura cristalina de las nanopartículas de platino sintetizadas. La Figura 6.3.2 muestra el patrón obtenido. Destaca la presencia de tres picos a ángulos 2θ de 40.25, 46.81 y 68.36º, que son característicos de nanopartículas de platino, y son asignados a los planos de reflexión (111), (200) y (220) respectivamente, pertenecientes al grupo espacial de estructura cúbica Fm-3m [30, 31].

Figura 6.3.1. Señal obtenida del orbital 4f del platino mediante XPS**.**

Figura 6.3.2. Patrón obtenido de XRD para las nanopartículas de platino sintetizadas.

Por último, mediante TEM se analizó el tamaño y la forma del nanomaterial de platino. Se observa una morfología mayoritariamente esférica y una distribución del tamaño de nanopartícula entre 5-35 nm, tal y como se observa en la Figura 6.3.3. Por tanto, podemos concluir que el método de síntesis empleado produjo nanopartículas metálicas esféricas de platino.

Figura 6.3.3. (A) Distribución del tamaño e (B) imagen TEM de las nanopartículas de platino sintetizadas.

6.3.2. Seguimiento de la estabilidad

Los espectros UV-vis obtenidos instantes después de la preparación de cada nanofluido sugieren la presencia de nanomaterial de platino en suspensión en los casos donde ha habido tratamiento de ultrasonido, como indica la banda presente a unos 400 nm, que se observa en la Figura 6.3.4.A. A su vez, la Figura 6.3.4.B. representa los espectros de los nanofluidos sustrayéndoles el espectro del fluido base. Los nanofluidos tratados con ultrasonido presentan

una banda de alta intensidad aproximadamente entre 390-500 nm respecto al fluido base, debido a la gran dispersión de nanomaterial en suspensión, producto del tratamiento con ultrasonido [1, 2]. Por su parte, el nanofluido al que no le fue aplicado ultrasonido no presenta esta señal, lo que sugiere que no se ha producido dispersión del nanomaterial en este nanofluido, y que por tanto la aplicación de ultrasonidos es vital para estos nanofluidos.

Figura 6.3.4. (A) Espectro UV-Vis de los nanofluidos de platino y del fluido base a tiempo cero; (B) espectro UV-Vis de los nanofluidos de platino con la eliminación del espectro del fluido base, a tiempo cero.

A su vez, el análisis del coeficiente de extinción de la radiación a una longitud de onda fija (λ = 390 nm, que es el pico de máxima intensidad) durante una semana se muestra en la Figura 6.3.5. Como se observa, los dos nanofluidos tratados con ultrasonidos mantienen un valor constante de extinción a partir del segundo día, lo que indica que no se produce variación en el grado de suspensión del nanomaterial, aunque el nanofluido que no contiene ODT manifiesta un descenso brusco de extinción del primer al segundo día, lo que sugiere que la presencia de un segundo surfactante evita una brusca aglomeración y precipitación del nanomaterial instantes después de la preparación del nanofluido, para después mantener una concentración en suspensión moderadamente constante. Por otro lado, el nanofluido que no fue tratado con ultrasonido no presenta nanomaterial en suspensión, por lo que la participación de un segundo surfactante en este caso es totalmente innecesaria. Por lo tanto, el tratamiento de sonicación es indispensable para obtener una mejor dispersión del nanomaterial y, tras este tratamiento, la presencia de un segundo surfactante (ODT) beneficia al sistema para mantener al nanomaterial en suspensión.

Figura 6.3.5. Variación del coeficiente de extinción de los nanofluidos de platino a λ = 390 nm frente al tiempo.

En el estudio del tamaño de partícula (Figura 6.3.6) para el nanofluido Pt- Nf + DDA + ODT se observa una amplia dispersión de datos, con tamaños variables que se agrupan entre 500-2000 nm a partir del quinto día, lo que pone de manifiesto que la baja cantidad de nanomaterial suspendido en el sistema genera señales con mucha dispersión. Por su parte, la aplicación de ultrasonidos en los otros dos nanofluidos generó agregados de un tamaño constante de aproximadamente 600-800 nm (mayor en el caso del nanofluido Pt-Nf + DDA + U + ODT) a partir del segundo día, lo que parece indicar que se alcanza la estabilidad para estos dos nanofluidos.

Figura 6.3.6. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos de platino usando la técnica DLS.

Para completar el estudio de estabilidad, se muestran en la Figura 6.3.7 los valores obtenidos de potencial ζ para cada nanofluido durante una semana. El nanofluido que no fue sometido a tratamiento de ultrasonidos presenta valores de potencial ζ en torno a 0 mV lo que corrobora claramente, de nuevo, la inestabilidad de este sistema nanofluídico. Los otros dos nanofluidos presentan valores de potencial ζ de entre 30 mV para Pt-Nf + DDA + U y en torno a 60 mV para Pt-Nf + DDA + U + ODT, lo que demuestra una buena estabilidad para ambos sistemas, resultado de la generación de una buena dispersión por parte del tratamiento de ultrasonidos, y de la acción de los surfactantes para evitar la aglomeración y precipitación del nanomaterial.

Figura 6.3.7. Valores obtenidos de potencial ζ para los nanofluidos de platino frente al tiempo.

Por tanto, a partir de la caracterización realizada, se consideran estables los dos nanofluidos que fueron tratados con sonicación y, por ello, fueron caracterizados en sus propiedades térmicas y analizados desde una perspectiva teórica. Consecuentemente, los resultados de los espectros UV-Vis, del tamaño de partícula y los valores de potencial ζ demuestran que el nanofluido Pt-Nf + DDA + ODT es totalmente inestable y, por lo tanto, no se caracterizó en sus propiedades térmicas y reológicas.

6.3.3. Estudio de la eficiencia

Los valores de densidad y viscosidad, medidos a temperatura ambiente, se muestran en la Tabla 6.5. Los dos nanofluidos contienen la misma cantidad de nanomaterial de platino (0.005 % p/p) y la misma de DDA, pero uno contiene, además, el segundo surfactante ODT. Los resultados revelan el mismo ligero incremento de la densidad en ambos nanofluidos, en torno al 0.18%, sin embargo, la presencia de un segundo surfactante provoca una mayor variación de viscosidad, del 3.9%, frente a una variación de aproximadamente 3.2% en ausencia de este segundo surfactante

Tabla 6.5. Valores obtenidos de densidad y viscosidad, y la variación de cada una, para los nanofluidos de platino y el fluido base.

Muestra	*ρ / kg·m^{-3}*	*variación en densidad / %*	*μ / mPa·s*	*variación en viscosidad / %*
Dowtherm-A	1058.8 ± 0.8	-	3.76 ± 0.03	-
Pt-Nf + DDA + U	1060.8 ± 0.4	0.19	3.88 ± 0.03	3.19
Pt-Nf + DDA + U + ODT	1060.3 ± 0.6	0.18	3.91 ± 0.02	3.98

Por otra parte, el calor específico isobárico y la conductividad térmica fueron medidos en un rango de temperatura entre la temperatura ambiente y 363 K. Así, la Figura 6.3.8 muestra un ligero aumento del calor específico isobárico para el nanofluido Pt- Nf + DDA + U + ODT con respecto al fluido base, dando un valor promedio de mejora de aproximadamente 1.2% para todo el rango de temperatura. Sin embargo, el nanofluido Pt-Nf + DDA + U presenta unos valores de calor específico isobárico muy por debajo del fluido base, tendencia esperada según la literatura [24, 25]. La diferencia entre ambos nanofluidos es la presencia de ODT que, de alguna manera, genera una estructura interna en el sólido (y recordemos, un tamaño de partícula mayor), que provoca una tendencia a mostrar propiedades de semi-sólido, resultando que su calor específico isobárico es mayor que el del fluido base [26, 27].

Figura 6.3.8. Valores obtenidos de calor específico isobárico para los nanofluidos de platino y el fluido base.

Por otra parte, la Figura 6.3.9 representa los valores de la conductividad térmica obtenidos y la relación k_{nf}/k_{fb}. Como se puede observar, a partir de aproximadamente 325 K, ambos nanofluidos presentan valores de conductividad térmica mayores que el fluido base. A alta temperatura (363 K), el nanofluido Pt-Nf + DDA + U presenta una mejora del 17%, mientras que el nanofluido Pt-Nf + DDA + U + ODT parece ser más prometedor como fluido transferente de calor al alcanzar una significativa mejora de aproximadamente el 37%.

Figura 6.3.9. Valores obtenidos de (A) conductividad térmica y (B) la relación respecto al fluido base de los nanofluidos de platino.

La estimación de la mejora en la eficiencia se realizó mediante la relación entre los coeficientes de transferencia de calor del nanofluido y del fluido base de acuerdo a la ecuación de Dittus-Boelter (ecuación 5.3.3), típica para sistemas en condiciones de flujo turbulento. En la Figura 6.3.10 se observa que, a 363 K, el sistema Pt-Nf + DDA + U alcanza un 5% de mejora de la eficiencia, mientras que el sistema Pt-Nf + DDA + U + ODT presenta una mejora de aproximadamente un 20% a 363 K, deduciéndose que la presencia de ODT afecta significativamente y de manera beneficiosa al coeficiente de transferencia de calor y, por tanto, a la eficiencia del nanofluido respecto al fluido base.

Figura 6.3.10. Estimación del grado de eficiencia de los nanofluidos de platino mediante la ecuación de Dittus-Boelter.

6.3.4. Análisis teórico

El principal atractivo del análisis teórico de este sistema nanofluídico se centra en desvelar cuál es la participación de cada surfactante y su influencia en el aumento de las propiedades térmicas. Para ello, mediante simulaciones de Dinámica Molecular se estudiaron y analizaron las propiedades estructurales de dichos sistemas para conocer la disposición de los surfactantes y de las moléculas del fluido base alrededor de las nanopartículas de platino, y cómo esta organización molecular varía con la temperatura.

6.3.4.1. Simulaciones de Dinámica Molecular

Las simulaciones de Dinámica Molecular se realizaron con el código DL POLY [4], usando el ensamble canónico NVT, el termostato de Nosé-Hoover y aplicando condiciones de contorno periódicas. La configuración inicial del sistema se construyó con el código PACKMOL [5], recreando cajas cubicas con dimensiones tales que permitan mantener constante la densidad experimental del fluido base a 298 K (1056 kg m^{-3}), para lo que se escogió la concentración representativa de 0.005 % p/p de platino para realizar los cálculos, teniendo en cuenta los costes computacionales. El time-step establecido fue de 0.5 fs, guardando las estructuras generadas para el análisis de las trayectorias cada 100 time-step, siendo el tiempo para cada simulación fue 1 ns. En todos los casos, se estableció una distancia de corte de 9 Å y se aplicó el método de suma de Ewalds [6] para las interacciones electrostáticas.

El campo de fuerzas TraPPE-EH se usó para describir las interacciones intra e intermoleculares de las moléculas del fluido base, mientras que para las interacciones de cada surfactante (DDA y ODT) se utilizó el campo de fuerzas TraPPE-UA (ver ***Apartado 5.4.1.2***).

La representación de la nanopartícula metálica se basó en catorce átomos de platino dispuestos en un grupo de simetría espacial Fm-3m [32], mientras que los parámetros del campo de fuerzas no enlazantes se adaptaron de parámetros ajustados previamente [33].

6.3.4.2. Análisis de propiedades estructurales

A continuación, se analizan, mediante simulaciones de Dinámica Molecular, las posibles estructuras que se forman dentro del sistema nanofluídico debido a la presencia de un surfactante (DDA), o de los dos de forma conjunta (DDA + ODT), y la relación de dichas estructuras con el aumento de los valores de las propiedades térmicas.

- Análisis de la estructura del sistema Pt-Nf + DDA

En este sistema nanofluídico se estudió la participación aislada del surfactante DDA y su disposición, junto con las moléculas del fluido base, alrededor del platino. Para ello, se analizaron las interacciones del platino (establecida como centro de masas de una celda unitaria) con el oxígeno del óxido de difenilo (Pt-O) y con el nitrógeno (admitiendo que la interacción se produce por el grupo amino) del surfactante DDA (Pt-N) a tres temperaturas: 100, 300 y

500 K. Estas interacciones se estudiaron hasta una distancia de 9 Å, que correspondería a una primera capa alrededor de la nanopartícula de platino. Las interacciones Pt-O y Pt-N, a las tres temperaturas anteriormente mencionadas, se muestran en la Figura 6.3.11.

Figura 6.3.11. RDFs obtenidas para los pares Pt-O y Pt-N del sistema nanofluídico Pt-Nf + DDA a diferentes temperaturas.

Para el par Pt-O, a 100 K se observa un pico intenso centrado a 5 Å y un segundo pico suave a 7 Å, que integran ambos un total de seis oxígenos correspondientes a seis moléculas de óxido de difenilo. Al aumentar la temperatura a 300 K, los dos picos se combinan, y su integración da un total de siete oxígenos pertenecientes a siete moléculas de óxido de difenilo. Sin embargo, a 500 K, el pico pierde intensidad, disminuyendo el número de moléculas de óxido de difenilo alrededor de la nanopartícula de platino de siete a cinco. La interacción Pt-N revela que el pico centrado a 5 Å pierde intensidad a medida que aumenta la temperatura, lo que repercute en el número de átomos y, por tanto, de moléculas de surfactantes alrededor de la nanopartícula de platino. A 100 K y 300 K, el pico integra a seis átomos de nitrógeno y, por ende, seis moléculas de surfactante están rodeando al nanomaterial en una primera capa. Sin embargo, a 500 K, se incorpora una séptima molécula de surfactante.

El análisis de las SDFs (Figura 6.3.12) para este sistema muestra cómo al aumentar la temperatura, las moléculas de surfactante (definidas mediante los átomos de nitrógeno, de color naranja) "encapsulan" a la nanopartícula de platino (átomo gris), dificultando la interacción de ésta con las moléculas de óxido de difenilo (el color rojo representa al oxígeno, y el color azul al carbono del anillo aromático unido al mismo). Por otro lado, con el aumento de temperatura se observa una disminución de la resolución en las imágenes debido al movimiento de moléculas, reflejo de la variación de intensidades de las RDFs, lo que es indicativo de un sistema dinámico.

Figura 6.3.12. SDFs del sistema nanofluídico Pt-Nf + DDA a diferentes temperaturas. La nanopartícula de platino está representada en color gris, los oxígenos de las moléculas de óxido de difenilo en color rojo (con los carbonos del anillo aromático directamente unidos a ellos en color azul) y el nitrógeno del grupo amino del surfactante DDA en color naranja.

Cuando en el sistema sólo se encuentra el surfactante DDA, la interacción favorable del platino con el nitrógeno del surfactante copa mayoritariamente la presencia de éste en una primera capa alrededor del nanomaterial, limitando la interacción con las moléculas de óxido de difenilo, responsables de la transferencia de calor, lo que induce a un ligero aumento de los valores de las propiedades térmicas del nanofluido respecto del fluido base. La Figura 6.3.13 muestra como la presencia de las cadenas de las moléculas de DDA que se encuentran alrededor del platino generan un importante impedimento estérico que obstaculiza el acercamiento de las moléculas de óxido de difenilo al metal, lo cual parece que limita el flujo de calor.

Figura 6.3.13. Movimiento de las moléculas de surfactante del sistema nanofluídico Pt-Nf + DDA a diferentes temperaturas. La cadena del surfactante DDA está representada en color negro con el nitrógeno del grupo amino en color naranja.

- Análisis de la estructura del sistema Pt-Nf + DDA + ODT

Con la incorporación de un segundo surfactante en el sistema, se analizaron las interacciones de la nanopartícula de platino (establecida como centro de masas de una celda unitaria) con los átomos de las moléculas del fluido base y de ambos surfactantes, a las mismas temperaturas que en el caso anterior. Así, se estudió la interacción Pt-O entre el platino y el oxígeno del óxido de difenilo del fluido base, y la interacción entre el nanomaterial y los surfactantes por medio del par Pt-N (admitiendo que la interacción es con el nitrógeno del grupo

amino del DDA), y del par Pt-S (admitiendo que la interacción es con el azufre del grupo tiol del ODT). Estas interacciones se estudiaron hasta una distancia de 9 Å, que corresponde a una primera capa alrededor de la nanopartícula de platino. Las funciones de distribución radial para los pares Pt-O, Pt-N y Pt-S, a las tres temperaturas señaladas anteriormente, se muestran en la Figura 6.3.14.

Para el par Pt-O, a 100 K destaca un primer pico intenso centrado a 5 Å, que integra a dos átomos de oxígeno, y una serie de picos sucesivos de menor intensidad. Hasta una longitud de 9 Å, se totalizan siete átomos de oxígenos, con lo que siete moléculas de óxido de difenilo están presentes en una primera capa alrededor de la nanopartícula de platino. A medida que la temperatura aumenta, el pico a 5 Å pierde intensidad, se vuelve más ancho, y la serie de picos se combina con él, resultando un total de seis y siete moléculas de óxido de difenilo, a 300 K y 500 K, respectivamente.

Figura 6.3.14. RDFs obtenidas para los pares Pt-O, Pt-N y Pt-S del sistema nanofluídico Pt - Nf + DDA + ODT a diferentes temperaturas.

Sobre la interacción Pt-N, a 100 K hay un pico intenso bien definido a 5 Å y otro centrado a 8 Å, que integran un total de tres moléculas de DDA. A 300 K, el segundo pico desaparece y la señal a 5 Å integra los tres átomos de nitrógeno, con lo que a esta temperatura las tres moléculas de DDA están todas a la misma distancia del nanomaterial. Sin embargo, a 500 K, este pico pierde intensidad de forma abrupta, lo que se traduce en una reducción a dos moléculas de DDA alrededor del nanomaterial.

La interacción Pt-S, para estudiar la participación del segundo surfactante, sigue una tendencia similar al par Pt-N. A 100 K, la RDF muestra un pico bien definido e intenso centrado a 5.4 Å, que integra a tres átomos de azufre correspondientes a tres moléculas de ODT. Esta

señal pierde intensidad al aumentar la temperatura, revelando tres átomos de azufre a 300 K, y dos átomos de azufre a 500 K.

El análisis de las SDFs (Figura 6.3.15) permite observar cómo la presencia y participación de los surfactantes DDA (representado por el color naranja) y del ODT (representado por el color amarillo) es cada vez menor al aumentar la temperatura, lo cual es indicativo de un sistema dinámico.

Figura 6.3.15. SDFs del sistema nanofluídico Pt-Nf + DDA + ODT a diferentes temperaturas. La nanopartícula de platino está representada en color gris, los oxígenos de las moléculas de óxido de difenilo en color rojo (con los carbonos del anillo aromático directamente unidos a ellos en color azul), el nitrógeno del grupo amino del surfactante DDA en color naranja y el azufre del grupo tiol del ODT en color amarillo.

Estos resultados son coherentes con los observados en las RDFs, cuando los picos se ensanchan al aumentar la temperatura. En este caso, las cadenas de ODT son más grandes que las de DDA y, por tanto, el número de moléculas de DDA en este sistema, en comparación con el anterior, disminuye de forma considerable. El entresijo de cadenas que componen las moléculas de ambos surfactantes puede crear “espacios libres” que facilitan el acercamiento de moléculas de óxido de difenilo (representados en rojo los átomos de oxígeno y en azul los átomos de carbonos del anillo aromático unidos a los átomos de oxígeno) al platino que crearía cierta direccionalidad en las estructuras que, como apunta la literatura [11], está relacionado con la mejora de las propiedades térmicas en este tipo de sistemas nanofluídicos.

Figura 6.3.16. Movimiento de cada surfactante del sistema nanofluídico Pt- Nf + DDA + ODT a diferentes temperaturas. Las cadenas de los surfactantes están representadas en color negro, el nitrógeno del grupo amino del DDA en color naranja y el azufre del grupo tiol del ODT en color amarillo.

En la Figura 6.3.16 se observa como al aumentar la temperatura, la presencia de las cadenas de los surfactantes (en color negro) genera un impedimento para con otras moléculas de surfactantes, pero no para la participación activa de más moléculas de óxido de difenilo. Por tanto, teóricamente se ha demostrado que la presencia de dos surfactantes genera estructuras estables, a alta temperatura, en las que predomina la presencia de óxidos de difenilo, responsables de una posible mejora de las propiedades térmicas. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos experimentalmente, donde la adición de los dos surfactantes generó nanofluidos estables en el tiempo y con una mejora sustancial de la eficiencia respecto al fluido base, lo que lo hacen un nanofluido interesante y prometedor para su futura aplicación como fluido transferente de calor en plantas de concentración solar.

6.4. Comparativa entre nanofluidos preparados mediante el método en dos pasos

Tras observar las buenas prestaciones que ofrecían los nanofluidos basados en nanopartículas de oro, tanto desde el punto de vista de la pronta estabilidad temporal como del considerable aumento de la conductividad térmica y de la eficiencia como fluido transferente de calor, se propuso simplificar tal sistema, descrito en el ***Apartado 6.2***. Así, se preparó un sistema nanofluídico basado en nanopartículas de oro pero, en esta ocasión, siguiendo el método de preparación en dos pasos, con nanopartículas de oro sintetizadas en medio acuoso para su posterior dispersión en el fluido base (y no in situ en el seno del fluido base como se describe en el ***Apartado 6.2***) y sin la presencia del surfactante TOAB. A su vez, con el objetivo de poder realizar una comparativa entre dos sistemas nanofluídicos, se procedió a seguir el mismo procedimiento descrito para los nanofluidos basados en nanopartículas de plata (ver ***Apartado 5.2.1***) en la preparación de estos nuevos nanofluidos basados en nanopartículas de oro.

Por tanto, para preparar estos nanofluidos se sintetizaron nanopartículas de oro en medio acuoso y se dispersaron en la mezcla eutéctica Dowtherm-A, usada como fluido base (ver ***Apartado 5.2***). Así, se prepararon tres nanofluidos variando la concentración de nanomaterial (ver ***Apartado 5.2.2***).

La nomenclatura establecida para referirnos a los nanofluidos será **Au 0.5**, **Au 1.0** y **Au 5.0**, y **Dowtherm-A** para referirnos al fluido base.

6.4.1. Seguimiento de la estabilidad

La estabilidad química de estos nanofluidos fue analizada mediante espectroscopia UV-Vis en el rango de 400-900 nm, posteriormente a la preparación de los nanofluidos. La Figura 6.4.1 muestra los espectros UV-Vis para los nanofluidos y el fluido base. Se observa que la adición de nanopartículas de oro no produce modificaciones en el fluido base y, por tanto, no interfiere negativamente en la estabilidad química del sistema. La presencia de nanopartículas se observa como una banda ancha predominante a bajas longitudes de onda, típica de sistemas coloidales por la suspensión de nanomaterial [1, 2].

Figura 6.4.1. Espectro UV-Vis de los nanofluidos de oro a tiempo cero y del fluido base.

El análisis del tamaño de partícula, mostrado en la Figura 6.4.2, sugiere una fuerte aglomeración del nanomaterial en todos los nanofluidos, obteniéndose valores cercanos a 1600 nm, con una alta dispersión de tamaños, lo que confiere cierta inestabilidad a estos nanofluidos.

Figura 6.4.2. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos de oro usando la técnica DLS.

6.4.2. Estudio de la eficiencia

Al igual que en los casos anteriores, para analizar la eficiencia de los nanofluidos se midieron la densidad, la viscosidad dinámica, el calor específico isobárico y la conductividad térmica. En la Tabla 6.6 se muestran los valores obtenidos de densidad y viscosidad para los nanofluidos de oro preparados y la variación respecto al fluido base. Como es evidente, la adición de nanomaterial causa un incremento en los valores de ambas propiedades que es mayor al aumentar la concentración de nanomaterial que se ha añadido [3]. Se aprecia, en comparación con los resultados anteriormente expuestos de los nanofluidos basados en nanopartículas de plata, un considerable aumento de la densidad, alrededor de 1.3% para el nanofluido con mayor concentración de nanopartículas de oro. Por otro lado, el aumento de la viscosidad es muy similar que en el caso de nanofluidos de plata, alcanzando un 4.3% para el nanofluido con mayor concentración de nanomaterial.

Tabla 6.6. Valores obtenidos de densidad y viscosidad, y la variación de cada una, para los nanofluidos de oro y el fluido base.

Muestra	*ρ / kg·m^{-3}*	*variación en densidad / %*	*μ / mPa·s*	*variación en viscosidad / %*
Dowtherm-A	1056.0 ± 1.5	-	4.025 ± 0.006	-
Au 0.5	1065.7 ± 0.4	0.92	4.116 ± 0.006	2.26
Au 1.0	1068.4 ± 0.5	1.17	4.143 ± 0.004	2.93
Au 5.0	1069.6 ± 0.6	1.28	4.201 ± 0.004	4.37

El calor específico isobárico y la conductividad térmica, tanto de los nanofluidos basados en nanopartículas de oro como del fluido base, se midieron en un rango de temperatura entre la temperatura ambiente y 360 K. Como muestra la Figura 6.4.3.A, los valores de calor específico isobárico de los nanofluidos están próximos a los del fluido base, sin mejorarlos, una tendencia ya descrita previamente [24, 25].

Figura 6.4.3. Valores obtenidos de (A) calor específico isobárico y (B) conductividad térmica para los nanofluidos de oro y el fluido base.

En cuanto a la conductividad térmica (Figura 6.4.3.B), los nanofluidos presentan una ligera mejora con respecto al fluido base, si bien el comportamiento encontrado es errático, posiblemente debido a la baja estabilidad de estos nanofluidos. Se observa también una tendencia decreciente con la temperatura similar a la del fluido base. Para el nanofluido con mayor concentración, se obtiene una mejora de aproximadamente 3% a 343 K.

La eficiencia como fluido transferente de calor de los nanofluidos basados en nanopartículas de oro respecto al fluido base se estimó mediante la relación de los coeficientes de transferencia de calor acorde a la ecuación de Dittus-Boelter (ecuación 5.3.3). En la Figura 6.4.4 se muestran los resultados obtenidos y, en este caso, la adición de nanopartículas de oro no produce una mejora en la eficiencia, ya que ningún nanofluido cumple que $(h_{nf}/h_{fb}) > 1$.

Figura 6.4.4. Valores de la relación entre los coeficientes de transferencia de calor de los nanofluidos de oro y del fluido base.

6.4.3. Análisis teórico

Con el objeto de realizar una comparación con los nanofluidos basados en plata también desde un enfoque teórico, se llevaron a cabo simulaciones de Dinámica Molecular para estimar propiedades térmicas (calor específico isobárico), y propiedades estructurales para conocer la disposición de las moléculas del fluido base alrededor de las nanopartículas de oro.

6.4.3.1. Simulaciones de Dinámica Molecular

Los parámetros y condiciones establecidos para estas simulaciones son las mismas que las utilizadas en el ***Apartado 6.1.3.1***, incluida la concentración representativa de nanopartículas de oro ($5.0 \cdot 10^{-4}$ Au % p/p).

6.4.3.2. Análisis de propiedades térmicas

Para calcular el valor del calor específico isobárico se realizaron cálculos de la energía total del sistema frente a un rango de temperatura entre 50 - 500 K. La representación de ambas magnitudes ofrece una relación lineal, donde el valor de la pendiente corresponde con el valor del calor específico isobárico. La Figura 6.4.5 muestra esta tendencia lineal, tanto para el nanofluido como para el fluido base, con un valor de pendiente de $2.01 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1} y $1.94 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1}, respectivamente. Aunque estos valores son mayores que los obtenidos experimentalmente, la tendencia experimental y la obtenida teóricamente es la misma, es decir $(C_{P_{nf}} > C_{P_{fb}})$.

Figura 6.4.5. Representación y ajuste de los valores obtenidos teóricamente de la energía total frente a la temperatura para el nanofluido de oro y el fluido base.

6.4.3.3. Análisis de propiedades estructurales

Para conocer el número de moléculas de óxido de difenilo y bifenilo que se encuentran alrededor de la nanopartícula de oro, se analizaron las RDFs de las interacciones Au-O y Au-C a 300 K. La Figura 6.4.6 muestra ambas RDFs observándose que para el par Au-O aparece un pico bien definido e intenso centrado alrededor de 2.2 Å que integra a un único átomo de oxígeno, con lo que la nanopartícula de oro estaría rodeada de una sola molécula de óxido de difenilo. Sin embargo, a una distancia de aproximadamente 5.7 Å, aparece un pico de menor intensidad que integra a otro átomo de oxígeno, correspondiente a otra molécula de óxido de difenilo, que se encuentra entre los límites de la primera y segunda capa. Por otro lado, la RDF del par Au-C presenta tres picos: un pico intenso a una distancia de 2.9 Å, y otros dos más

suaves, a 4.2 Å y 5.7 Å, que integran a 8, 16 y 10 átomos de carbono respectivamente, lo que presupone la presencia de dos moléculas de óxido de difenilo (una en la primera capa más cercana al metal, y otra en una capa intermedia), y de dos moléculas de bifenilo.

Figura 6.4.6. RDFs obtenidas para los pares Au-O (rojo) y Au-C (turquesa) a 300 K.

A su vez, mediante el análisis de la SDF se obtuvo una visión tridimensional y más específica de cómo es la distribución de las moléculas del fluido base alrededor de la nanopartícula de oro, deducida del análisis de las RDFs, a una distancia de 8 Å. La SDF (Figura 6.4.7.A) muestra la presencia de dos moléculas de óxido de difenilo (a distintas distancias) y de otras dos moléculas de bifenilo alrededor de la nanopartícula de oro (átomo central de color dorado). En color rojo se representan los oxígenos, orientados hacía la nanopartícula de oro, con los carbonos unidos a ellos en azul, los carbonos aromáticos en turquesa y los hidrógenos en gris. La Figura 6.4.7.B muestra una representación de este resultado para mostrar la disposición de las moléculas descrita anteriormente.

La ordenación de las moléculas de óxido de difenilo, orientadas hacia la nanopartícula metálica, podría ser responsable de la posible mejora de los procesos de transferencia de calor [11]. En este caso, la nanopartícula de oro interactúa con una molécula de óxido de difenilo en una primera capa, y con otra molécula en una capa intermedia, por lo que esta organización parece no conducir a una distribución favorable para la mejora en la eficiencia del proceso de transferencia de calor, y es acorde a los resultados obtenidos tras la caracterización experimental.

Figura 6.4.7. (A) SDF del sistema nanofluídico de oro. (B) Representación tridimensional de la SDF. La nanopartícula de oro está representada en color dorado, el oxígeno del óxido de difenilo en color rojo, el carbono de los anillos aromáticos directamente enlazado al oxígeno en color azul, y los carbonos restantes de los anillos aromáticos en color turquesa, con los hidrógenos en color gris.

6.4.4. Análisis comparativo de los sistemas nanofluídicos Ag/Au con Cu/Ni

En este punto es interesante realizar un análisis comparativo, atendiendo al procedimiento experimental, de la estabilidad, la eficiencia de los nanofluidos y el estudio teórico, entre los resultados obtenidos para los nanofluidos basados en nanopartículas de plata y nanofluidos basados en nanopartículas de oro (ver ***Apartado 6.1*** y ***Apartado 6.4***) preparados mediante el método en dos pasos, y los reportados en el trabajo previo de Navas y colaboradores sobre nanofluidos de cobre y níquel [34], también preparados siguiendo el mismo procedimiento y realizado dentro del grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta Tesis Doctoral.

Todos los nanofluidos fueron preparados siguiendo el mismo método, concentraciones, adición de aditivos y aplicación de sonicación (ver ***Apartado 5.2.1***). La nomenclatura establecida para referirnos a los nanofluidos según el nanomaterial será **Cu-Nf**, **Ag-Nf**, **Ni-Nf** y **Au-Nf**, y según la concentración de nanomaterial será **(Cu/Ag/Ni/Au) 0.5**, **(Cu/Ag/Ni/Au) 1.0** y **(Cu/Ag/Ni/Au) 5.0**, y **Dowtherm-A** para referirnos al fluido base.

6.4.4.1. Seguimiento de la estabilidad

La Figura 6.4.8 muestra los resultados de tamaño de partícula obtenidos para todos los nanofluidos. Los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre y de plata presentan un crecimiento exponencial del tamaño de partícula, que permanece constante a partir del segundo-tercer día, con una baja dispersión de resultados. Sin embargo, los nanofluidos basados en nanopartículas de níquel y de oro presentan valores de tamaño de partícula muy altos y poco dispersos (para el caso del níquel) y de tamaño moderado pero muy dispersos (en el caso del oro), lo que sugiere que los fenómenos de aglomeración y precipitación son más acusados en estos dos sistemas que en los dos anteriores. A raíz de estos resultados, los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre y de plata presentan una mayor estabilidad que los basados en nanopartículas de oro y de níquel.

Figura 6.4.8. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel usando la técnica DLS [34].

6.4.4.2. Estudio de la eficiencia

En la Figura 6.4.9 se muestran los resultados obtenidos de densidad y viscosidad. En el caso de la densidad (Figura 6.4.9.A), se obtuvo un aumento, de aproximadamente el 0.2% respecto al fluido base, para los nanofluidos con mayor concentración de nanopartículas de plata, cobre y níquel, sin embargo, para el caso de nanofluidos basados en nanopartículas de oro, esta variación alcanza un aumento de aproximadamente el 1.2% (lo cual es coherente con los valores de densidad de los metales puros, ya que el oro presenta un valor de densidad aproximadamente del doble). En cuanto a la viscosidad (Figura 6.4.9.B), se observa una tendencia similar en los cuatro nanofluidos: a mayor cantidad de nanomaterial, mayor variación de viscosidad se obtiene. Para los nanofluidos con mayor concentración de cada nanomaterial metálico, se obtiene una variación en torno a 4.5% para los nanofluidos de plata y oro, el nanofluido de níquel presenta una variación de la viscosidad de aproximadamente 6.1%, mientras que el nanofluido con cobre alcanza un aumento del 7.9%.

Figura 6.4.9. Valores obtenidos de (A) densidad y (B) viscosidad para los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel [34].

En relación a las propiedades térmicas, el calor específico isobárico y la conductividad térmica fueron medidos en un rango de temperatura entre la temperatura ambiente y 360 K. La Figura 6.4.10 muestra los resultados obtenidos para el calor específico isobárico para todos los nanofluidos. Los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre y de plata presentan valores

por encima del fluido base, con mejoras de aproximadamente 15% y 7.4% respectivamente, para los nanofluido con mayor concentración, a aproximadamente 350 K. Sin embargo, los nanofluidos basados en nanopartículas de oro y de níquel presentan valores de calor específico isobárico similares al fluido base, y no muestran ninguna mejora en esta propiedad. La tendencia obtenida experimentalmente fue:

$$C_{p_{Cu-Nf}} > C_{p_{Ag-Nf}} > C_{p_{fb}} > C_{p_{Au-Nf}} > C_{p_{Ni-Nf}}$$

Figura 6.4.10. Valores obtenidos de calor específico isobárico para los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel [34].

Por otra parte, la Figura 6.4.11 muestra los resultados obtenidos de conductividad térmica para todos los nanofluidos. Los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre muestran un considerable aumento de conductividad térmica respecto al fluido base, al igual que los nanofluidos basados en nanopartículas de plata y de oro, pero siendo este aumento más moderado. Para los nanofluidos más concentrados, a 350 K, se obtuvo una mejora de aproximadamente 14% para el caso del cobre, y de 5.7% para el caso de la plata. El nanofluido basado en nanopartículas de oro más concentrado presenta una mejora del 3.1% a 343 K. Por último, los nanofluidos basados en nanopartículas de níquel, lejos de presentar valores cercanos

al fluido base, empeoran notablemente la conductividad térmica. La tendencia obtenida experimentalmente fue:

$$k_{Cu-Nf} > k_{Ag-Nf} > k_{Au-Nf} > k_{fb} > k_{Ni-Nf}$$

Figura 6.4.11. Valores obtenidos de conductividad térmica para los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel [34].

Por último, para la estimación de la eficiencia se recurrió a la relación entre el coeficiente de transferencia de calor del nanofluido y del fluido base, de acuerdo con la ecuación de Dittus-Boelter (ecuación 5.3.3). Los resultados mostrados en la Figura 6.4.12 pertenecen a los datos obtenidos a temperatura ambiente. Solo los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre ofrecen una notable mejora (aproximadamente del 11%) en el coeficiente de transferencia de calor y, por tanto, en su eficiencia. Los nanofluidos basados en nanopartículas de plata prácticamente no ofrecen una mejora (no alcanzan un 3%) a esta temperatura, aunque sí a altas temperaturas (ver Figura 6.1.4). Mientras tanto, los nanofluidos basados en nanopartículas de oro y de níquel no mejoran en ningún caso la eficiencia del fluido base, y su aplicabilidad como fluido transferente de calor no es viable. Por tanto, según los resultados experimentales, podemos establecer la siguiente secuencia:

$$h_{Cu-Nf} > h_{Ag-Nf} > h_{fb} > h_{Au-Nf} > h_{Ni-Nf}$$

Figura 6.4.12. Valores obtenidos de la relación entre los coeficientes de transferencia de calor de los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel a temperatura ambiente [34].

6.4.4.3. Análisis teórico: propiedades estructurales

Para cada sistema nanofluídico se analizaron las RDFs de las interacciones entre cada metal con las moléculas de óxido de difenilo y bifenilo del fluido base (ver Figura 6.1.8 y Figura 6.4.6) [34]. Posteriormente, mediante el análisis de las RDFs y SDFs, obtenemos una visión de la disposición de las moléculas del fluido base alrededor de cada metal, tal y como muestra la representación de la Figura 6.4.13.

En la literatura se ha reportado que la direccionalidad en la interacción entre un metal y el oxígeno del óxido de difenilo posiblemente favorezca los procesos de transferencia de calor [11]. Si tenemos en cuenta la relación óxido de difenilo/bifenilo, la Figura 6.4.13 muestra que alrededor del átomo de cobre la disposición de moléculas del fluido base es 3/1 y para el caso de la plata, es 2/1. Los casos del oro y del níquel pueden parecer, a priori, iguales; sin embargo, la presencia de una molécula de óxido de difenilo en una capa intermedia entre la primera y la segunda, origina una situación más favorable para el oro (2/2) que para el níquel (1/1).

Figura 6.4.13. Representación tridimensional de las SDFs de los sistemas nanofluídicos basados en nanopartículas de (A) cobre, (B) plata, (C) oro y (D) níquel a la temperatura de 300 K. Las nanopartículas metálicas están representadas por los colores marrón (cobre), azul roca (plata), dorado (oro) y verde (níquel), el oxígeno del óxido de difenilo en color rojo, el carbono de los anillos aromáticos directamente enlazado al oxígeno en color azul, y los carbonos restantes de los anillos aromáticos en color turquesa, con los hidrógenos en color gris [34].

Por tanto, según el estudio teórico y teniendo en cuenta esta disposición, la secuencia que ordena los sistemas nanofluidicos atendiendo a la situación más favorecedora para los procesos de transferencia de calor es:

$$Cu - Nf > Ag - Nf > Au - Nf > Ni - Nf$$

Y esta secuencia es la misma que la obtenida para la estimación del coeficiente de transferencia de calor a partir de los resultados experimentales, mostrado anteriormente, por lo que ambas perspectivas empleadas para el análisis de estos sistemas nanofluidos, experimental

y teórica, muestran coherencia en los resultados alcanzados. Este resultado indica que el nanofluido basado en nanopartículas de cobre preparado en la mezcla eutéctica de óxido de difenilo y bifenilo es un sistema prometedor como fluido transferente de calor para aplicación en energía solar de concentración.

6.5. Relación entre los nanofluidos preparados: análisis como fluidos transferente de calor

Como se ha expuesto en el Apartado 6.1, los nanofluidos basados en nanopartículas comerciales de plata fueron preparados mediante el método en dos pasos que comprende la manera más simple y directa de obtener nanofluidos. Estos nanofluidos, aun presentando una buena estabilidad, ofrecen un ligero aumento de la eficiencia en los procesos de transferencia de calor de aproximadamente un 5.3% a 350 K, para el nanofluido con mayor concentración de nanopartículas de plata. Este aumento es poco apreciable para su aplicación en la industria termosolar.

De forma análoga al caso de nanofluidos basados en nanopartículas de plata en cuanto al procedimiento de preparación, parámetros de control y concentración de nanomaterial, se estudiaron nanofluidos basados en nanopartículas de oro, pero sintetizando previamente el nanomaterial en medio acuoso y dispersándolo posteriormente en el fluido base, como dicta el método de preparación en dos pasos. Sin embargo, estos nanofluidos no alcanzaron ni la estabilidad ni el grado de mejora de la eficiencia de los nanofluidos anteriores, por lo que su aplicación no sería recomendada.

Por otro lado, los nanofluidos basados en nanopartículas de platino también se prepararon siguiendo el método en dos pasos: el nanomaterial (nanopartículas de platino) fue sintetizado en medio acuoso para después ser dispersado en el fluido base. Además, en este caso se usaron surfactantes (DDA y ODT) que mejoraron la estabilidad del nanomaterial, y un tratamiento con sonicación para lograr una mayor dispersión del mismo en el fluido base. Con ello, los nanofluidos basados en nanopartículas sintetizadas de platino mostraron un considerable aumento de conductividad térmica (a alta temperatura, el nanofluido denominado Pt-Nf + DDA + U presentó una mejora del 17%, mientras que el nanofluido descrito como Pt-Nf + DDA + U + ODT ofreció un aumento aproximadamente del 37%), lo que implicó un buen

grado de mejora de la eficiencia: el sistema Pt-Nf + DDA + U alcanzó un ligero 5 % de mejora, por un aproximadamente 20 % para el sistema Pt-Nf + DDA + U + ODT, a 363 K. Se deduce que la presencia de ODT afecta claramente y de manera beneficiosa al coeficiente de transferencia de calor y, por tanto, a la eficiencia del nanofluido respecto al fluido base, lo que hace que estos nanofluidos sean interesantes como fluidos transferentes de calor en su aplicación en la industria termosolar.

Sin embargo, cuando las nanopartículas de oro son sintetizadas en el mismo proceso de preparación del nanofluido, in situ en el fluido base (método de preparación en un solo paso), unido a la adición de surfactante (TOAB), los nanofluidos presentaron una óptima estabilidad temporal y un drástico aumento de la conductividad térmica: una mejora de aproximadamente el 70% a 363 K para el nanofluido con mayor fracción volumétrica efectiva de nanopartículas de oro. Esto influye de manera directa en la eficiencia de los procesos de transferencia de calor, resultando de una mejora de hasta un 36% en el coeficiente de transferencia de calor, haciendo que estos nanofluidos ofrezcan las mejores prestaciones para su aplicación en centrales CSP como fluido transferente de calor.

Este resultado deja entrever que el método en un solo paso, donde el nanomaterial es sintetizado in situ en el seno del fluido base, es el procedimiento más idóneo en la preparación de nanofluidos. En cuanto al papel de los surfactantes, tanto los resultados experimentales como los resultados aportados por el enfoque teórico en los casos de nanofluidos basados en nanopartículas de oro y de platino, confirman que es necesaria la presencia de este tipo de aditivos para promover y mejorar la estabilidad de los nanofluidos, manteniendo una mayor cantidad de nanomaterial en suspensión que, en consecuencia, mejora la eficiencia de los procesos de transferencia de calor.

Por tanto, para que los nanofluidos basados en nanopartículas sintetizadas de oro, preparados siguiendo el método en un solo paso, adquirieran un mayor interés como fluido intercambiador de calor, fue preciso el estudio de cómo se modificaría la estabilidad del nanofluido tras sucesivos ciclos térmicos, lo más similares posibles a los que sufriría en una central CSP. El nanofluido con mayor concentración volumétrica de nanopartículas de oro fue sometido a ciclos térmicos hasta 573 K, tras lo cual, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Tras cada ciclo, los procesos de aglomeración del nanomaterial se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis y el tamaño de partícula mediante las técnicas de DLS y TEM.

El aumento de la temperatura provoca un mayor número de colisiones entre partículas en el nanofluido, rompiendo los posibles aglomerados formados a temperatura ambiente, y generando un aumento del coeficiente de extinción, producto de la mayor cantidad de nanomaterial en suspensión (Figura 6.5.1.A). En consecuencia, el tamaño de partícula disminuye debido a la disgregación de los aglomerados después de cada ciclo, y pese al ligero aumento al enfriarse (Figura 6.5.1.B), sería favorable tanto en la estabilidad como en la mejora de la eficiencia.

Figura 6.5.1. Valores obtenidos de (A) coeficiente de extinción a λ=520 nm y (B) tamaño de partícula del nanofluido de oro y del fluido base tras cada ciclo térmico a 573 K.

Figura 6.5.2. Imágenes TEM obtenidas del nanofluido de oro tras los ciclos térmicos.

Las imágenes TEM de la Figura 6.5.2 muestran la presencia de un aglomerado formado por nanopartículas de oro de entre 10-20 nm, una distribución y una forma esférica similar a las observadas tras el proceso de preparación del nanofluido (Figura 6.2.3.B), lo que sugiere que los ciclos térmicos no causan modificaciones en la morfología del nanomaterial y, por tanto, es positivo en términos de estabilidad.

6.6. Bibliografía

[1] Y. Hwang, J.K. Lee, C.H. Lee, Y.M. Jung, S.I. Cheong, C.G. Lee, B.C. Ku, S.P. Jang, Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids, Thermochimica Acta 455(1-2) (2007) 70-74.

[2] H. Chang, M.H. Tsai, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles having prism shape by a novel gas condensation process, Reviews on Advanced Materials Science 18 (2008) 734-743.

[3] M. Hadadian, S. Samiee, H. Ahmadzadeh, E.K. Goharshadi, Nanofluids for heat transfer enhancement – a review, Physical Chemistry Research 1 (2013) 1-33.

[4] W. Smith, T.R. Forester, DL POLY 2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package, Journal of Molecular Graphics 14(3) (1996) 136-141.

[5] J.M. Martinez, L. Martinez, Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking, Journal of Computational Chemistry 24(7) (2003) 819-825.

[6] M. Allen, D. Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford, 1987).

[7] F. Duarte, P. Bauer, A. Barrozo, B.A. Amrein, M. Purg, J. Aqvist, S.C.L. Kamerlin, Force field independent metal parameters using a nonbonded dummy model, Journal of Physical Chemistry B 118(16) (2014) 4351-4362.

[8] C. Campana, R.E. Miller, Physical properties of liquid hexane and derived polar by-products of hexane autoxidation: molecular dynamics calculations using the TraPPE-UA force field, Molecular Simulation 39(11) (2013) 882-894.

[9] T.T. Trinh, T.J.H. Vlugt, S. Kjelstrup, Thermal conductivity of carbon dioxide from non-equilibrium molecular dynamics: A systematic study of several common force fields, Journal of Chemical Physics 141(13) (2014).

[10] H.V.R. Annapureddy, S.K. Nune, R.K. Motkuri, B.P. McGrail, L.E.X. Dang, A combined experimental and computational study on the stability of nanofluids containing metal organic frameworks, Journal of Physical Chemistry B 119(29) (2015) 8992-8999.

[11] J. Philip, P.D. Shima, B. Raj, Enhancement of thermal conductivity in magnetite based nanofluid due to chainlike structures, Applied Physics Letters 91(20) (2007).

[12] B. Koslowski, H.G. Boyen, C. Wilderotter, G. Kastle, P. Ziemann, R. Wahrenberg, P. Oelhafen, Oxidation of preferentially (111)-oriented Au films in an oxygen plasma investigated by Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy, Surface Science 475(1-3) (2001) 1-10.

[13] M.P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, A.M. Venezia, XPS study of supported gold catalysts: the role of Au^0 and Au^+ species as active sites, Surface and Interface Analysis 38(4) (2006) 215-218.

[14] S. Mondal, U. Rana, R.R. Bhattacharjee, S. Malik, One pot green synthesis of polyaniline coated gold nanorods and its applications, Rsc Advances 4(100) (2014) 57282-57289.

[15] N.K. Sadanandhan, S.J. Devaki, Gold nanoparticle patterned on PANI nanowire modified transducer for the simultaneous determination of neurotransmitters in presence of ascorbic acid and uric acid, J. Appl. Polym. Sci. 134(1) (2017) 9.

[16] H.J. Chen, D.S. Wen, Ultrasonic-aided fabrication of gold nanofluids, Nanoscale Research Letters 6 (2011).

[17] B. Wang, X. Wang, W. Lou, J. Hao, Ionic liquid-based stable nanofluids containing gold nanoparticles, Journal of colloid and interface science 362(1) (2011) 5-14.

[18] S.K. Das, S.U.S. Choi, W. Yu, T. Pradeep, Nanofluids: science and technology John Wiley & Sons (2007).

[19] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (2009).

[20] H. Chen, S. Witharana, Y. Jin, Y. Ding, C. Kim, Predicting the thermal conductivity of nanofluids based on suspension rheology, Sri Lanka (2008).

[21] J.W. Goodwin, R.W. Hughes, Rheology for chemists: an introduction, Royal Society of Chemistry (2008).

[22] S. Witharana, H.S. Chen, Y.L. Ding, Stability of nanofluids in quiescent and shear flow fields, Nanoscale Research Letters 6 (2011).

[23] M. Chandrasekar, S. Suresh, T. Senthilkumar, Mechanisms proposed through experimental investigations on thermophysical properties and forced convective heat transfer characteristics of various nanofluids - A review, Renewable & Sustainable Energy Reviews 16(6) (2012) 3917-3938.

[24] N.S.S. Mousavi, S. Kumar, Effective heat capacity of ferrofluids - Analytical approach, International Journal of Thermal Sciences, 84 (2014) 267-274.

[25] D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernandez, J.L. Legido, L. Lugo, Specific heat of metal oxide nanofluids at high concentrations for heat transfer, International Journal of Heat and Mass Transfer 88 (2015) 872-879.

[26] D. Shin, D. Banerjee, Enhanced specific heat capacity of nanomaterials synthesized by dispersing silica nanoparticles in eutectic mixtures, Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME 135(3) (2013).

[27] D. Shin, D. Banerjee, Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic, International Journal of Heat and Mass Transfer 74 (2014) 210-214.

[28] M. Neek-Amal, R. Asgari, M.R.R. Tabar, The formation of atomic nanoclusters on graphene sheets, Nanotechnology 20(13) (2009).

[29] A. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. Gaarenstroom, Powell CJ NIST Standard Reference Database 20, Version, 2012.

[30] A. Toghan, M. Khodari, F. Steinbach, R. Imbihl, Microstructure of thin film platinum electrodes on yttrium stabilized zirconia prepared by sputter deposition, Thin Solid Films 519(22) (2011) 8139-8143.

[31] D.I. Potemkin, E.Y. Filatov, A.V. Zadesenets, V.A. Sobyanin, CO preferential oxidation on $Pt_{0.5}Co_{0.5}$ and Pt-CoOx model catalysts: Catalytic performance and operando XRD studies, Catalysis Communications 100 (2017) 232-236.

[32] R.W. Wyckoff, Crystal Structures. vol. 1, Interscience Publisher (1971).

[33] F. Šebesta, V. Sláma, J. Melcr, Z. Futera, J.V. Burda, Estimation of transition-metal empirical parameters for molecular mechanical force fields, Journal of Chemical Theory and Computation 12(8) (2016) 3681-3688.

[34] J. Navas, A. Sanchez-Coronilla, E.I. Martin, M. Teruel, J.J. Gallardo, T. Aguilar, R. Gomez-Villarejo, R. Alcantara, C. Fernandez-Lorenzo, J.C. Pinero, J. Martin-Calleja, On the enhancement of heat transfer fluid for concentrating solar power using Cu and Ni nanofluids: An experimental and molecular dynamics study, Nano Energy 27 (2016) 213-224.

Capítulo 7

Conclusiones/*Conclusions*

7. Conclusiones

En la presente Tesis Doctoral se han preparado, caracterizado experimentalmente y estudiado teóricamente cuatro tipos de nanofluidos, todos ellos usando como fluido base la mezcla eutéctica de óxido de difenilo y bifenilo: nanofluidos basados en nanopartículas comerciales de plata y preparados siguiendo el método en dos pasos; nanofluidos basados en nanopartículas sintetizadas de oro preparados siguiendo tanto el método en un solo paso como el método en dos pasos; y nanofluidos basados en nanopartículas sintetizadas de platino siguiendo el método en dos pasos. Además, también ha sido objeto de estudio la participación de surfactantes tanto en la estabilidad como en la posible mejora de la eficiencia de los nanofluidos en los procesos de transferencia de calor.

En los casos que el nanomaterial fue sintetizado, las técnicas de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM) demostraron que los resultados obtenidos eran los deseados: nanopartículas de oro y platino, de morfología mayoritariamente esférica y con una óptima distribución de tamaño.

El primer estudio experimental de los nanofluidos preparados atiende al seguimiento temporal de su estabilidad físico-química. A la luz de los resultados obtenidos, se extraen las siguientes conclusiones:

- La adición y dispersión de nanopartículas metálicas no causa modificaciones físico-químicas en el fluido base.
- El uso de surfactantes (TOAB, en el caso de nanofluidos basados en nanopartículas sintetizadas de oro preparado siguiendo el método en un paso; y ODT para los nanofluidos basados en nanopartículas de platino) mantiene el tamaño de partícula constante pocos días después de la preparación de los nanofluidos, obteniéndose para estos nanofluidos altos valores de potencial ζ y un ligero descenso del coeficiente de extinción medido mediante espectroscopia UV-Vis, lo que provoca una elevada estabilidad temporal en los nanofluidos, y demuestra el valor del uso de surfactantes.
- La aplicación de tratamientos con ultrasonidos promueve notablemente la dispersión del nanomaterial en el seno del fluido base. La acción conjunta con los surfactantes mejora la suspensión del nanomaterial y la estabilidad de los nanofluidos.

En cuanto a la caracterización de los nanofluidos preparados, atendiendo a propiedades térmicas y reológicas, para estimar el grado de eficiencia como fluidos transferentes de calor, se concluye que:

- La adición de nanopartículas metálicas y de aditivos como los transferentes de fases y surfactantes provocan ligeros aumentos en los valores de densidad de los nanofluidos respecto del fluido base, y estos aumentos son mayores cuanta más cantidad de nanomaterial es añadido.
- La adición de los componentes anteriormente mencionados también causa una variación en los valores de viscosidad de los nanofluidos respecto al fluido base. El aumento de la viscosidad en los nanofluidos no es deseable en términos de eficiencia; sin embargo, no se han obtenido considerables incrementos en esta propiedad. Los nanofluidos con la mayor cantidad de nanopartículas de plata y oro, ambos preparados siguiendo el método en dos pasos, presentaron los mayores incrementos de la viscosidad, aproximadamente, de 4.5% y 4.3%, respectivamente.
- En general, los nanofluidos presentan una mejora del calor específico isobárico frente al fluido base. Esta mejora se hace más destacable en los casos del nanofluidos con mayor concentración de nanomaterial de plata, que alcanza una mejora de, aproximadamente, 7.4%. También el nanofluido con la fracción volumétrica intermedia de nanopartículas de oro, preparado siguiendo el método en un solo paso, presenta una mejora de esta propiedad del 5.3%.
- En relación a los valores de conductividad térmica: el nanofluido con mayor concentración de nanomaterial de plata presenta una mejora de, aproximadamente, 5.7% a 350 K; por su parte, la participación activa de los dos surfactantes y del tratamiento con ultrasonidos resulta en una mejora de la conductividad térmica en los nanofluidos basados en nanopartículas sintetizadas de platino: a 363 K, el nanofluido con los dos surfactantes presenta una mejora del 37%, mientras que el nanofluido con sólo un surfactante muestra una mejora del 17%. En cualquier caso, el mayor incremento en conductividad térmica se obtiene para el nanofluido con la mayor fracción volumétrica de nanopartículas sintetizadas de oro, preparado siguiendo el método en un solo paso, que muestra una drástica mejora de hasta un 70% a 363 K.
- Por último, se observa una mejora en los coeficientes de transferencia de calor respecto al fluido base de los nanofluidos estudiados: el nanofluido con mayor concentración de

nanopartículas comerciales de plata, el nanofluido preparado siguiendo el método en un solo paso con la mayor fracción volumétrica de nanopartículas sintetizadas de oro y el nanofluido basado en nanopartículas sintetizadas de platino preparado con dos surfactantes y tratado con ultrasonidos muestran, a alta temperatura, incrementos en el grado de eficiencia del 5.3 %, 36 % y 20 %, respectivamente.

A la luz de los resultados obtenidos, si atendemos al método de preparación, los nanofluidos preparados mediante el método en un solo paso presentan mayor estabilidad que los preparados en dos pasos, como se ha podido comprobar si comparamos los sistemas nanofluidos basados en nanopartículas sintetizadas de oro. Además, el uso combinado de surfactantes con el tratamiento de ultrasonidos genera una mayor dispersión y suspensión de nanomaterial, tal y como demuestran los nanofluidos basados en nanopartículas sintetizadas de platino.

En cuanto a las propiedades térmicas y reológicas, y al grado de eficiencia, son los nanofluidos de oro preparados mediante el método en un solo paso los que presentan el mayor incremento de conductividad térmica y un aumento significativo del calor específico isobárico; por su parte, la adición de nanomaterial y de surfactante causa un aumento admisible de la viscosidad y, por tanto, muestra una interesante mejora en el coeficiente de transferencia de calor. Por tanto, podemos considerar a este sistema nanofluido como el que mayores ventajas ofrece para su futura aplicación como fluido transferente de calor en las centrales termosolares de concentración. Además, los estudios de estos nanofluidos tras sucesivos ciclos térmicos, hasta 573 K, muestran que no existe una degradación del nanofluido tras el aumento de la temperatura y que el tamaño de partícula se mantiene constante, lo que hace aporta viabilidad a su aplicación.

Finalmente, el estudio teórico mediante simulaciones de Dinámica Molecular de los sistemas nanofluídicos concluye que:

- El cálculo de propiedades térmicas y de transporte muestra una tendencia que está en concordancia con los resultados obtenidos experimentalmente. El cálculo teórico del calor específico isobárico de los nanofluidos de plata y oro y del fluido base sigue la misma secuencia que la obtenida en la caracterización experimental: los nanofluidos presentan mayores valores de calor específico isobárico que el fluido base. A su vez, mediante el cálculo del coeficiente de difusividad, se estimaron valores de

conductividad térmica para los mismos nanofluidos, obteniéndose idéntica tendencia que la obtenida experimentalmente: los nanofluidos de plata y oro presentan conductividades térmicas superiores al fluido base.

- Los análisis de la función de distribución radial y de la función de distribución espacial demuestran que los nanofluidos se comportan como sistemas dinámicos, produciéndose movimientos de las moléculas del fluido base y de surfactantes con la variación de temperatura.
- La posible mejora de las propiedades térmicas y del grado de eficiencia en la transferencia de calor está asociada al número de moléculas de óxido de difenilo, pertenecientes al fluido base, que se sitúan alrededor de la nanopartícula metálica, y que generan una ordenación del sistema. Así, cuando la temperatura del sistema aumenta, la tendencia observada en los casos de nanofluidos de oro y platino es la misma: el número de moléculas de óxido de difenilo aumenta, y conlleva un aumento de las propiedades térmicas. Además, la comparativa efectuada experimentalmente en el grado de mejora de la eficiencia de los nanofluidos de cobre y níquel, reportados en la literatura, con los de plata y oro, todos ellos siguiendo el método de preparación en dos pasos, conduce a una relación entre dicha mejora y el número de moléculas de óxido de difenilo alrededor del metal: a mayor número de moléculas, mayor grado de mejora de la eficiencia.
- El rol que desempeñan los surfactantes en los sistemas nanofluídicos estudiados es vital. En el caso del sistema nanofluídico de oro, el surfactante TOAB se sitúa alrededor de la nanopartícula de oro, evitando la aglomeración de las nanopartículas, y confiriendo estabilidad al sistema. Al aumentar la temperatura, disminuye el número de moléculas de surfactante alrededor de la nanopartícula, permitiendo la entrada de moléculas de óxido de difenilo que, como se ha mencionado previamente, mejora los procesos de transferencia de calor. Para el caso de los dos surfactantes usados en los nanofluidos basados en platino, el análisis de las propiedades estructurales demuestra que se generan unas estructuras cerradas, incluso a altas temperaturas, cuando solamente existe DDA en el sistema. Sin embargo, cuando se introduce el segundo surfactante ODT, se produce una competencia entre ambos, lo que provoca o permite la aproximación de moléculas de óxido de difenilo al metal, generando una mejora de las propiedades térmicas.

Como resumen de estas conclusiones, podemos demostrar que se han diseñado y preparado nanofluidos basados en nanopartículas metálicas, con una estabilidad temporal óptima, y cuya caracterización, tanto experimental como teórica mediante simulaciones de Dinámica Molecular, ha conllevado a producir nanofluidos con una mejora sustancial de las propiedades térmicas y del coeficiente de transferencia de calor respecto al fluido base, un aceite térmico comúnmente usado en plantas termosolares de concentración de alta temperatura. Por tanto, los nanofluidos analizados ofrecen una alta potencialidad en su aplicación como nuevos fluidos transferentes de calor en este tipo de centrales termosolares, justificando de esta manera la hipótesis de partida y alcanzado satisfactoriamente el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral.

Recientemente, la irrupción dentro del campo de los nanofluidos de nanomateriales basados en carbono, como los nanotubos de carbono y el grafeno, han generado una notable atención y ha abierto la posibilidad de combinar una amplia gama de nanomateriales para producir nanofluidos con mejores propiedades térmicas. En este apartado y siguiendo la línea establecida en la presente Tesis Doctoral, cabe mencionar como futuro trabajo la preparación de nanofluidos basados en nanotubos de nitruro de boro, utilizando como fluido base la mezcla eutéctica de óxido de difenilo y bifenilo. Los nanotubos de nitruro de boro están suscitando un gran interés en todos los ámbitos de la ciencia gracias a sus interesantes propiedades térmicas, como la conductividad térmica, la cual es alta debido a loa preferente conducción de calor en las dimensiones del espacio definidas por su propia morfología. Así, los nanotubos de nitruro de boro se presentan como un emergente nanomaterial en la preparación de nanofluidos. Los primeros avances en este aspecto se han realizado durante la estancia predoctoral en la Université Rennes I, bajo la supervisión del Dr. Patrice Estellé. Durante esta estancia, se realizó la caracterización de las propiedades reológicas de nanofluidos basados en nanotubos de nitruro de boro, usando Dowtherm-A como fluido base y Triton-X 100 como surfactante. Los resultados obtenidos son interesantes para continuar investigando con este nanomaterial, y producir nanofluidos estables con mayores prestaciones para su futura aplicación en la industria termosolar de alta temperatura.

7. Conclusions

In the present Doctoral Thesis, four kinds of nanofluids have been prepared, experimentally characterized and studied from a theoretical perspective. All the nanofluids were prepared using the eutectic mixture of diphenyl oxide and biphenyl as the base fluid and can be described as follows: nanofluids based on commercial silver nanoparticles and prepared following the two-step method; nanofluids based on synthesized gold nanoparticles prepared following both the one-step and two-step methods; and nanofluids based on synthesized platinum nanoparticles following the two-step method. A study was also performed of how the surfactants participate in the stability of the nanofluids and in their possible increase in efficiency in heat transfer processes.

In those cases, in which the nanomaterial was synthesized, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), x-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) showed that the results obtained were those desired: gold and platinum nanoparticles with a mainly spherical morphology and with optimal size distribution.

The first experimental study of the nanofluids prepared is related with monitoring their physical and chemical stability over time. In light of the results obtained, the following conclusions can be drawn:

- The addition and dispersion of metal nanoparticles does not lead to physical and chemical modifications in the base fluid.
- The use of surfactants (TOAB in the case of nanofluids based on synthesized gold nanoparticles prepared following the one-step method; and ODT for the nanofluids based on platinum nanoparticles) keeps the size of the particles constant for a few days after the nanofluids are prepared, these nanofluids presenting high ζ potential values and a slight decrease in their extinction coefficient, measured by means of UV-Vis spectroscopy. This leads to the nanofluids presenting good stability over time and is evidence of the value of using surfactants.
- The application of ultrasound treatments significantly enhances the dispersion of the nanomaterial in the heart of the base fluid. The combination of ultrasound and surfactants improves the suspension of the nanomaterial and the stability of the nanofluids.

Regarding the characterization of the nanofluids prepared, addressing their thermal and rheological properties to estimate their degree of efficiency as heat transfer fluids, it can be concluded that:

- The addition of metal nanoparticles and additives such as phase transfer agents and surfactants leads to slight increases in the density values of the nanofluids with regard to the base fluid, and the more nanomaterial added, the greater these increases.
- The addition of the components mentioned above also generates changes in the viscosity values of the nanofluids with regard to the base fluid. An increase in the viscosity of the nanofluids is undesirable in terms of efficiency; however, no significant increases in this property we obtained. The nanofluids with the highest concentrations of silver and gold nanoparticles, both prepared following the two-step method, presented the highest increases in viscosity, approximately 4.5% and 4.3% respectively.
- In general, nanofluids show enhanced isobaric specific heat values in comparison with the base fluid. The improvement is more noticeable in the cases of the nanofluids with the highest concentration of silver nanomaterial, the improvement reaching 7.4%. The nanofluid with the intermediate volume fraction of gold nanoparticles, prepared following the one-step method, also presents an improvement in this property, in this case of 5.3%.
- Regarding the thermal conductivity values, the nanofluid with the highest concentration of silver nanomaterial shows an improvement of approximately 5.7% at 350 K; in turn, the active participation of the two surfactants and the ultrasound treatment results in an improvement in the thermal conductivity of the nanofluids based on synthesized platinum nanoparticles: at 363 K, the nanofluid with the two surfactants presents an increase of 37% while the nanofluid with just one surfactant shows an improvement of 17%. In any case, the highest increase in thermal conductivity was obtained for the nanofluid with the highest volume fraction of synthesized gold nanoparticles prepared following a one-step method; it presented a dramatic increase of up to 70% at 363 K.
- Finally, the nanofluids studied were seen to show improved heat transfer coefficients with regard to the base fluid: at high temperatures, the nanofluid with the highest concentration of commercial silver nanoparticles, the nanofluid prepared following the

one-step method with the highest volume fraction of synthesized gold nanoparticles, and the nanofluid based on synthesized platinum nanoparticles prepared with two surfactants and treated with ultrasound showed increases in efficiency of 5.3 %, 36% and 20%, respectively.

In light of the results obtained, considering the method of preparation, the nanofluids prepared following the one-step method presented greater stability than those prepared in two steps, proof of which is a comparison of the nanofluid systems based on synthesized gold nanoparticles. Furthermore, the combination of using surfactants with ultrasound treatment generates increased dispersion and suspension of the nanomaterial, as shown by the nanofluids based on synthesized platinum nanoparticles.

Regarding their thermal and rheological properties and their degree of efficiency, the gold nanofluids prepared using the one-step method show the largest increase in thermal conductivity and a significant increase in isobaric specific heat; in turn, incorporating nanomaterial and surfactant leads to an admissible increase in viscosity and there is, therefore, an interesting improvement in the heat transfer coefficient. Thus, this nanofluid system can be considered to be the one offering the biggest advantages for its future application as a heat transfer fluid in concentrating solar power plants. In addition, the study of these nanofluids after successive heat cycles reaching 573 K shows that degradation of the nanofluid does not occur after the increase in temperature and that the particle size remains constant, suggesting that its use in this technology is perfectly viable.

Finally, the theoretical study using Molecular Dynamics simulations of the nanofluid systems leads to the following conclusions:

- The calculation of thermal and transport properties shows a trend that is in line with the results obtained experimentally. The theoretical calculation of the isobaric specific heat of the gold and silver nanofluids and the base fluid follows the same sequence as that obtained in the experimental characterization: the nanofluids present higher isobaric specific heat values than the base fluid. In turn, by calculating the diffusion coefficient, thermal conductivity values were calculated for the same nanofluids, an identical trend being observed to that obtained experimentally: the gold and silver nanofluids present higher thermal conductivity values than the base fluid.

- The analysis of the radial and spatial distribution functions shows that nanofluids behave like dynamic systems, movement of the molecules of the base fluid and surfactant being produced with changes in temperature.
- The possible improvement in thermal properties and the degree of efficiency in heat transfer is associated with the number of diphenyl oxide molecules belonging to the base fluid arranged around the metallic nanoparticle, which generates order in the system. Thus, when the temperature of the system rises, the same tendency is observed in the case of the gold and platinum nanofluids: the number of diphenyl oxide molecules increases leading to enhanced thermal properties. The experimental comparison performed of the improvement in the degree of efficiency of copper and nickel nanofluids reported in the literature with the silver and gold nanofluids, all prepared following the two-step method, leads to a relationship between this improvement and the number of diphenyl oxide molecules around the metal; the more diphenyl oxide molecules, the higher the degree of improvement in the efficiency.
- The role played by the surfactants in the nanofluid systems studied is fundamental. In the case of the gold nanofluid system, the TOAB surfactant is arranged around the gold nanoparticle, preventing the agglomeration of the nanoparticles and making the system stable. As the temperature increases, there is a decrease in the number of surfactant molecules around the nanoparticle, thus allowing for the entry of diphenyl oxide molecules, which, as mentioned above, improves the heat transfer processes. In the case of the two surfactants used in the platinum-based nanofluids, the analysis of their structural properties shows that, even at high temperatures, closed structures are generated when there is only DDA in the system. However, the incorporation of the second surfactant (ODT) produces competition between the two, which causes or enables the diphenyl oxide molecules to move closer to the metal, generating an improvement in thermal properties.

Summing up these conclusions, we can show that nanofluids based on metal nanoparticles with optimal temporal stability have been designed and prepared. Their characterization, both experimental and theoretical, by means of Molecular Dynamics simulations, has shown that nanofluids were produced with dramatically improved thermal properties and heat transfer coefficient with regard to the base fluid, which was a thermal oil commonly used in concentrating solar power plants at high temperature. Therefore, the

nanofluids analysed show great potential for use as new heat transfer fluids in this kind of thermosolar plants, justifying the starting hypothesis and satisfactorily achieving the main objective of this Doctoral Thesis.

Recently, within the field of nanofluids, graphene- and carbon-based nanomaterials such as carbon nanotubes have burst onto the scene. They have generated a great deal of interest and the opportunity has arisen to combine a wide range of nanomaterials to produce nanofluids with enhanced thermal properties. In this section and following the line established in this Doctoral Thesis, it is worth pointing out that a possible task for the future is the preparation of nanofluids based on boron nitride nanotubes using the eutectic mixture of diphenyl oxide and biphenyl as the base fluid. Boron nitride nanotubes are generating a great deal of interest in all fields of science thanks to their promising thermal properties, such as high thermal conductivity values due to the preferential heat conduction in the dimensions of space defined by their morphology. Thus, boron nitride nanotubes are emerging as a promising nanomaterial for the preparation of nanofluids. Initial progress in this respect was made during a pre-doctoral stay in the Université Rennes I under the supervision of Dr. Patrice Estellé. During this stay, the characterization was performed of the rheological properties of nanofluids based on boron nitride nanotubes using Dowtherm-A as the base fluid and Triton X-100 as the surfactant. The results obtained suggest that it would be of great interest to continue researching this nanomaterial with the aim of producing stable nanofluids with improved performance for future application in the high temperature thermosolar industry.

Índice de figuras

Figura 2.1.1. Participación de fuentes de energía en el consumo final total en el año 2016. 13

Figura 2.1.2. Contribución de energías renovables por sectores. 14

Figura 2.2.1. Capacidad global anual de energías renovables. 15

Figura 2.2.2. Tipos de plantas CSP. 17

Figura 2.2.3. Representación de una planta CSP de receptores cilindro-parabólicos, donde: (i) es el campo solar, (ii) es el circuito del fluido de transferencia de calor, y (iii) es la estación eléctrica. 18

Figura 2.2.4. Contribución por países a la capacidad global de CSP. 19

Figura 2.3.1. Publicaciones que incluyen la palabra clave "*nanofluids*" en las dos últimas décadas. 20

Figura 2.3.2. Diagrama de conexión entre sistema real, sistema simulado y teoría. 21

Figura 2.3.3. Publicaciones que incluyen las palabras clave "*molecular dynamics*" dentro de la temática de nanofluidos. 22

Figura 5.1.1. Esquematización de las moléculas que componen el fluido base: óxido de difenilo (izquierda) y bifenilo (derecha). 60

Figura 5.1.2. Valores de calor específico isobárico (en color rojo) y conductividad térmica (en color azul) para la mezcla eutéctica Dowtherm-A. 60

Figura 5.2.1. Apariencia final de un nanofluido. 63

Figura 5.3.1. Fluctuaciones observadas respecto al tamaño de partícula en la técnica DLS. 68

Figura 5.3.2. Representación del diámetro hidrodinámico y del diámetro de la partícula. 68

Figura 5.3.3. Valores de densidad (en color azul) y viscosidad (en color rojo) para la mezcla eutéctica Dowtherm-A. 73

Figura 5.4.1. Esquematización de las interacciones enlazantes y no enlazantes. 76

Figura 5.4.2. Representación de las condiciones de contorno periódicas PBC. 85

Figura 5.4.3. Representación de la función de distribución radial RDF. 90

Figura 6.1.1. Espectro Vis-NIR para los nanofluidos de plata y el fluido base. 104

Figura 6.1.2. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos de plata usando la técnica DLS. 104

Figura 6.1.3. Valores de (A) calor específico isobárico y (B) conductividad térmica para los nanofluidos de plata y el fluido base. 106

Figura 6.1.4. Relación entre los coeficientes de transferencia de calor de los nanofluidos de plata y del fluido base. 106

Figura 6.1.5. Representación y ajuste de los valores obtenidos teóricamente de la energía total frente a la temperatura para el nanofluido de plata y el fluido base. 108

Figura 6.1.6. Desplazamiento cuadrático medio MSD obtenido teóricamente para el nanofluido de plata y el fluido base. El MSD en las tres direcciones del espacio x, y, z están descritos por los colores rojo, verde y azul respectivamente, mientras que en color negro se describe el MSD resultante. 109

Figura 6.1.7. RDF**s** obtenidas para el par Ag-O en el rango de temperatura 100 - 500 K. 110

Figura 6.1.8. RDFs obtenidas para los pares Ag-O (rojo) y Ag-C (turquesa) a 300 K. 110

Figura 6.1.9. (A) SDF del sistema nanofluídico de plata. (B) Representación tridimensional de la SDF. La nanopartícula de plata está representada en color azul roca, el oxígeno del óxido de difenilo en color rojo, el carbono de los anillos aromáticos directamente enlazado al oxígeno en color azul, y los carbonos restantes de los anillos aromáticos en color turquesa, con los hidrógenos en color gris. 111

Figura 6.2.1. Señal del orbital 4f del oro obtenida mediante XPS. 113

Figura 6.2.2. Patrón de XRD obtenida para las nanopartículas de oro sintetizadas. 113

Figura 6.2.3. (A) Distribución del tamaño e (B) imagen TEM de las nanopartículas de oro sintetizadas. 114

Figura 6.2.4. Espectro UV-Vis de los nanofluidos de oro a tiempo cero y del fluido base. 115

Figura 6.2.5. Variación del coeficiente de extinción de los nanofluidos de oro a λ = 520 nm frente al tiempo. 116

Figura 6.2.6. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos de oro usando la técnica DLS. 117

Figura 6.2.7. Valores obtenidos de potencial ζ para los nanofluidos de oro frente al tiempo. 117

Figura 6.2.8. Valores obtenidos de (A) densidad y (B) viscosidad para los nanofluidos de oro y el fluido base, y los modelos teóricos ajustados. 119

Figura 6.2.9. Valores obtenidos de calor específico isobárico para los nanofluidos de oro y el fluido base. 121

Figura 6.2.10. Valores obtenidos de (A) conductividad térmica y (B) la relación respecto al fluido base de los nanofluidos de oro. 122

Figura 6.2.11. Valores obtenidos experimentalmente de conductividad térmica y valores predichos por los modelos expuestos. 123

Figura 6.2.12. Estimación del grado de eficiencia de los nanofluidos de oro mediante (A) la ecuación de Dittus-Boelter, (B) el número de Mouromtseff y (C) el criterio de Prasher. 124

Figura 6.2.13. Representación y ajuste de los valores obtenidos teóricamente de la energía total frente a la temperatura para el nanofluido de oro y el fluido base. 126

Figura 6.2.14. Valores obtenidos teóricamente de conductividad térmica para el nanofluido de oro y para el fluido base. 126

Figura 6.2.15. RDFs obtenidas para los pares Au-O, Au-C y Au-N a diferentes temperaturas. 128

Figura 6.2.16. SDFs del sistema nanofluídico de oro a (A) 300 K y (B) 600 K. Representación tridimensional de la SDF a (C) 300 K y (D) 500 K. La nanopartícula de oro está representada en color dorado, los oxígenos de las moléculas de óxido de difenilo en rojo (con los carbonos del anillo aromático directamente unidos a ellos en azul), los carbonos aromático restantes en color turquesa, con los hidrógenos en color gris, mientras que la cadena del surfactante se representa en color plateado con el nitrógeno del grupo amino del surfactante TOAB en color naranja. 129

Figura 6.2.17. Movimiento del surfactante TOAB alrededor de la nanopartícula de oro a diferentes temperaturas. 130

Figura 6.3.1. Señal obtenida del orbital 4f del platino mediante XPS. 133

Figura 6.3.2. Patrón obtenido de XRD para las nanopartículas de platino sintetizadas. 133

Figura 6.3.3. (A) Distribución del tamaño e (B) imagen TEM de las nanopartículas de platino sintetizadas. 134

Figura 6.3.4. (A) Espectro UV-Vis de los nanofluidos de platino y del fluido base a tiempo cero; (B) Espectro UV-Vis de los nanofluidos de platino con la eliminación del espectro del fluido base, a tiempo cero. 135

Figura 6.3.5. Variación del coeficiente de extinción de los nanofluidos de platino a λ = 390 nm frente al tiempo. 136

Figura 6.3.6. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos de platino usando la técnica DLS. 136

Figura 6.3.7. Valores obtenidos de potencial ζ para los nanofluidos de platino frente al tiempo. 137

Figura 6.3.8. Valores obtenidos de calor específico isobárico para los nanofluidos de platino y el fluido base. 139

Figura 6.3.9. Valores obtenidos de (A) conductividad térmica y (B) la relación respecto al fluido base de los nanofluidos de platino. 139

Figura 6.3.10. Estimación del grado de eficiencia de los nanofluidos de platino mediante la ecuación de Dittus-Boelter. 140

Figura 6.3.11. RDFs obtenidas para los pares (A) Pt-O y (B) Pt-N del sistema nanofluídico Pt-Nf + DDA a diferentes temperaturas. 142

Figura 6.3.12. SDFs del sistema nanofluídico Pt-Nf + DDA a diferentes temperaturas. La nanopartícula de platino está representada en color gris, los oxígenos de las moléculas de óxido de difenilo en color rojo (con los carbonos del anillo aromático directamente unidos a ellos en color azul) y el nitrógeno del grupo amino del surfactante DDA en color naranja. 143

Figura 6.3.13. Movimiento de las moléculas de surfactante del sistema nanofluídico Pt-Nf + DDA a diferentes temperaturas. La cadena del surfactante DDA está representada en color negro con el nitrógeno del grupo amino en color naranja. 144

Figura 6.3.14. RDFs obtenidas para los pares (A) Pt-O, (B) Pt-N y (C) Pt-S del sistema nanofluídico Pt - Nf + DDA + ODT a diferentes temperaturas. 145

Figura 6.3.15. SDFs del sistema nanofluídico Pt-Nf + DDA + ODT a diferentes temperaturas. La nanopartícula de platino está representada en color gris, los oxígenos de las moléculas de óxido de difenilo en color rojo (con los carbonos del anillo aromático directamente unidos a ellos en color azul), el nitrógeno del grupo amino del surfactante DDA en color naranja y el azufre del grupo tiol del ODT en color amarillo. 146

Figura 6.3.16. Movimiento de las moléculas de cada surfactante del sistema nanofluídico Pt- Nf + DDA + ODT a diferentes temperaturas. Las cadenas de los surfactantes están representadas en color negro, el nitrógeno del grupo amino del DDA en color naranja y el azufre del grupo tiol del ODT en color amarillo. 147

Figura 6.4.1. Espectro UV-Vis de los nanofluidos de oro a tiempo cero y del fluido base. 149

Figura 6.4.2. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos de oro usando la técnica DLS. 149

Figura 6.4.3. Valores obtenidos de (A) calor específico isobárico y (B) conductividad térmica para los nanofluidos de oro y el fluido base. 151

Figura 6.4.4. Valores de la relación entre los coeficientes de transferencia de calor de los nanofluidos de oro y del fluido base. 152

Figura 6.4.5. Representación y ajuste de los valores obtenidos teóricamente de la energía total frente a la temperatura para el nanofluido de oro y el fluido base. 153

Figura 6.4.6. RDFs obtenidas para los pares Au-O (rojo) y Au-C (turquesa) a 300 K. 154

Figura 6.4.7. (A) SDF del sistema nanofluídico de oro. (B) Representación tridimensional de la SDF. La nanopartícula de oro está representada en color dorado, el oxígeno del óxido de difenilo en color rojo, el carbono de los anillos aromáticos directamente enlazado al oxígeno en color azul, y los carbonos restantes de los anillos aromáticos en color turquesa, con los hidrógenos en color gris. 155

Figura 6.4.8. Medidas del tamaño de partícula de los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel usando la técnica DLS. 156

Figura 6.4.9. Valores obtenidos de (A) densidad y (B) viscosidad para los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel. 157

Figura 6.4.10. Valores obtenidos de calor específico isobárico para los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel. 158

Figura 6.4.11. Valores obtenidos de conductividad térmica para los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel. 159

Figura 6.4.12. Valores obtenidos de la relación entre los coeficientes de transferencia de calor de los nanofluidos basados en nanopartículas de cobre, plata, oro y níquel a temperatura ambiente. 160

Figura 6.4.13. Representación tridimensional de las SDFs de los sistemas nanofluídicos basados en nanopartículas de (A) cobre, (B) plata, (C) oro y (D) níquel a la temperatura de 300 K. Las nanopartículas metálicas están representadas por los colores marrón (cobre), azul roca (plata), dorado (oro) y verde (níquel), el oxígeno del óxido de difenilo en color rojo, el carbono de los anillos aromáticos directamente enlazado al oxígeno en color azul, y los carbonos restantes de los anillos aromáticos en color turquesa, con los hidrógenos en color gris. 161

Figura 6.5.1. Valores obtenidos de (A) coeficiente de extinción a λ=520 nm y (B) tamaño de partícula del nanofluido de oro y del fluido base tras cada ciclo térmico a 573 K. 164

Figura 6.5.2. Imágenes TEM obtenidas del nanofluido de oro tras los ciclos térmicos. 164

Índice de tablas

Tabla 4.1. Modelos para la predicción de la conductividad térmica efectiva $\boldsymbol{k_{eff}}$ de los nanofluidos, donde $\boldsymbol{k_f}$, $\boldsymbol{k_p}$ y $\boldsymbol{k_a}$ son las conductividades térmicas del fluido, de la nanopartícula y del agregado; $\boldsymbol{\phi}$ y $\boldsymbol{\phi_{eff}}$ son la fracción volumétrica y la fracción volumétrica efectiva; $\boldsymbol{n}$ es el factor de forma empírica; $\boldsymbol{\rho_p}$ y $\boldsymbol{C_{P,np}}$ son la densidad y el calor específico isobárico de la nanopartícula; $\boldsymbol{\kappa_B}$ es la constante de Boltzmann; $\boldsymbol{r_{cl}}$ es el radio aparente del *clúster*; $\boldsymbol{\mu}$ es la viscosidad del fluido base; $\boldsymbol{d_a}$ es el diámetro del agregado; el término $\boldsymbol{\beta}$ dependiente del tipo de nanopartícula y una función $\boldsymbol{f(T,\phi)}$ dependiente de la temperatura y de la fracción volumétrica. 44

Tabla 4.2. Modelos para la predicción de la viscosidad $\boldsymbol{\mu}$ de los nanofluidos, donde $\boldsymbol{\mu_f}$ es la viscosidad del fluido; $\boldsymbol{\phi}$ es la fracción volumétrica; $\boldsymbol{T}$ es la temperatura; $\boldsymbol{C}$ es un factor de corrección que depende del tamaño y concentración del nanomaterial; $\boldsymbol{\rho_p}$ es la densidad de la nanopartícula; $\boldsymbol{V_B}$ es la velocidad browniana; $\boldsymbol{d}$ es el diámetro de la nanopartícula y $\boldsymbol{l}$ es el espacio entre partículas. 47

Tabla 6.1. Valores obtenidos de densidad y viscosidad, y la variación de cada una, para los nanofluidos de plata y el fluido base. 105

Tabla 6.2. Valores obtenidos de densidad, la variación respecto al fluido base, la estimación de la fracción volumétrica y de la fracción volumétrica efectiva para los nanofluidos de oro y el fluido base. 119

Tabla 6.3. Valores obtenidos de viscosidad y la variación respecto al fluido base de los nanofluidos de oro. 120

Tabla 6.4. Nanofluidos de platino preparados y los tratamientos aplicados a cada uno. 132

Tabla 6.5. Valores obtenidos de densidad y viscosidad, y la variación de cada una, para los nanofluidos de platino y el fluido base. 138

Tabla 6.6. Valores obtenidos de densidad y viscosidad, y la variación de cada una, para los nanofluidos de oro y el fluido base. 150

Anexo 1

CSP en España

Provincia	Nombre	Empresa	Año	Tecnología
Alicante	Enerstar	Pleniuam/FCC/Mitsui	2013	CCP
Badajoz	La Risca	Acciona/Mitsubishi Corp.	2009	CCP
	Extresol-1	COBRA	2009	
	Extresol-2		2010	
	Extresol-3		2013	
	Casablanca			
	La Florida	Renovables SAMCA	2010	
	La Dehesa			
	Astexol II	Elecnor/Eiser/Aries	2012	
	Olivenza 1	Ibereolica	2012	
	Orellana	Acciona	2012	
	Termosol 1	Nextera-FPL	2012	
	Termosol 2		2013	
Cáceres	Majadas	Acciona/Mitsubishi Corp.	2010	CCP
	Solaben 2	Abengoa Solar	2012	
	Solaben 3			
	Solaben 1		2013	
	Solaben 6			
Cádiz	Valle-1	Torresol Energy	2011	CCP
	Valle-2			
Ciudad Real	Ibersol	Iberdrola	2009	CCP
	Manchasol-1	COBRA	2010	
	Manchasol-2		2011	
	ASTE 1A	Elecnor/Eiser/Aries	2012	
	ASTE 1B			
	Helios 1	Abengoa Solar	2012	
	Helios 2			

Córdoba	Palma del Río II	Acciona/Mitsubishi Corp.	2010	CCP
	Palma del Río I		2011	
	Solarcor 1	Abengoa Solar/JGC Corp.	2012	
	Solarcor 2			
	Guzmán	Pleniuam/FCC/Mitsui	2012	
	La Africana	Ortiz/TSK/Magtel	2012	
Granada	Andasol 1	RREEF/ANTIN/COBRA	2008	CCP
	Andasol 2		2009	
	Andasol 3	S.Millenium/Ferrostaal/Rhein.E	2011	
Lleida	Termosolar Borges	Abantia/Comsa EMTE	2012	CCP+Biomasa
Murcia	Puerto Errado I	Novatec	2008	CCP
	Puerto Errado II		2012	Fresnel
Sevilla	PS 10	Abengoa Solar	2007	Torre con vapor saturado
	PS 20		2009	
	Solnova 1		2010	CCP
	Solnova 3			
	Solnova 4			
	Gemasolar	Torresol Energy	2010	Torre con sales
	Lebrija 1	Valoriza/Siemens	2011	CCP
	Helioenergy 1	Abengoa Solar/EON	2011	
	Helioenergy 2		2012	
	Morón	Ibereolica	2012	
	Arenales	RREEF/STEAG/OHL	2013	

CCP: Concentradores o colectores cilindro-parabólicos.

Anexo 2

Ag-based nanofluidic system to enhance heat transfer fluids for concentrating solar power: Nano-level insights

Applied Energy 194 (2017) 19–29

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apenergy

Ag-based nanofluidic system to enhance heat transfer fluids for concentrating solar power: Nano-level insights

Roberto Gómez-Villarejo [a], Elisa I. Martín [b], Javier Navas [a,*], Antonio Sánchez-Coronilla [c,*], Teresa Aguilar [a], Juan Jesús Gallardo [a], Rodrigo Alcántara [a], Desiré De los Santos [a], Iván Carrillo-Berdugo [a], Concha Fernández-Lorenzo [a]

[a] Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, E-11510 Puerto Real, Cádiz, Spain
[b] Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, E-41012 Sevilla, Spain
[c] Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, E-41012 Sevilla, Spain

HIGHLIGHTS

- Ag-based nanofluid improves the heat transfer process in Concentrating Solar Power.
- The isobaric specific heat and thermal conductivity were improved.
- MD calculations were performed to reach a better understanding of the nanofluid.
- The arrangement of the base fluid around the nanoparticles is revealed from MD results.

GRAPHICAL ABSTRACT

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 October 2016
Received in revised form 21 February 2017
Accepted 2 March 2017

Keywords:
Concentrating solar power
Nanofluidics
Heat transfer process
Molecular dynamics

ABSTRACT

One of the possible research lines for improving the Concentrated Solar Power (CSP) technology is the enhancement of the thermophysical properties of the Heat Transfer Fluids (HTF) used. This enhancement leads to reduce costs for producing electricity using this technology. So, this study presents the preparation of nanofluids in which Ag nanoparticles were added to a base fluid composed of a eutectic mixture of diphenyl oxide and biphenyl. The base fluid is a heat transfer fluid commonly used in concentrating solar power plants. The nanofluids were shown to have improved thermal properties, the heat transfer coefficient increasing by up to 6% compared with the base fluid. Thus, their use could lead to enhancements in the overall efficiency of CSP plants. Accordingly, nanofluids were prepared with varying nanoparticle concentrations and their properties were characterized, including their physical and chemical stability, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity. In addition, molecular dynamic calculations were performed to reach a better understanding of the nanofluid system at a molecular level. The isobaric specific heat and thermal conductivity values followed the same experimental tendency. An analysis of the radial distribution functions (RDFs) and spatial distribution functions (SDFs) shows that there is a first layer of base fluid molecules around the metal in which the oxygen atoms play an important role. This first layer encourages the directionality of the movement in the heart of the nanofluid, which leads to enhanced thermal properties.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding authors.
E-mail addresses: javier.navas@uca.es (J. Navas), antsancor@us.es (A. Sánchez-Coronilla).

http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.003
0306-2619/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

One of the challenges facing society today is the need to meet the growing demand for energy while minimalizing the environmental impact on the planet [1]. Solar energy is a renewable source of energy that can be used to a large extent to this end [2]. In fact, global solar radiation flux can reach values of *c.a.* 900–1000 W/m^2 on summer days [3]. In this regard, the conversion of solar energy into electricity is of interest, and concentrating solar power (CSP) systems play an important role as the thermal energy converters used in electric power generation [4,5]. To do this, high temperatures (400–500 °C or higher) must be reached and CSP systems achieve this by concentrating solar radiation on special receivers, converting solar radiation into thermal energy [2,6]. The different kinds of receivers are designed to capture the maximum amount of radiation reaching them, and they can be classified according to their focus geometry as point- and line-focus concentrators. Examples of focus concentrators are solar tower systems and parabolic dishes, while line-focus concentrators include linear Fresnel and parabolic-trough collectors (PTCs) [6,7]. Among these, PTCs are the systems generating the most commercial interest [4,7]. The PTC solar field can be integrated in a steam turbine plant either directly, through a direct steam generator (DSG technology), or indirectly, by heating thermal oil for generating steam in a heat exchanger (HTF technology) [6].

As a result, different lines of research are trying to improve the global efficiency of the plants by taking on board the new knowledge gained. One line of research is related with improving the thermal properties of the heat transfer fluid (HTF) used in CSP plants based on parabolic cylinder collectors. These collectors are responsible for storing and transporting the heat generated [7–9]. Improving the thermophysical properties of the fluids used is of particular interest for enhancing the heat transfer processes that take place in these plants as this should result in an increase in their overall efficiency. In this sense, the use of nanofluids has been shown to be an interesting option for enhancing the thermal properties of base fluids [7–14]. Nanofluids are colloidal suspensions of nanometric particles in a base fluid. Suspending nanoparticles in an HTF has been shown to improve such properties as its thermal conductivity, heat transfer coefficient or isobaric specific heat [10,11,15–18]. In turn, an increase in thermal conductivity is known to make HTFs more efficient. However, there are not many studies in the literature about nanofluids based on the HTFs used in CSP plants because most of the studies are based on fluids for low-temperature applications such as water or ethylene glycol. Furthermore, with the HTFs used in CSPs it is necessary to use low concentrations of nanoparticles. These analyses are not common in the literature since heat transfer may take place through particle-particle contact [19] and so high concentrations of nanoparticles are normally used. But the use of high concentrations also has the drawback of significant increases in viscosity.

Thus, the review of the literature reveals that CSP is one of the most interesting alternatives to conventional energy sources nowadays, and that there are advantages to be gained from the use nanofluids in CSP for high temperature applications. In this sense, the study of new nanofluids prepared with heat transfer fluids other than water or ethylene glycol is of great interest, particularly if these fluids are to have a future commercial use. The use of nanofluids within the heat transfer energy market is forecast to increase by over 2 billion dollars in the future, making it a promising field of study [20,21]. Thus, effective nanofluids that can optimise the use of a resources such as solar energy are candidates for consideration as value-added materials that produced a decreased impact on the environment [22,23].

This study has used nanofluids based on a eutectic mixture of biphenyl ($C_{12}H_{10}$) and diphenyl oxide ($C_{12}H_{10}O$), a HTF used in CSP plants. These fluids are not usually studied, unlike conventional ones, such as water or ethylene glycol (typical heat transfer fluids) [24]. Commercial Ag was used in three low concentrations. Metal nanoparticles were chosen because several studies have reported that they increase thermal conductivity [10,15,25–28], while low concentrations were used to prevent significant increases in viscosity. Also, several studies have reported improvements in some thermal properties of nanofluids with low concentrations of metal nanoparticles. For example, Patel et al. reported a significant increase in the effective thermal conductivity of nanofluids with Au, using toluene as the base fluid [26]. To determine how adding nanoparticles affected the base fluid, some properties of the nanofluids prepared were characterized, including their chemical and physical stability, density, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity. In addition, to understand the molecular behaviour of this kind of nanofluid systems, molecular dynamics simulations were performed. The highest experimental concentration of Ag in the base fluid ($5.0 \cdot 10^{-4}$ wt.%) was chosen. The isobaric specific heat, diffusivity and thermal conductivity values were obtained and compared with the experimental values, a good correlation being observed. Finally, the structural properties of the nanofluid system were obtained by analysing their radial distribution functions (RDF) and spatial distribution functions (SDF). The analysis of the theoretical results showed that the interaction between the metal and base fluid plays an important role in enhancing the thermal properties of these systems. The synergy between the experimental and theoretical results in order to understand the thermal behaviour in the nanofluid system is a new approach for the study of this kind of systems. Clearly, this approach is original, and the explanation of the macroscopic properties based on nano-level interactions is a real advance in the analysis of nanofluids.

2. Material and methods

2.1. Experimental

The nanofluids used in this study were prepared following a two-step method [29]. The first step involves synthesizing the nanomaterial to be used and the second consists of dispersing the nanomaterial in the fluid base. The base fluid was a commercial heat transfer fluid composed of the eutectic mixture of biphenyl ($C_{12}H_{10}$, 26.5%) and diphenyl oxide ($C_{12}H_{10}O$, 73.5%), supplied by The Dow Chemical Company©, model Dowtherm A. These compounds have practically the same vapour pressures so the mixture can be treated as if it were a single compound. The nanomaterials used were commercial Ag nanoparticles (purity ≥99%, density 10,490 kg m^{-3} at 298 K, Sigma-Aldrich) with a particle size of <100 nm.

To prepare the nanofluids, an initial nanofluid was prepared with a mass concentration of 0.01 wt.%. They were prepared using 100 mL of the base fluid, the quantity of nanoparticles to obtain the stated concentration and the same amount of polyethylene glycol (PEG, MW: 400, Sigma-Aldrich). A sonication method was used to obtain the colloidal suspension of nanoparticles. It was applied for 3 h (~50 W output power) using a Sonics Vibra Cell VCX 750 sonicator, controlling the evaporation of the base fluid. Aliquots were taken from the initial nanofluid to prepare nanofluids with a mass concentration of $0.5 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$ and $5.0 \cdot 10^{-4}$ wt.%, adding base fluid until reaching 100 mL. Next, the nanoparticles were dispersed again following the procedure described above.

Several properties of the nanofluids prepared were characterized. Their chemical stability was analysed using Vis-NIR

spectroscopy. The spectra were recorded in the visible range using an equipment assembled in our laboratory. The system was composed of a halogen lamp (model DH-2000-BAL) supplied by Ocean Optics© as the illumination source, and a USB2000+ spectrometer supplied by Ocean Optics©. The NIR absorption spectra were recorded using a system assembled in our laboratory. The system consisted of an incandescent lamp emitting as a black body at 2400 K as the illumination source; a DK240 monochromator, supplied by CVI-Spectral Products©; and a Ge photodiode as a detector. The physical stability of the nanofluids was also analysed by means of particle size measurements using the dynamic light scattering technique. The measurements were recorded for about a week. Several measurements were performed each day, each one in triplicate. A Malvern© zetasizer Nano Z system was used to perform these measurements.

To assess whether the base fluid was enhanced by adding the nanoparticles, the ratio of the heat transfer coefficients (h) was used as the Figure of Merit (*FoM*). This ratio was calculated using the Dittus-Boelter correlation, according to the equation

$$FoM = \frac{h_{nf}}{h_{bf}} = \left(\frac{\rho_{nf}}{\rho_{bf}}\right)^{0.8}\left(\frac{k_{nf}}{k_{bf}}\right)^{0.6}\left(\frac{C_{p(nf)}}{C_{p(bf)}}\right)^{0.4}\left(\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}}\right)^{-0.4} \quad (1)$$

where h is the heat transfer coefficients, ρ is the density, k the thermal conductivity, C_p is the isobaric specific heat, and μ is the dynamic viscosity [15,30,31]. The subscripts *nf* and *bf* refer to the nanofluid and base fluid, respectively. Typically, when $h_{nf}/h_{bf} > 1$, the efficiency of the system is considered to improve. Thus, the properties required to obtain this *FoM* were measured. The density was measured using a pycnometer and a Select© thermal bath to control the temperature. The dynamic viscosity was also measured using Malvern© SV-10 viscometer. Both density and viscosity measurements were performed in triplicate. The isobaric specific heat measurements were performed using a Temperature Modulated Differential Scanning Calorimeter (TMDSC), supplied by TA Instruments©, model Q-20. A program was created to perform the measurements and can be summarized as: (i) the temperature was equilibrated at 341 K to remove contaminants and kept isothermal for 10 min; (ii) the samples were equilibrated at 301 K and then (iii) ramped to 391 K at 1 K/min; (iv) a modulation was programmed around the studied temperatures with an amplitude of ±1 K and a period of 120 s; (v) finally, cooling was performed at 1 K/min. The isobaric specific heat of the base fluid was measured to test the method used with regard to the values reported by the supplier. In addition, the thermal conductivity was measured using the Laser Flash technique (LFA 1600 equipment, supplied by Linseis Thermal Analysis©). This technique measures thermal diffusivity, which is the thermo-physical property that defines the speed of heat propagation by conduction during changes of temperature; the higher the thermal diffusivity, the faster the heat propagation. Thermal diffusivity (D) is related to thermal conductivity, isobaric specific heat and density, according to

$$k(T) = D(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T) \quad (2)$$

All the thermal measurements were performed in triplicate.

2.2. Computational methods

2.2.1. Force field

The TraPPE-EH force field [32,33] was used to describe the intra- and intermolecular interactions of the HTF (diphenyl oxide/biphenyl blend). It treats aromatic rings and directly connected atoms as rigid entities. The phenyl rings were treated as rigid but were allowed to rotate with regards to each other around the C1—C1′ bond of the biphenyls. The parameters used in our simulations to describe the metal nanoparticle were adopted from the literature [34] and were adapted to a Non-Bonded Dummy Model [35,36] consisting of six particles, referred to as 'dummy atoms', placed around a central metal particle in an octahedral geometry. The geometry of the dummy complex itself is kept rigid by the imposition of large force constants on the metal-dummy bonds. However, as there are no bonds between the dummy complex and the surrounding ligands, overall rotation of the six-centre frame about the nucleus is possible, and no internal forces are associated with such rotation. Therefore, the coordination geometry is not constrained to the geometry of the dummy model used, but rather, the system is free to exchange ligands.

The TraPPE-EH force field and the Non-Bonded Dummy Model use Lennard-Jones (LJ) and Coulomb potentials to represent the non-bonded interactions

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

where r_{ij}, ε_{ij}, σ_{ij}, q_i, q_j, and ε_0 are the distance between interaction sites i and j, the LJ well depth, the LJ diameter, the partial charges on interaction sites i and j, and the permittivity of vacuum, respectively. The Lorentz-Berthelot combining rules were used to determine LJ parameters for unlike interactions.

2.2.2. Simulation details

Molecular dynamics simulations were performed with the DLPOLY code [37] in the canonical ensemble (NVT) using a Nose-Hoover thermostat and periodic boundary conditions. The initial configurations are constructed with the PACKMOL code [38] providing cubic boxes in which the length of the box sides are chosen to keep the density of the experimental HTF at 298 K (1056 kg m^{-3}). In each of the simulations performed, the box contained a metal nanoparticle, 117 diphenyl oxides and 48 biphenyls.

A time step of 0.5 fs was used and the simulation runs lasted for 1 ns. For the trajectory analysis, structures were saved every 100 time steps. A cut-off distance of 9 Å was applied in all cases and the Ewald sum methodology [39] applied to account for the electrostatic interactions.

Finally, structure images were obtained using ChemCraft 1.6 [40].

3. Results and discussion

3.1. Nanofluid stability

The analysis of the physical stability of these nanofluids is a great interest for the typical applications of these systems and for concentrating solar power. Hence, the physical stability of the nanofluids was studied by measuring their particle sizes using the dynamic light scattering (DLS) technique. These measurements were performed for approximately one week, taking several measurements each day and in triplicate. The results are shown in Fig. 1. The values recorded were higher than the nominal values of the nanoparticles because with the DLS technique the particle size obtained corresponds to the hydrodynamic diameter, which is determined as the sum of the particle diameter and the Debye length. The Debye length is the thickness of the diffuse layer, a layer of species between the surface of the nanoparticle and the slipping plane that moves with the nanoparticle within the base fluid. For this reason, the value obtained using this technique always overestimates the size of the particles [41]. In this sense, the particle size increased quickly but then remained practically stable, except in the case of the nanofluid with the highest concentration. This nanofluid started with a higher value at time zero and a steadier increase was produced. The final size recorded was proportional to the concentration of nanoparticles. Particles bigger

Fig. 1. Particle size measurements using the dynamic light scattering technique for the nanofluids prepared.

Fig. 2. Vis-NIR spectra for the nanofluids prepared and the base fluid.

than those shown in Fig. 1 were not recorded for any of the nanofluids. Thus, these results suggest that the nanoparticles added to the base fluid agglomerate after a certain time and then remain stable, except for the fluid with the highest concentration, which the data obtained would suggest is less stable.

The chemical stability of the nanofluids was also analysed. That is, whether adding nanoparticles led to any chemical modification in the nanoparticles themselves or in the base fluid. To study this, Vis-NIR spectra were recorded in a range between 400 and 1800 nm and are shown in Fig. 2. It shows that the nanofluids have a wide band up to approximately 700 nm, which is typical for colloidal suspension systems, in which it is common for light to be dispersed when it strikes the nanoparticles. Furthermore, this process is known to mainly take place at short wavelengths [42,43]. All the spectra show two bands at approximately 1135 and 1679 nm. These bands are observed in the spectrum for the base fluid so they can be assigned to the fluid itself, the addition of nanoparticles having no effect. No other bands are observed in the spectra. So, this suggests that no chemical changes took place in the samples because the effects observed in the spectra of the nanofluids are assigned to the dispersion of the light due to the presence of the nanoparticles.

3.2. Density

The density of nanofluids has a significant effect on their thermal properties. For example, high density materials are known to make heat transfer more efficient [44]. Thus, the density of the nanofluids was measured in accordance with the nanoparticle mass concentration. The density of the base fluid used was also measured to check the goodness of the method followed. A deviation below 0.1% was found between the mean value (1056 kg m^{-3}) and the value provided by the supplier (1055.7 kg m^{-3}). Fig. 3 shows the density values obtained. It shows an increase in the density of up to 0.23% for the nanofluid with the highest nanoparticle content.

3.3. Viscosity

The viscosity values of a heat transfer fluid are vital data. In the case of nanofluids, incorporating nanoparticles into a fluid would be expected to lead to an increase in viscosity. This is counterproductive in terms of the efficiency of the processes involved as it can affect matters such as the pumping pressure or lead to possible drops in pressure. Therefore, it is necessary to control any possible increase in viscosity. Thus, the viscosity of the nanofluids prepared was measured to establish its influence on their heat

Fig. 3. Density and viscosity values obtained for nanofluids prepared versus nanoparticle mass concentration.

transfer efficiency. The viscosity of the base fluid was also measured to check the goodness of the method followed. A deviation below 0.7% was found between the mean value ($4.03 \cdot 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}) and the value provided by the supplier ($4.06 \cdot 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}). Fig. 3 shows the viscosity values obtained for the nanofluids prepared. They show an increase of up to 4.5% for the fluid with the highest concentration of Ag. In turn, an increase in viscosity is observed with higher concentrations of nanoparticles, which is coherent with results reported in the literature [45]. This often occurs because a greater number of nanoparticles increases the interaction between them, producing an increase in viscosity [46]. It is worth noting that the increase in viscosity with the nanoparticle concentration is not linear, as the Einstein model predicts [47], especially for the nanofluids with low concentrations of nanoparticles. This behaviour implies some particle-particle interaction, which is not considered in the Einstein viscosity model.

3.4. Isobaric specific heat

The isobaric specific heat values for the nanofluids prepared were measured between approximately room temperature and 360 K to determine how the presence of Ag nanoparticles affected the base fluid. Fig. 4A shows that an increase in the isobaric specific heat was observed for all the nanofluids prepared. The increase was as high as 7.4% for the nanofluid with the highest concentration of nanoparticles. In this sense, it is known that the specific

Fig. 4. (A) Isobaric specific heat values measured for the nanofluids versus temperature and nanoparticle mass concentration and (B) isobaric volumetric specific heat values calculated.

heat of solids is lower than that of liquids, so the specific heat of the nanofluids would be expected to be lower than that of the base fluid [44,48,49], and decreases expected at higher nanoparticle mass concentrations [44,45,50–54]. But set against this reasoning, cases have been reported where the opposite behaviour is observed. That is, the specific heat increases with the concentration of nanoparticles [51,52,55–57], as is the case here when adding Ag nanoparticles to the base fluid (see Fig. 4A). In this regard, Shin et al. [58,59] suggested that this behaviour is due to the formation of an internal structure within the nanofluid due to the interaction between the nanoparticles and the base fluid and depending on the nature of both, as we will demonstrate here by means of theoretical molecular dynamics calculations.

As reported previously, the heat transfer rate, $\dot{q}$, in a heat exchanger depends on the temperature gradient, ΔT, on the volumetric flux, $\dot{V}$, and on the isobaric volumetric specific heat, C_{pV}, according to $\dot{q} = \dot{V} C_{pV} \Delta T$. Thus, to determine how the incorporation of the Ag nanoparticles affected the heat transfer of the base fluid, the isobaric volumetric specific heat was determined from $C_{pV} = \rho C_p$, and measuring the density, ρ. Due to the low concentration of nanoparticles in the nanofluids, the evolution of the isobaric volumetric specific heat values was similar to that of the isobaric specific heat values, as Fig. 4B shows. There was an increase of 7.6% for the nanofluid with the highest concentration of nanoparticles.

3.5. Thermal conductivity

The thermal conductivity of the nanofluids was measured at different temperatures using the Laser Flash technique, which measures thermal diffusivity and estimates the conductivity from the density and isobaric specific heat values, as is shown above (see Eq. (2)). The thermal conductivity of the base fluid was also measured to check the goodness of the method used. A difference of round 1.5% was found between the base fluid value at room temperature (0.136 W m^{-1} K^{-1}) and the value given by the supplier (0.138 W m^{-1} K^{-1}). The thermal conductivity values obtained for the nanofluids are shown in Fig. 5A together with the data given by the supplier for the base fluid. It shows a clear increase in the thermal conductivity of the nanofluids. It is also possible to observe that the base fluid and nanofluids followed a similar tendency in that the thermal conductivity values decreased as the temperature increased, possibly due to the low concentrations of nanoparticles used. In addition, the thermal conductivity values increased with the concentration of nanoparticles, which is coherent with other studies in the literature [60].

To perform a quantitative assessment of the increase in the thermal conductivity of the nanofluids, the thermal conductivity enhancement was determined (*TCE*, %) according to the equation, $TCE\ (\%) = 100[(k_{nf} - k_{bf})/k_{bf}]$, where k is the thermal conductivity and the sub-indexes *nf* and *bf* refer to the nanofluid and the base fluid. The values used for the base fluid were calculated at the exact temperature at which the thermal conductivity of the nanofluids was calculated using the values supplied by the supplier. Fig. 5B shows the values obtained for the enhancement of the thermal conductivity. The enhancement is slight for the nanofluids with a low concentration of nanoparticles, but much greater as the concentration increases, and also greater at higher temperatures. The enhancement in the thermal conductivity reached around 6.0% in the case of the nanofluids with a nanoparticle mass concentration of $5.0 \cdot 10^{-4}$ wt.%. In this case, the increase in the thermal conductivity values of the Ag nanofluids has two possible explanations. The first is the high thermal conductivity of the silver nanoparticles compared with other metals (k = 429 W m^{-1} K^{-1} at 298.15 K) [61]. The second is the presence of the nanoparticles themselves since, as reported previously, this is an even more important factor than the thermal conductivity of the nanoparticles [10,62], if there are interactions between the particles. These interactions were also observed by means of the viscosity values reported, which do not follow a linear tendency with the concentration of nanoparticles, which suggests that there are interactions between particles. It is also possible to relate the values measured with interactions between the fluid base and the nanoparticles, as will be shown below using theoretical molecular dynamics calculations.

3.6. Performance of the nanofluids

To analyse the possible enhanced efficiency of the nanofluids, the Dittus-Boelter equation was used as the *Figure of Merit*, as stated above. This *FoM* offers the ratio between the heat transfer coefficient of the nanofluid and the base fluid (h_{nf}/h_{bf}), as is shown in Eq. (1). Values for this ratio above 1 imply enhanced efficiency of the nanofluid compared with the base fluid. Thus, the *FoM* was calculated for the nanofluids at the temperatures at which the isobaric specific heat and the thermal conductivity were measured. The density and viscosity values were estimated from the evolution with temperature of the values reported by the supplier and considering the values measured for the nanofluids at around room temperature. Fig. 6 shows the values obtained for the nanofluids. It shows that the efficiency of the nanofluids improved in nearly all cases, with the exception of the lowest concentration which, shows values around 1 and a different tendency to the others. The nanofluid with the highest nanoparticle concentration showed the

Fig. 5. (A) Thermal conductivity values measured and (B) thermal conductivity enhancement for the nanofluids versus temperature and nanoparticle mass concentration.

Fig. 6. Values of the ratio of the heat transfer coefficients (*FoM*) of the nanofluids.

Fig. 7. Plot of the energy *vs* temperature for the base fluid (black) and Ag-nanofluid (blue). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

greatest enhancement, up to 6%, although it was also the least stable. The efficiency of the intermediate nanofluid improved by over 3%. The efficiency increased as the temperature rose until around 350 K, and this nanofluid also had good stability, as was shown above.

Thus, the nanofluids prepared can be tested in a CSP system for their use in this kind of solar energy technology. To reduce the cost of producing electricity with CSP technology is one known strategy to increase the overall efficiency of the plants. One way of achieving this is to improve the thermophysical properties of the HTFs used in the solar field. Our nanofluids improve the thermophysical properties of the base fluid, such as its thermal conductivity, isobaric specific heat, and heat transfer process, leading to an enhanced efficiency and a reduction in the costs of the CSP plants. Therefore, testing the nanofluids for use in CSP plants would seem very worthwhile.

3.7. Theoretical analysis: isobaric specific heat

Based on the results of the experimental characterization, a theoretical study of the Ag-nanofluid system and an analysis of its behaviour with regard to the base fluid were considered of great interest. Thus, molecular dynamics calculations were performed with the experimental nanoparticle mass concentration of $5.0 \cdot 10^{-4}$ wt.% for Ag. This concentration was chosen to ensure the representativeness of the nanoparticle in the nanofluid taking into account the cost of the computation.

The molecular dynamics calculations were performed in a temperature range of *c.a.* 50–500 K for the calculation of the isobaric specific heat. The plot of the total energy versus temperature (Fig. 7) shows a linear tendency for both the base fluid and the Ag-nanofluid system. The isobaric specific heat values deduced from the slopes of these plots were $2.15 \cdot 10^3$ and $1.94 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1} for the Ag-nanofluid and the base fluid, respectively. These values are slightly higher than those obtained experimentally but follow the same qualitative tendency, $C_{p(\text{Ag-nanofluid})} > C_{p(\text{base fluid})}$. Comparing the isobaric specific heat values obtained would suggest that the Ag-nanofluid system is more likely to produce efficient heat transfer processes than the base fluid, possibly because the structural reorganization of the base fluid molecules around the Ag plays an important role, as will be discussed below.

3.8. Theoretical analysis: diffusivity and thermal conductivity

The translational diffusion coefficients of the base fluid and Ag-nanofluid were computed according to the Einstein relation by calculating the mean square displacement (MSD). This translational diffusion coefficient is the thermal diffusivity used typically in experimental studies, as is discussed above. Thus, the diffusion coefficients are obtained by the following equation:

$$D_i = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t} \tag{4}$$

where $\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle$ is the mean square displacement (MSD).

The plot of the mean square displacement (MSD) versus time for the base fluid and the Ag-nanofluid at 300 K is shown in Fig. 8, as well as their components in the x, y, and z directions. After

Fig. 8. Plot of the mean square displacement (MSD) *vs* time for the system modelled. The MSD components in the x, y and z directions are shown in red, green and blue, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

approximately 3 ps the mean square displacement varies in line with time for the systems. The diffusion coefficients are obtained from the slope of this plot and by applying Eq. (4). The thermal conductivity was obtained using Eq. (2) from the values for the diffusion coefficient, the density and the isobaric specific heat, obtaining 0.125 and 0.107 W m^{-1} K^{-1} for the Ag-nanofluid and the base fluid, respectively. These thermal conductivity values are lower than those obtained experimentally (see Fig. 5), an underestimation that has been reported before in studies involving TraPPE force fields in molecular dynamics simulations [63,64]. Therefore, qualitatively, our thermal conductivity results can be considered to follow the same experimental tendency $k_{(\text{Ag-nanofluid})} > k_{\text{Base fluid}}$, confirming again that this thermal property is enhanced by the presence of silver.

Thus, both the thermal conductivity and the isobaric specific heat values obtained by classical molecular dynamics follow the same tendency and coincide with the experimental results, which validates the theoretical method proposed.

3.9. Theoretical analysis: structural properties

To gain a better understanding of the nanofluid system at a molecular level, the radial distribution function (RDF) and spatial distribution function (SDF) were analysed. A detailed analysis of these functions makes it possible to identify and discuss the interaction sites between the Ag and the base fluid.

The analysis of the RDFs of the Ag—O, Ag—C and Ag—H pairs showed very little variation with regard to temperature. Fig. 9A is shown as an example of the RDFs for the Ag—O pair in the temperature range from 100 to 500 K. For greater clarity, the inset in this figure shows the superimposed RDFs at the different temperatures and in all of them the peak is centred at approximately 2.2 Å. There are no significant modifications with temperature so for the discussion of RDFs and SDFs, the trajectories corresponding to the nanofluid systems at 300 K were chosen.

Fig. 9. (A) RDF for Ag—O in the range 100–500 K. (B) RDFs between the Ag—O, Ag—CO, Ag—C and Ag—H pairs in the Ag-nanofluid system.

Fig. 10. (A) SDFs from the Ag-nanofluid. (B) Structure around the Ag in the nanofluid system.

Fig. 11. Trajectory in three dimensions and the projection of the trajectory to XY, YZ, and XZ planes.

For the Ag-nanofluid system, the analysis of the RDF of the Ag—O pair shows an intense and well-defined peak centred around 2.2 Å (Fig. 9B) due to two O atoms belonging to two diphenyl oxide molecules. This intense peaks indicates strong orientation binding [65]. Regarding the C atoms, two types of C can be distinguished. The C atoms linked to the O atoms of the diphenyl oxide (CO) and the ring carbons (C), from the diphenyl oxide and the biphenyl. In this regard, for the Ag—CO pair (Fig. 9B), a fairly wide, intense peak is observed at 3.2 Å that integrates to 4 C atoms; that is, two C atoms for each diphenyl oxide. On the other hand, for the Ag—C pair (Fig. 9B), the RDF shows a more intense peak and two less intense shoulders centred at 2.9, 4.2 and 5.2 Å that correspond with 8, 16 and 8 C atoms, respectively. Regarding the analysis of the RDF of the Ag—H (Fig. 9B), two peaks and a shoulder appear centred at 2.4, 3.8 and 5.4 Å, respectively. The first low intensity peak at 2.4 Å corresponds to one H atom and the remaining peaks to 31 atoms, so these peaks correspond to 32 ring H atoms. It is noteworthy that the integration is calculated until 6 Å. At distances beyond 6 Å, wide low-intensity peaks appear so the discussion was based on the first layer of base fluid molecules around the metal.

By analysing the SDF it is possible to determine how the base fluid molecules are arranged around the Ag. Fig. 10A shows the SDF for the Ag-nanofluid system in a radius of 4 Å with the Ag in the centre (purple colour[1]). This range was chosen to enable a

[1] For interpretation of color in Fig. 10, the reader is referred to the web version of this article.

Fig. 12. (A) Angle formed by each oxygen with the metal and the centre of the ring. (B) Dihedral angle formed by each oxygen with the metal, the centre of the ring of biphenyl, and one of their C atoms. (C) Angle formed by each oxygen with regard to the metal and the x, y and z axes. (D) Angle formed between the benzene ring of the biphenyl and the x, y and z axes along its trajectory.

greater clarity of the image of the first layer around the Ag. The red coloured spatial distribution is assigned to O atoms, blue corresponds to the C atoms linked to the O atoms of the diphenyl oxide (CO), and the sky-blue SDFs correspond to the ring C atoms from the benzene rings of diphenyl oxide and biphenyl. The H atoms were not included in the analysis of the SDF to keep the image clear. Fig. 10A shows that the two O atoms (red) from the diphenyl oxide molecules are oriented towards the Ag in the centre. In this sense, it follows that the first layer of base fluid molecules around the metal is composed of two diphenyl oxide molecules, with the oxygen atoms oriented towards the Ag, which is on a benzene ring of the biphenyl (Fig. 10B and multimedia Video 1). It may be considered that this two-molecule layer of diphenyl oxide and a ring of biphenyl wrap around the Ag forming a cluster that provides stability to the nanofluid system (see multimedia Video 1). It would therefore seem reasonable to think that the arrangement of the first layer of base fluid molecules around the metal is responsible for the enhanced thermal properties of the nanofluid. This structural arrangement (Fig. 10B) must generate a directionality of movement that involves effective heat transport, leading to increased thermal conductivity compared with the base fluid [66], as was shown experimentally.

3.10. Theoretical analysis: trajectory and internal movements

To test the hypothesis of the directionality of movement, the trajectory of the Ag in the nanofluid system was plotted. Fig. 11 shows the trajectory in three dimensions and the projection of

the trajectory to XY, YZ, and XZ planes. It is possible to observe that the movement is slightly longer in the Y axis than in the Z and X axes.

Similarly, this trajectory is associated with an internal movement of the particles of this first-layer cluster, which is analysed below. This analysis focuses on the rotation of the O atoms of the two diphenyl oxide molecules with regard to the metal, and on the torsion with regard to the benzene ring of the biphenyl molecule. To study the rotation with regard to the metal, Fig. 12A shows the histogram of the angle formed by each oxygen (O1 and O2 in the inset in Fig. 12A) with the metal and the centre of the ring. It shows that the angles fluctuate around the mean value along the whole trajectory, in a range between 120–150° for O1 and 110–130° for O2, which would describe a slight fluttering movement of the O atoms (see inset Fig. 12A). Regarding the torsion of the O atoms with respect to the benzene ring, Fig. 12B shows the histogram of the dihedral angle formed by each O atom with the metal, the centre of the ring of biphenyl, and one of their C atoms (inset Fig. 12B). As this figure shows, the angles of rotation of the O atom around the metal range between 50 and 150° for O1 and −50 and 150° for O2. A comparison of the range of rotation and torsion, *c.a.* 20° and 100° respectively, indicates that rotation of the O atoms around the metal is more restricted in the direction of the benzene ring. The fact that the O atoms cannot displace the benzene ring in its rotational movement around the metal reveals the stability of this first-layer cluster. Finally, Fig. 12C shows the histogram of the angle formed by each O atom with regard to the metal and the x, y and z axes of the box. It shows that on the x axis (Fig. 12C) bigger jumps are produced in the angle of rotation of both O atoms as a consequence of the more limited movement of the first-layer cluster through the nanofluid system in this spatial direction. Focussing on O1, the O—Ag-(x-axis) angle is seen to alternate between 60 and 100°, while the O2, in a complementary manner, varies between 140 and 120° at the beginning of the trajectory and alternates with 170°. However, the jumps in the angle of rotation with regard to the y and z axes are more attenuated. On the y axis (Fig. 12B), the O—Ag-(y-axis) angles vary between *c.a.* 120 until 60° for the O1, while for the O2 the variation is from *c.a.* 130 to 100°. Regarding the z axis (Fig. 12C), the O—Ag-(z-axis) angle for the O1 during most of the trajectory remains around 30°, while for O2 it is 110° decreasing to 70° in the 500–700 ps interval.

Finally, an analysis was performed of the angle formed between the benzene ring of the biphenyl and the x, y and z axes along its trajectory (Fig. 12D). The aperture of the angles with the y and z axes increases constantly along the trajectory, reaching nearly 70° in both cases. However, besides not showing a constant aperture along the trajectory, the angle with regard to the x axis only changes *c.a.* 20°. This result suggests that during the trajectory, the benzene ring should swing around the metal and its range of movement must be limited by the presence of two diphenyl oxide molecules. Consequently, this result is consistent with the discussion above and highlights the stability of the first-layer cluster.

Two multimedia files have been included in the Supplementary Material to help clarify all the internal movements of the first-layer cluster and its movement with regard to the coordinates system of the box.

The results in Figs. 11 and 12 and the structural results of the SDFs and RDFs make it possible to establish that the first layer encourages the directionality of the movement in the heart of the nanofluid. This movement, preferably in one direction, can favour effective heat transport and an increase in the thermal conductivity of the nanofluid with regard to the base fluid. To our knowledge, this is the first time that an analysis of this kind has been performed on this type of nanofluid systems.

4. Conclusions

In this study, nanofluids based on a heat transfer fluid composed of a eutectic mixture of diphenyl oxide and biphenyl and Ag nanoparticles were prepared. These systems were analysed from both theoretical and experimental perspectives.

The characterization revealed that no chemical changes were produced in the base fluid when nanoparticles were added. An increase in density and viscosity was also observed in all the nanofluids prepared. Regarding their thermal properties, the nanofluids showed an increase in both isobaric specific heat and thermal conductivity. In turn, the heat transfer coefficient was improved by up to 6% with regard to the base fluid according to a *FoM* based on the Dittus-Boelter correlation. Consequently, the nanofluids based on Ag nanoparticles enhance heat transfer efficiency, which could lead to the improved overall efficiency of CSP plants, in which this kind of fluids is often used as a HTF.

The molecular dynamics results follow the experimental tendency. Thus, the thermal conductivity and the isobaric specific heat follow the same tendency and coincide with the experimental results. The structural analysis showed the existence of a first-layer structure composed of two diphenyl oxide molecules and one biphenyl molecule around the Ag. This structural arrangement leads to a directionality of the movement. This movement can favour effective heat transport and an increase in thermal conductivity with regard to the base fluid. This kind of analysis has not been performed before for this kind of nanofluid systems.

The approach based on experimental and theoretical results, and the explanation of the macroscopic properties from the analysis of the nano-level interactions included in this manuscript is clearly new and original.

Finally, the thermal properties, such as thermal conductivity, isobaric specific heat, and the heat transfer process, of the nanofluids prepared in this study were improved, and consequently they could be tested in a CSP system. Their use may lead to the improved efficiency of these plants, and therefore the cost of producing electricity can be reduced.

Acknowledgements

We thank the Ministerio de Economia y Competitividad (MINECO) of the Spanish Government for funding under Grant No. ENE2014-58085-R.

We thank Torresol Energy Investments, S.A. for their support.

Calculations were made through CICA - Centro Informático Científico de Andalucía (Spain).

Antonio Sánchez-Coronilla thanks VPPI-US for the financial support.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.003.

References

[1] Khan J, Arsalan MH. Solar power technologies for sustainable electricity generation – a review. Renew Sust Energy Rev 2016;55:414–25.
[2] Devabhaktuni V, Alam M, Depuru SSSR, Green RC, Nims D, Near C. Solar energy: trends and enabling technologies. Renew Sust Energy Rev 2013;19:555–64.
[3] El Mghouchi Y, El Bouardi A, Choulli Z, Ajzoul T. Models for obtaining the daily direct, diffuse and global solar radiations. Renew Sust Energy Rev 2016;56:87–99.
[4] Desideri U, Zepparelli F, Morettini V, Garroni E. Comparative analysis of concentrating solar power and photovoltaic technologies: technical and environmental evaluations. Appl Energy 2013;102:765–84.

[5] Bijarniya JP, Sudhakar K, Baredar P. Concentrated solar power technology in India: a review. Renew Sust Energy Rev 2016;63:593–603.
[6] Fernandez-Garcia A, Zarza E, Valenzuela L, Perez M. Parabolic-trough solar collectors and their applications. Renew Sust Energy Rev 2010;14:1695–721.
[7] Mwesigye A, Huan ZJ, Meyer JP. Thermodynamic optimisation of the performance of a parabolic trough receiver using synthetic oil-Al_2O_3 nanofluid. Appl Energy 2015;156:398–412.
[8] Navas J, Sánchez-Coronilla A, Martín EI, Teruel M, Gallardo JJ, Aguilar T, et al. On the enhancement of heat transfer fluid for concentrating solar power using Cu and Ni nanofluids: an experimental and molecular dynamics study. Nano Energy 2016;27:213–24.
[9] Suganthi KS, Vinodhan VL, Rajan KS. Heat transfer performance and transport properties of ZnO-ethylene glycol and ZnO-ethylene glycol-water nanofluid coolants. Appl Energy 2014;135:548–59.
[10] Yoo DH, Hong KS, Yang HS. Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids. Thermochim Acta 2007;455:66–9.
[11] Lee S, Choi SUS, Li S, Eastman JA. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles. J Heat Trans-T Asme 1999;121:280–9.
[12] Chen MJ, He YR, Zhu JQ, Wen DS. Investigating the collector efficiency of silver nanofluids based direct absorption solar collectors. Appl Energy 2016;181:65–74.
[13] Colangelo G, Favale E, de Risi A, Laforgia D. Results of experimental investigations on the heat conductivity of nanofluids based on diathermic oil for high temperature applications. Appl Energy 2012;97:828–33.
[14] Colangelo G, Favale E, Miglietta P, de Risi A, Milanese M, Laforgia D. Experimental test of an innovative high concentration nanofluid solar collector. Appl Energy 2015;154:874–81.
[15] Singh D, Timofeeva EV, Moravek MR, Cingarapu S, Yu WH, Fischer T, et al. Use of metallic nanoparticles to improve the thermophysical properties of organic heat transfer fluids used in concentrated solar power. Sol Energy 2014;105:468–78.
[16] Choi SUS. Nanofluids: from vision to reality through research. J Heat Trans-T Asme 2009;131:033106.
[17] Yu WH, France DM, Routbort JL, Choi SUS. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements. Heat Transfer Eng 2008;29:432–60.
[18] Colangelo G, Favale E, de Risi A, Laforgia D. A new solution for reduced sedimentation flat panel solar thermal collector using nanofluids. Appl Energy 2013;111:80–93.
[19] Sreeremya TS, Krishnan A, Mohamed AP, Hareesh US, Ghosh S. Synthesis and characterization of cerium oxide based nanofluids: an efficient coolant in heat transport applications. Chem Eng J 2014;255:282–9.
[20] Wen DS, Lin GP, Vafaei S, Zhang K. Review of nanofluids for heat transfer applications. Particuology 2009;7:141–50.
[21] CEA. Nanofluids for heat transfer applications. France: Marketing Study Unit, CEA; 2007.
[22] Verma SK, Tiwari AK. Progress of nanofluid application in solar collectors: a review. Energy Convers Manage 2015;100:324–46.
[23] Mohammed HA, Al-Aswadi AA, Shuaib NH, Saidur R. Convective heat transfer and fluid flow study over a step using nanofluids: a review. Renew Sust Energy Rev 2011;15:2921–39.
[24] Murshed SMS, de Castro CAN. Conduction and convection heat transfer characteristics of ethylene glycol based nanofluids – a review. Appl Energy 2016;184:681–95.
[25] Timofeeva EV, Smith DS, Yu WH, France DM, Singh D, Routbort JL. Particle size and interfacial effects on thermo-physical and heat transfer characteristics of water-based alpha-SiC nanofluids. Nanotechnology 2010;21:215703.
[26] Patel HE, Das SK, Sundararajan T, Sreekumaran Nair A, George B, Pradeep T. Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. Appl Phys Lett 2003;83:2931–3.
[27] Huxtable ST, Cahill DG, Shenogin S, Xue LP, Ozisik R, Barone P, et al. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions. Nat Mater 2003;2:731–4.
[28] Eastman JA, Choi SUS, Li S, Yu W, Thompson LJ. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. Appl Phys Lett 2001;78:718–20.
[29] Li YJ, Zhou JE, Tung S, Schneider E, Xi SQ. A review on development of nanofluid preparation and characterization. Powder Technol 2009;196:89–101.
[30] Dittus FW, Boelter LMK. Pioneers in heat transfer – heat transfer in automobile radiators of the turbular type. University California Publications Eng.; 1930; 2:443–61.
[31] Yu W, France DM, Timofeeva EV, Singh D, Routbort JL. Thermophysical property-related comparison criteria for nanofluid heat transfer enhancement in turbulent flow. Appl Phys Lett 2010;96:213109.
[32] Rai N, Siepmann JI. Transferable potentials for phase equilibria. 9. Explicit hydrogen description of benzene and five-membered and six-membered heterocyclic aromatic compounds. J Phys Chem B 2007;111:10790–9.
[33] Rai N, Siepmann JI. Transferable potentials for phase equilibria. 10. Explicit-hydrogen description of substituted benzenes and polycyclic aromatic compounds. J Phys Chem B 2013;117:273–88.
[34] Erkoc S. Interaction of nitric oxide with elements. J Mol Struct-Theochem 2001;574:127–32.
[35] Duarte F, Bauer P, Barrozo A, Amrein BA, Purg M, Aqvist J, et al. Force field independent metal parameters using a nonbonded dummy model. J Phys Chem B 2014;118:4351–62.
[36] Liao QH, Kamerlin SCL, Strodel B. Development and application of a nonbonded Cu^{2+} model that includes the Jahn-Teller effect. J Phys Chem Lett 2015;6:2657–62.
[37] Smith W, Forester TR. DL_POLY_2.0: a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. J Mol Graphics 1996;14:136–41.
[38] Martinez JM, Martinez L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. J Comput Chem 2003;24:819–25.
[39] Allen MP, Tildesley DJ. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon; 1989.
[40] www.chemcraftprog.com.
[41] Song YY, Bhadeshia HKDH, Suh DW. Stability of stainless-steel nanoparticle and water mixtures. Powder Technol 2015;272:34–44.
[42] Chang H, Tsai MH. Synthesis and characterization of Zno nanoparticles having prism shape by a novel gas condensation process. Rev Adv Mater Sci 2008;18:736–45.
[43] Hwang Y, Lee JK, Lee CH, Jung YM, Cheong SI, Lee CG, et al. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids. Thermochim Acta 2007;455:70–4.
[44] Chandrasekar M, Suresh S, Senthilkumar T. Mechanisms proposed through experimental investigations on thermophysical properties and forced convective heat transfer characteristics of various nanofluids – a review. Renew Sust Energy Rev 2012;16:3917–38.
[45] Namburu PK, Kulkarni DP, Dandekar A, Das DK. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. Micro Nano Lett 2007;2:67–71.
[46] Hadadian M, Samiee S, Ahmadzadeh H, Goharshadi EK. Nanofluids for heat transfer enhancement – a review. Phys Chem Res 2013;1:1–33.
[47] Einstein A. Investigation on the theory of Brownian movement. New York: Dover; 1956.
[48] Cabaleiro D, Gracia-Fernandez C, Legido JL, Lugo L. Specific heat of metal oxide nanofluids at high concentrations for heat transfer. Int J Heat Mass Transfer 2015;88:872–9.
[49] Mousavi NSS, Kumar S. Effective heat capacity of ferrofluids – analytical approach. Int J Therm Sci 2014;84:267–74.
[50] Elias MM, Mahbubul IM, Saidur R, Sohel MR, Shahrul IM, Khaleduzzaman SS, et al. Experimental investigation on the thermo-physical properties of Al_2O_3 nanoparticles suspended in car radiator coolant. Int Commun Heat Mass 2014;54:48–53.
[51] Starace AK, Gomez JC, Wang J, Pradhan S, Glatzmaier GC. Nanofluid heat capacities. J Appl Phys 2011;110:124323.
[52] Nieh HM, Teng TP, Yu CC. Enhanced heat dissipation of a radiator using oxide nano-coolant. Int J Therm Sci 2014;77:252–61.
[53] Barbes B, Paramo R, Blanco E, Casanova C. Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of CuO nanofluids. J Therm Anal Calorim 2014;115:1883–91.
[54] Pantzali MN, Kanaris AG, Antoniadis KD, Mouza AA, Paras SV. Effect of nanofluids on the performance of a miniature plate heat exchanger with modulated surface. Int J Heat Fluid Flow 2009;30:691–9.
[55] de Castro CAN, Murshed SMS, Lourenco MJV, Santos FJV, Lopes MLM, Franca JMP. Enhanced thermal conductivity and specific heat capacity of carbon nanotubes ionanofluids. Int J Therm Sci 2012;62:34–9.
[56] Shin D, Banerjee D. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications. Int J Heat Mass Transfer 2011;54:1064–70.
[57] O'Hanley H, Buongiorno J, McKrell T, Hu LW. Measurement and model validation of nanofluid specific heat capacity with differential scanning calorimetry. Adv Mech Eng; 2012. Artn 181079.
[58] Shin D, Banerjee D. Enhanced specific heat capacity of nanomaterials synthesized by dispersing silica nanoparticles in eutectic mixtures. J Heat Trans-T Asme 2013;135:032801.
[59] Shin D, Banerjee D. Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic. Int J Heat Mass Transfer 2014;74:210–4.
[60] Sundar LS, Farooky MH, Sarada SN, Singh MK. Experimental thermal conductivity of ethylene glycol and water mixture based low volume concentration of Al_2O_3 and CuO nanofluids. Int Commun Heat Mass 2013;41:41–6.
[61] Lide DR. CRC handbook of chemistry and physics. 90th ed. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press; 2009.
[62] Hong KS, Hong TK, Yang HS. Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles. Appl Phys Lett 2006;88.
[63] Campana C, Miller RE. Physical properties of liquid hexane and derived polar by-products of hexane autoxidation: molecular dynamics calculations using the TraPPE-UA force field. Mol Simulat 2013;39:882–94.
[64] Trinh TT, Vlugt TJH, Kjelstrup S. Thermal conductivity of carbon dioxide from non-equilibrium molecular dynamics: a systematic study of several common force fields. J Chem Phys 2014;141:134504.
[65] Annapureddy HVR, Nune SK, Motkuri RK, McGrail BP, Dang LEX. A combined experimental and computational study on the stability of nanofluids containing metal organic frameworks. J Phys Chem B 2015;119:8992–9.
[66] Philip J, Shima PD, Raj B. Enhancement of thermal conductivity in magnetite based nanofluid due to chainlike structures. Appl Phys Lett 2007;91.

Anexo 3

Preparation of Au nanoparticles in a non-polar medium: obtaining high-efficiency nanofluid for Concentrating Solar Power. An experimental and theoretical perspective

Journal of Materials Chemistry A

PAPER

Check for updates

Cite this: J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 12483

Preparation of Au nanoparticles in a non-polar medium: obtaining high-efficiency nanofluids for concentrating solar power. An experimental and theoretical perspective†

Roberto Gómez-Villarejo,[a] Javier Navas,*[a] Elisa I. Martín,[b] Antonio Sánchez-Coronilla,*[c] Teresa Aguilar,[a] Juan Jesús Gallardo,[a] Desiré De los Santos,[a] Rodrigo Alcántara,[a] Concha Fernández-Lorenzo[a] and Joaquín Martín-Calleja[a]

Received 31st January 2017
Accepted 12th May 2017

DOI: 10.1039/c7ta00986k

rsc.li/materials-a

This paper presents the preparation of Au nanoparticles in a non-polar medium, which is a fluid composed of the eutectic mixture of biphenyl and diphenyl oxide commonly used in Concentrating Solar Power (CSP) plants. The nanofluids prepared showed enhanced thermal properties, presenting thermal conductivity values 70% higher than those of base fluids, and isobaric specific heat values up to 10% higher. In turn, an increase of up to 36% was observed in their heat transfer coefficient, which is their efficiency as a heat transfer fluid (HTF). Also, the stability of the nanofluids was analysed using UV-vis spectroscopy, and particle size and ζ potential. The nanofluids with lower concentrations agglomerate slowly, which is considered stable for this application. Thus, these nanofluids are a promising, interesting alternative to the HTF often used in CSP plants. Also, molecular dynamics calculations were performed to better understand how the Au-nanofluid behaves in the presence of a surfactant within a temperature range between 50 and 600 K. The isobaric specific heat and thermal conductivity values followed the same experimental tendency. The analysis of the radial distribution functions (RDFs) and spatial distribution functions (SDFs) showed that, as the temperature rose, an exchange took place between the surfactant and diphenyl oxide molecules in the first layer of molecules around the metal. This movement incorporated a directionality that may play a part in the enhanced thermal properties. The surfactant participates as an active component within the Au-nanofluid, contributing to efficient heat transfer processes.

1. Introduction

One of the main goals of modern society is to find solutions for the growing demand for energy while minimizing the impact that energy sources have on the environment.[1] To this effect, one of the options generating most interest is Concentrating Solar Power (CSP).[2,3] One line of research aimed at improving the efficiency of this kind of plants involves improving the thermal properties of the HTF used in CSP plants, which will lead to improvements in the heat transfer processes taking place. In this sense, the use of nanofluids seems to be an interesting alternative for improving the thermal properties of base fluids.[4–6] Many studies of nanofluids have reported improvements in properties such as isobaric specific heat[5,7–11] or thermal conductivity.[5,8,12–14] However, there are few studies about nanofluids using the typical HTFs used in CSP applications as a base fluid.

Therefore, this study involved the preparation of nanofluids based on the HTF used in CSP plants, which is the eutectic

[a]Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, E-11510 Puerto Real (Cádiz), Spain. E-mail: javier.navas@uca.es

[b]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, E-41012 Sevilla, Spain

[c]Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, E-41012 Sevilla, Spain. E-mail: antsancor@us.es

† Electronic supplementary information (ESI) available: General XPS spectrum of the Au nanoparticles synthesized (Fig. S1). Na 1s and O 1s signals obtained from the XPS measurements performed for the Au nanoparticles synthesized (Fig. S2). UV-vis spectra obtained for the nanofluids at zero time and absorbance values at $\lambda = 520$ nm for the nanofluids prepared according to the nanoparticle weight percentage (Fig. S3). UV-vis spectra obtained for the nanofluid with a nominal concentration of 0.005 wt% subjected to heating/cooling cycles (Fig. S4). Density values of the nanofluids prepared *versus* the nanoparticle weight percentage (Fig. S5). Parameters of the Hamilton–Crosser conduction model with a Brownian motion driven convection model. β and $f(T,\phi)$ values for the plots in Fig. 8C in the main article (Table S1). $f(T,\phi)$ values obtained for the simulated values of thermal conductivity (Fig. S6). Mo_{nf}/Mo_{bf} ratio values for the nanofluids prepared (Fig. S7). Mean square displacement of the Au-nanofluid and the base fluid at several temperatures, and the diffusion coefficient estimated from the mean square displacement (Fig. S8). See DOI: 10.1039/c7ta00986k

mixture of biphenyl ($C_{12}H_{10}$) and diphenyl oxide ($C_{12}H_{10}O$). Gold nanoparticles were used to prepare the nanofluids because metal nanoparticles are known to increase the thermal conductivity of base fluids.[5,11,13–15] Au nanoparticles were synthesized within the fluid itself using a phase transfer surfactant to provide the nanofluid with greater stability. The synthesized nanoparticles were characterised to check the method followed, and an analysis was performed to determine the physical and chemical stability of the nanofluids. Properties related to the performance of the nanofluids such as density, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity were also analysed, a huge increase in thermal conductivity of about 70% and the heat transfer coefficient up to 36% being observed. In addition, to gain an insight into the molecular behaviour of this kind of nanofluid systems with the inclusion of the surfactant, molecular dynamics simulations were performed. Thermophysical properties were estimated and compared with the experimental values, a good qualitative correlation being observed. The structural properties of the Au-nanofluid system were obtained by analysing their radial distribution function (RDF) and spatial distribution function (SDF). The exchange of the surfactant and diphenyl oxide molecules in the first layer of molecules around the metal plays an important role in enhancing the thermal properties of the system.

2. Methods

2.1. Preparation of Au nanoparticles and nanofluids

Au-nanofluids were prepared by a one-step method based on the synthesis of Au nanoparticles in the base fluid used, following the following chemical reactions in solution:[16]

$$AuCl_4^- \text{ (aq)} + N(C_8H_{17})_4^+ \text{ (bf)} \rightarrow N(C_8H_{17})_4^+AuCl_4^- \text{ (bf)}$$

$$mAuCl_4^- \text{ (bf)} + 3me^- \text{ (bf)} \rightarrow mCl_4^- \text{ (bf)} + Au_m \text{ (bf)}$$

An initial nanofluid with a nanoparticle mass concentration of 0.01 wt% was prepared through a one-step method which involves dissolving a certain amount of tetraoctylammonium bromide ($(C_8H_{17})_4NBr$, TOAB, purity > 98%, supplied by Sigma-Aldrich) in 100 mL of a commercial heat transfer fluid (HTF) used as a base fluid, an eutectic mixture of biphenyl ($C_{12}H_{20}$, 26.5%) and diphenyl oxide ($C_{12}H_{10}$, 73.5%) supplied by Dowtherm©. The commercial name of this fluid is Dowtherm A.

This solution was treated with 5 mL of aqueous chloroauric acid ($HAuCl_4$, assay 99.9%, Sigma-Aldrich) solution (10 mM) and left under magnetic stirring for 30 minutes. Double the amount by weight of TOAB compared with $HAuCl_4$ was added to achieve the maximum phase transfer of $AuCl_4^-$ from the aqueous phase to the HTF. Then, the aqueous phase was collected and discarded. Next, 10 mL of aqueous sodium borohydride ($NaBH_4$, purity > 98%, Fluka Sigma-Aldrich) solution (50 mM) was added slowly to the organic phase for the reduction of $AuCl_4^-$ for obtaining metallic Au nanoparticles inside the organic phase, which is the base fluid of the nanofluid. The mixture was magnetically stirred again for one hour and later, the organic phase containing nanofluids was extracted. A change of colour was observed in the nanofluid from dark green to brown. Nanofluids with a different concentration of gold nanoparticles were obtained by changing the concentration of $HAuCl_4$ in the solution. The nominal weight percentages of Au with regard to the base fluid for the nanofluids prepared were 0.0025 wt%, 0.005 wt%, and 0.01 wt%. These percentages will be used in this paper for naming the nanofluids.

In order to characterize the nanoparticles synthesized, the nanofluids were centrifuged, and the supernatant liquid was discarded, resulting in a black dust which was cleaned with acetone in successive extractions.

2.2. Characterization of nanoparticles and nanofluids

In order to corroborate the synthesis of gold nanoparticles in the base fluid, several techniques were required. The chemical state bonding and the oxidation states of the solid extracted from the nanofluids were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Also, Transmission Electron Microscopy (TEM) was used to observe the size and shape of the nanoparticles. In turn, X-ray diffraction (XRD) was used to determine the crystalline phases in the solid extracted from the nanofluids. The details of the characterization of solid gold nanoparticles are shown in the ESI.†

Stability is one of the key concepts in nanofluids because their thermal properties depend heavily on whether they are stable or unstable. Several techniques were used for monitoring the temporal stability of the nanofluids prepared. UV-vis spectroscopy (UV-vis) can provide a measurable characterization of stability by evaluating the absorbance of a suspension.[17] To this end, UV-vis spectra were recorded in the wavelength range of 400–880 nm for analysing the sedimentation process. Also, ζ potential measurements were performed. Particle size and size distribution were also measured, using the principle of Dynamic Light Scattering (DLS) as a simple method for analysing suspension stability and particle size measurements in solution.[18,19] The details of the stability characterization are shown in the ESI.†

Density, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity were determined to characterize the performance of nanofluids, taking into consideration their application as a new class of heat transfer fluids in solar collectors in CSP. Density was estimated using a pycnometer controlling the temperature. Dynamic viscosity was measured using a SV-10 viscometer supplied by Malvern Instruments Ltd. Density and viscosity measurements were performed five times to calculate the average values. The isobaric specific heat measurements were performed using a Temperature Modulated Differential Scanning Calorimeter (TMDSC), supplied by TA Instruments©, model Q-20. To perform the measurements, a program was created which can be summarized as follows: the temperature was equilibrated at 341 K to remove contaminants and kept isothermal for 10 min; then the samples were equilibrated at 301 K and then ramped to 391 K at 1 K min^{-1}. A modulation was programmed around the studied temperatures with an amplitude of ± 1 K in a period of 120 seconds. Finally, cooling was

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

performed at 1 K min^{-1}. The isobaric specific heat of the base fluid was measured to test the method used with regard to the values reported by the supplier. Finally, the thermal conductivity of the nanofluids was measured at several temperatures using the laser flash technique (LFA 1600 equipment, supplied by Linseis Thermal Analysis©). This technique really measures thermal diffusivity, which is the thermophysical property that defines the speed of heat propagation by conduction during changes in temperature. According to Standard ASTM E 1461-01 the relationship between both properties is given by the equation:

$$k(T) = D(T)C_P(T)\rho(T) \quad (1)$$

where k is the thermal conductivity, D the thermal diffusivity, C_P is the isobaric specific heat and ρ is the density. All thermal measurements were performed in triplicate.

2.3. Computational methods

Force field. The Transferable Potentials for Phase Equilibria-Explicit-Hydrogen (TraPPE-EH) force field[20,21] was used to describe the intra and intermolecular interactions of the HTF fluid (diphenyl oxide/biphenyl blend). The TraPPE-EH force field treats aromatic rings and the directly connected atoms as rigid entities. The phenyl rings were treated as rigid but were allowed to rotate with regard to each other around the C1–C1′ bond of the biphenyls.

The intra and intermolecular interactions of the TOAB surfactant were described by using the Transferable Potentials for Phase Equilibria-United-Atom (TraPPE-UA) force field.[22–24] For the alkyl groups, a fully flexible model based on single interaction sites (pseudo-atoms) was used to represent a carbon atom together with all of its bonded hydrogen atoms (CH_3 and CH_2). Meanwhile, the polar nitrogen atom and the carbon atoms bonded to it were treated as explicit interaction sites in a rigid unit. Also, the simulation of the metal nanoparticles was performed using a rigid unit cell of 14 gold atoms with the point group $Fm\bar{3}m$. The parameters used in our simulations to describe the non-bonded force field of the metal nanoparticle were adopted from (ref. 25).

The Transferable Potentials for Phase Equilibria (TraPPE-EH and TraPPE-UA) and the non-bonded force field of the metal nanoparticle use Lennard–Jones (LJ) and Coulomb potentials to represent the non-bonded interactions

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

where r_{ij}, ε_{ij}, σ_{ij}, q_i, q_j, and ε_0 are the distance between interaction sites i and j, the LJ well depth, the LJ diameter, the partial charges on interaction sites i and j, and the permittivity of vacuum, respectively. The Lorentz–Berthelot combining rules were used to determine LJ parameters for unlike interactions.

Simulation details. Molecular dynamics simulations were performed with the DLPOLY code[26] in the canonical ensemble (NVT) using a Nose–Hoover thermostat and periodic boundary conditions. The initial configurations were built with the PACKMOL code[27] providing cubic boxes in which the length of the box sides is chosen to keep the density of the experimental HTF at 298 K (1059 kg m^{-3}). A time step of 0.5 fs was employed and simulation runs lasted for 1 ns. For the trajectory analysis, structures were saved every 100 time steps. A cut-off distance of 9 Å was applied in all the cases and the Ewald sum methodology[28] was applied to account for the electrostatic interactions.

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of gold nanoparticles

In order to test the formation of gold nanoparticles, a solid was extracted from the nanofluids prepared. This solid was characterized by means of XPS, XRD and TEM, as described above. XPS was used to analyse the oxidation state of Au to determine whether Au^0 nanoparticles were synthesized. Fig. 1A shows the Au 4f spectrum obtained. The binding energy (BE) of the Au $4f_{7/2}$ and Au $4f_{5/2}$ was around 83.8 and 87.5 eV, respectively. These values are typical for pure metallic Au^0 nanoparticles,[29–31] which show a slightly shifted Au $4f_{7/2}$ signal with regard to the typical value of 84.0 eV. According to the literature, the Au $4f_{7/2}$ signal is shifted for other oxidation states, 1.3 and 2.0 eV towards higher binding energies for Au^+ and Au^{3+} species. Thus, the presence of this oxidized species was negligible. Also, the separation observed for the spin–orbit components was about 3.7 eV, which is also typical for metallic Au^0. Thus, the XPS results confirmed the presence of metallic Au nanoparticles and consequently the presence of zero-valent gold formed in the nanofluid. Also, we can see that the peaks are wide, probably due to the residual presence of TOAB, the phase transfer agent used. The presence of a residual amount of TOAB is confirmed by the signal of N 1s obtained from XPS, as is observed in the general X-ray photoelectron spectrum shown in Fig. S1 in the ESI.†

Fig. S1 in the ESI† shows the general X-ray photoelectron spectra and the basic assignment of the peaks found. The XPS analysis also shows the presence of Na and O. The Na 1s signal shows two contributions at BEs of about 1070.4 and 1069.0 eV. The O 1s signal shows contributions at BEs of about 531.7 and 528.1 eV. These values can be assigned to different sodium (hydr)oxides species, such as sodium oxide, sodium hydroxide[32,33] or sodium peroxide.[34] The source of the Na is $NaBH_4$, the reducing agent used in the synthesis. Fig. S2 in the ESI† shows the Na 1s and O 1s spectra obtained.

To obtain information about the crystal structure of the Au nanoparticles synthesized, X-ray diffraction analysis was performed. The XRD pattern obtained is shown in Fig. 1B, and it shows three peaks at $2\theta = 38.26$, 44.45 and 64.67°, which are characteristic peaks of metallic gold. These peaks can be assigned to the (111), (200) and (220) crystal planes of gold for cubic structures with a $Fm\bar{3}m$ space group.[35,36] Finally, the TEM images of the gold nanoparticles synthesized reveal a spherical shape for the nanoparticles, as is reported in the literature.[37] An image considered to be representative is shown in Fig. 2A. A wide statistical study shows a non-uniform size distribution in the samples, the size-distribution of the gold nanoparticles being found to range between 5 and 25 nm, as is shown in

Fig. 1 (A) Au 4f signal obtained from the X-ray photoelectron spectrum. (B) XRD pattern of the nanoparticles synthesized in the base fluid.

Fig. 2 (A) TEM image of the Au nanoparticles. (B) Particle size distribution obtained from the TEM images.

Fig. 2B. Some nanoparticles show size outside this range, but their amount is clearly lower.

3.2. Nanofluid stability

Nanofluids are considered to be stable when the concentration or particle size remains constant.[38] After preparation, nanofluids logically behave dynamically: nanoparticles tend to agglomerate due to attraction between them, resulting in clusters with a high weight that tend to precipitate and sediment. Particle agglomeration was found to be detrimental to the stability of the nanofluids and therefore to their thermal properties.[39,40]

UV-vis spectroscopy is one of the techniques used to analyse the stability of the nanofluids and the sedimentation process that can occur. Fig. S3A in the ESI† shows the UV-vis spectra of the nanofluids prepared at zero time, just after they were prepared. The high absorbance of up to 550–600 nm for the nanofluids with respect to the base fluid is due to the scattering process generated by the nanoparticles in the colloidal suspension, which is higher at lower wavelengths, as reported previously.[41,42]

To evaluate the stability of the nanofluids prepared, UV-vis spectra were recorded. Changes in the absorbance were studied at $\lambda = 520$ nm *versus* time, because this value is reasonable in function of the particle size and dielectric environment in the nanofluids prepared. At least four spectra were recorded every day for each nanofluid and the changes in absorbance were analysed for a week. Fig. 3 shows the absorbance values for the nanofluids prepared. At 520 nm, both photonic absorption and light scattering processes take place due to the presence of nanoparticles in suspension, so a decrease in the absorbance recorded means a decrease in the number of nanoparticles in suspension; that is, sedimentation of the nanoparticles in suspension takes place. This sedimentation process is faster for the two nanofluids with higher nanoparticle concentrations. After three days, these nanofluids are considered to remain stable.

The stability of the nanofluids prepared was analysed by measuring the particle sizes using the DLS technique. The

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

Fig. 3 Absorbance values at $\lambda = 520$ nm *versus* time for the nanofluids prepared.

measurements were recorded for a week, with several measurements performed each day. Each measurement was performed in triplicate. Fig. 4 shows the results obtained. Thus, the nanofluid with a nominal 0.0025 wt% of Au nanoparticles showed less dispersion in each particle size measurement, but we can see a slight tendency to agglomerate very slowly. This result is coherent with the results from UV-vis spectroscopy, which give us the idea that the nanofluid system is still changing after seven days. In turn, the nanofluid with an Au nanoparticle concentration of 0.01 wt% showed an increase in the particle size, and then a decrease. Possibly due to the high concentration of nanoparticles, agglomerations formed tend to agglomerate with each other and then sediment, or the big agglomerates break up to form smaller ones. As a result, more small agglomerates (450 nm on day 7, approximately) are in suspension, which increase the light scattering process, which, as mentioned above, increases at smaller wavelengths. This result explains the increase in the absorbance produced in the 0.01 wt% nanofluid after day 3. Finally, the 0.005 wt% nanofluid showed a greater dispersion in the measurements compared with the other two nanofluids, the particles being bigger too. The greater dispersion in the measurements may be a result of regions coexisting where larger agglomerates are formed that remain stable and regions in which the sedimentation of large agglomerates is produced, with only smaller sized agglomerates remaining. It is significant how agglomerates were detected between 900 nm and 1100 nm on day 7. Thus, it is possible to conclude that the nanofluid with 0.0025 wt% has a concentration that is low enough for the agglomerates to form slowly; the concentration of the 0.005 wt% nanofluid means that it is on the limit of what the system can support and for this reason some agglomerates precipitate but other larger ones do not, possibly because there is not a higher concentration of nanoparticles. Meanwhile, the nanofluid with the highest concentration clearly causes the high sedimentation rate due to this high concentration.

Also, ζ potential measurements are used for obtaining information about the stability of colloidal suspensions. Higher values of $|\zeta|$ lead to a high repulsion potential and therefore to a high stability of the colloidal system analysed. However, if the particles have low ζ potential values, there is no force to prevent the particles from agglomerating. According to the literature, the stability threshold of a colloidal-nanoparticle solution in terms of the ζ potential is ± 30 mV.[43] Other authors state that nanofluids with a high ζ potential – positive or negative in the range of 40–60 mV – are considered electrically stable, and colloids with low ζ tend to coagulate or agglomerate.[18,44,45] Therefore, the greater the ζ potential, the greater the stability will be. Thus, the ζ potential of the nanofluids was measured for a week, several measurements were taken each day, and each measurement was performed in triplicate. Fig. 5 shows the results obtained. It is possible to observe that the $|\zeta|$ values are always higher for the nanofluid with the lowest nanoparticle

Fig. 4 Particle size obtained using the DLS technique *versus* time for the nanofluids prepared.

Fig. 5 ζ potential values obtained *versus* time for the nanofluids prepared.

concentration; therefore, it tends to agglomerate more slowly than the other two nanofluids, which is coherent with UV-vis and the particle size measurements shown above. In turn, the |ζ| values were lower for the nanofluid with the highest nanoparticle concentration for the measurement time. In this case, the |ζ| values increased during the last few days, which is coherent with the sedimentation produced and the fact that more stable agglomerates remain in suspension, as was discussed in the section on particle size measurements. Thus, Fig. 5 confirms that the nanofluid under consideration becomes much more stabilized with time. In fact the ζ potential for all the different concentrations approach the stabilized range of 30–40 mV.[43]

On the other hand, these nanofluids were prepared for use in CSP, which is a high temperature application. For this reason, a test of the stability with temperature was performed. The nanofluid with a nominal concentration of 0.005 wt% was heated for 5 hours controlling the evaporation of the fluid at 573 K without stirring. The UV-vis spectra of this nanofluid were registered before and after the heating process. At a high temperature, several undesired processes can occur, such as the degradation of the surfactant which could lead to a loss of stability, increasing the sedimentation process. This would be observed as a decrease in the extinction coefficient of the nanofluid. Fig. 6A shows the spectra obtained before and after the heating process. We can observe how there is no decrease in the extinction coefficient, but a slight increase occurs, which could be due to an increase in light scattering. This would be positive for the stability of the nanofluids. On the other hand, other tests were performed in order to analyse the stability of the nanofluids. Four thermal cycles (heating and cooling) to simulate daily solar irradiation were performed using the nanofluid with a nominal concentration of 0.005 wt%. The nanofluid was heated for 5 hours controlling the evaporation of the fluid, and it was allowed to cool to room temperature. The UV-vis spectra and particle size measurements were registered before and after the heating process. Also, the TEM images were registered at the end of the experiment for testing the stability observed in the nanofluid. Fig. S4 in the ESI† shows the UV-vis spectra registered in this test. No change in the spectra is observed after the thermal cycles, thus no chemical change occurs in the nanofluid. In turn, Fig. 6B shows the values of the extinction coefficient obtained from these spectra at $\lambda = 520$ nm. As in the previous test (see Fig. 6A), an increase of the

Fig. 6 (A) UV-vis spectra registered before and after the heating process at 573 K for the nanofluid with a nominal concentration of 0.005 wt%. (B) Extinction coefficient at $\lambda = 520$ nm; and (C) particle size, before and after thermal cycles. (D) TEM images obtained after thermal cycles.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

extinction coefficient after the heating process is observed in each cycle, and for all the cycles. This fact could be due to an increase in light scattering, that is, the heating of the nanofluids helps to disperse the nanoparticles inside the base fluid. This is also coherent with the results from particle size measurements, which are shown in Fig. 6C. It is possible to observe a tendency for the particle size to decrease after the heating process. This would be positive for the stability of the nanofluids. Finally, Fig. 6D shows the TEM images obtained after the four thermal cycles. We can observe a cluster of hundreds of nanometers, which is composed of tens of nanometers of nanoparticles, and no changes are observed in the nanoparticles with respect to the TEM image obtained when the nanofluid was prepared (see Fig. 2). So, the TEM images support the conclusion of the stability of the nanofluids after the heating process obtained from UV-vis spectroscopy and particle size measurements.

3.3. Nanofluid performance

Several properties were characterized to evaluate the performance of the nanofluids prepared, such as density, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity.

The density of the nanofluids affects the efficiency of the heat transfer fluids, studies having shown an increase in efficiency when the density increases.[12] Consequently, the density of the nanofluids was measured, and the results are shown in Table 1. The evolution of the density values with regard to the nominal Au weight percentage is shown in Fig. S5 in the ESI.† A slight increase in the density values is observed at higher nanoparticle concentrations. This may be due to the interface effects on the bulk fluid properties produced by the solid nanoparticle surface, or even due to the interactions between the nanoparticles.[46] From density values, it is possible to obtain the values of the nanoparticle volume fraction (ϕ) for the nanofluids, according to $\phi = (\rho_{nf} - \rho_{bf})/(\rho_{np} - \rho_{bf})$, where ρ is the density and the subscripts nf, bf and np refer to the nanofluid, base fluid and nanoparticles ($\rho_{np} = 19\,380$ kg m^{-3} (ref. 47)). But, the nanofluids prepared in this study are clearly made up of agglomerates or aggregates of nanoparticles, and in this case an effective volume fraction can define the systems more appropriately as it is possible to assume that these agglomerates cannot easily be broken up into the initial nanoparticles and so they are the units responsible for the transport properties.[48] The effective volume fraction (ϕ_{eff}) can be estimated according to fractal theory as $\phi_{eff} = \phi(a_a/a)^{3-D}$, where a_a is the radius of aggregates, a is the radius of primary nanoparticles, and D is the fractal index, usually 1.8 for nanofluids.[48–50] The values of a_a and a used were obtained from particle size measurements and TEM analysis, respectively, both shown above. Table 1 shows the value of ϕ and ϕ_{eff} for the nanofluids.

The viscosity values of a HTF are vital in heat transfer applications because they affect important parameters such as pumping power or possible drop in pressure. Particles in suspension increase the viscosity of the base fluid. Therefore, it is necessary to control the increase in viscosity. Thus, the dynamic viscosity of the nanofluids was measured, and the values obtained are shown in Table 1. It is possible to observe that the viscosity values increase with the effective volume fraction. There are several classic models to predict the effective viscosity of colloidal suspensions. The typical model for dynamic viscosity for suspensions with low nanoparticle concentrations is the Einstein model,[51] which considers spherical particles and not the interaction between nanoparticles. Considering in our case the effective nanoparticle volume fraction, the Einstein model can be expressed as $\mu_{nf} = \mu_{bf}(1 + 2.5\phi_{eff})$, where μ is the dynamic viscosity and the remaining variables and subscripts have been defined previously. In turn, Brinkman[52] generalized the Einstein model for more concentrated systems. Using the effective volume fraction, the Brinkman model is defined as $\mu_{nf} = \mu_{bf}/(1 - \phi_{eff})^{2.5}$. Fig. 7 shows the plot of the dynamic viscosity values obtained for the nanofluids and the plot of the Einstein and Brinkman models considering the effective nanoparticle volume fraction, implying that the system is composed of agglomerates and they are the transport units in the system. It is possible to observe how the experimental data agree with both the models when effective volume fractions are used. Also, for the highest value of ϕ_{eff}, the viscosity seems to deviate from both the models, reaching a slightly lower value, possibly due to the higher volume fraction and more particle–particle interactions taking place, these not being included in the Einstein and Brinkman models.

Furthermore, the suspension of nanoparticles in a HTF is known to lead to an increase in its thermal conductivity,[8,14] and

Table 1 Density and dynamic viscosity values measured and the values of the volume fraction and effective volume fraction for the nanofluids prepared

Nominal wt%	ρ/kg m^{-3}	ϕ/vol%	ϕ_{eff}/vol%	μ/mPa s
0	1059.5 ± 0.3	0	0	3.71 ± 0.03
0.0025	1059.9 ± 0.3	0.0022	0.34	3.76 ± 0.04
0.005	1060.5 ± 0.2	0.0079	1.55	3.82 ± 0.04
0.01	1061.2 ± 0.3	0.0098	0.86	3.78 ± 0.03

Fig. 7 Dynamic viscosity values of the nanofluids prepared and the plot of the Einstein and Brinkman models.

Fig. 8 (A) Thermal conductivity values, (B) ratio k_{nf}/k_{bf}, obtained for the nanofluids prepared, and (C) predicted values for this ratio using the H–C model, the modified H–C model, and the model described according to eqn (7).

materials with high thermal conductivity show better heat transfer efficiency.[12,13] For this reason, the thermal conductivity of the nanofluids was measured at different temperatures following the procedure described above. Fig. 8A shows the thermal conductivity values for the nanofluids and the base fluid. Also, Fig. 8B shows the ratio k_{nf}/k_{bf}, which gives an idea of the increased thermal conductivity values. A drastic increase of up to 70% in thermal conductivity can be seen for the nanofluid with an effective volume fraction of 1.55 vol% at 363 K.

It is interesting to analyse this drastic increase in thermal conductivity by means of the models that assess thermal conductivity in accordance with the nanoparticle volume fraction. The classic model for thermal conduction is that of Hamilton–Crosser (H–C).[53]

In turn, the conventional H–C model can be modified to predict the effective thermal conductivity of nanofluids for nanoparticles in the form of aggregates.[48] In this model, the effective volume fraction and the thermal conductivity of aggregates are included. Fig. 8C shows the plot of the thermal conductivity values *versus* the effective volume fraction and the values predicted by both models. It shows that neither model is able to predict the experimental values, a much greater increase in thermal conductivity being obtained than those predicted by the two models. Thus, a model able to predict the experimental data obtained must include another contribution to the thermal conductivity. Koo and Kleinstreuer introduced a new kind of model for spherical particles that combines the Hamilton–Crosser conduction model with a Brownian motion driven convection model[54,55]

$$k_{nf} = \frac{k_p + 2k_{bf} - 2\phi(k_{bf} - k_p)}{k_p + 2k_{bf} + \phi(k_{bf} - k_p)} k_{bf} + 5 \times 10^4 \beta\phi\rho_{bf} C_{P,bf} \sqrt{\frac{\kappa T}{\rho_p d_p}} f(T,\phi) \quad (3)$$

where k_p is the thermal conductivity of the nanoparticles, $C_{P,bf}$, is the isobaric specific heat of the base fluid, ρ_p and d_p are the density and diameter of the nanoparticle, and κ is the Boltzmann constant. The factors $\beta y f(T,\phi)$ can be adjusted to the experimental data. β is a function of ϕ and depends on the type of nanoparticles. $f(T,\phi)$ is a function of $T y \phi$. The first term in eqn

(3) represents the static conductivity, while the second is the dynamic part that predicts the increase in conductivity due to the Brownian motion. In turn, due to the presence of aggregates in the nanofluids in this study, the modified Hamilton–Crosser model was included in the Koo and Kleinstreuer one to model the conduction process. This took into account the effective volume fraction, the thermal conductivity of aggregates (k_a, which is defined in the ESI†) and the diameter of the aggregates (d_a) obtained using the DLS technique for the nanofluid studied, as has been shown previously. Thus, the mathematical expression for the model proposed is

$$\frac{k_{nf}}{k_{bf}} = \frac{k_a + 2k_{bf} - 2\phi_{eff}(k_{bf} - k_a)}{k_a + 2k_{bf} + \phi_{eff}(k_{bf} - k_a)} + \frac{1}{k_{bf}} 5 \times 10^4 \beta \phi_{eff} \rho_{bf} C_{P,bf} \sqrt{\frac{\kappa T}{\rho_p d_a}} f(T, \phi) \quad (4)$$

Fig. 8C shows the values obtained by this model (eqn (4)). In this case, the model predicts values that are closer to those found experimentally at the temperatures measured. But, the model predicts values with a near-linear dependence with the effective volume fraction, while the experimental values show a sub-linear dependence. It is possible that for higher effective volume fractions, other interactions occur in the nanofluids which hinder the heat transfer, and this is the reason why the experimental values show a sub-linear dependence. In turn, the values obtained for β and $f(T,\phi)$ are close to those reported previously.[56] It can also be seen that β does not change and $f(T,\phi)$ increases with the temperature, as the model predicts. The ESI† includes a more detailed discussion of these parameters. In turn, β gives an idea of the volume fraction of liquid travelling with a particle,[56] and thus depends on the interactions between the nanoparticles/aggregates and the surfactant and base fluid used. These interactions are analysed below based on molecular dynamics calculations.

Isobaric specific heat is vital in the study of heat transfer fluids so the values for the nanofluids prepared were measured at several temperatures between room temperature and 370 K, approximately. Fig. 9 shows the values measured with regard to temperature and effective volume fraction. It is possible to observe that the nanofluids behave randomly. The isobaric specific heat increased with regard to the base fluid for the nanofluid with an intermediate effective volume fraction. This makes us think that there is an optimum effective volume fraction. The isobaric specific heat of solids is typically lower than that of the fluids, values for nanofluids would be expected to be lower than that of the base fluid.[12,57,58] However, the opposite behaviour has been reported on occasions whereby the isobaric specific heat in the nanofluids increases.[7,9,10] In this regard, Shin *et al.* suggested that this behaviour is due to the formation of a kind of internal structure in the heart of the nanofluid generated by the specific interaction between the nanoparticle and the base fluid.[10,59] This interaction depends on the characteristics of both and consequently will also influence the concentration of nanoparticles as it will affect the number of interactions produced and also the nanoparticle agglomerates formed in the heart of the fluid, as discussed earlier. For this reason, it is possible that certain concentrations lead to the most optimal situation in the system for obtaining the highest isobaric specific heat values, as is shown in Fig. 9.

Fig. 9 Isobaric specific heat values for the nanofluids prepared.

Finally, different Figures of Merit (FoM) can be used to assess the improvement in the heat transfer processes of the nanofluid with regard to the base fluid. Two FoMs were analysed to take into account laminar and turbulent flow conditions. Under laminar flow conditions, the nanofluid is considered to improve the working conditions when the dynamic viscosity increase (DVI) is less than four times the thermal conductivity enhancement (TCE),[60] expressed mathematically as

$$\frac{\text{DVI}}{\text{TCE}} = \frac{(\mu_{nf} - \mu_{bf})/\mu_{bf}}{(k_{nf} - k_{bf})/k_{bf}} \leq 4 \quad (5)$$

In turn, under turbulent flow conditions, it is possible to analyse the ratio of the heat transfer coefficients. According to the Dittus–Boelter correlation, this heat transfer coefficient ratio is given by[61]

$$\frac{h_{nf}}{h_{bf}} = \left(\frac{\rho_{nf}}{\rho_{bf}}\right)^{0.8} \left(\frac{k_{nf}}{\rho k_{bf}}\right)^{0.6} \left(\frac{C_{P,nf}}{C_{P,bf}}\right)^{0.4} \left(\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}}\right)^{-0.4} \quad (6)$$

where the variables have been defined above. The efficiency of the heat transfer process is usually considered to have improved when this ratio is greater than 1. Other figures of merit can be used to assess the improvement in the case of turbulent flow, such as the ratio of the Mouromtseff number, which provides similar results. An analysis of the ratio of the Mouromtseff number is shown in the ESI.† Thus, the FoMs were estimated for the nanofluids prepared at the temperatures at which the thermal conductivity and isobaric specific heat were measured. The dynamic viscosity and density values were estimated at the same temperatures. Fig. 10 shows the values obtained for the FoMs for laminar and turbulent flows, eqn (5) and (6), respectively. For laminar flows, all the nanofluids prepared achieve the condition shown in eqn (5), as is shown in Fig. 10A. Also, for the

Fig. 10 (A) Ratio between the dynamic viscosity increase and the thermal conductivity enhancement. (B) Values of the ratio of the heat transfer coefficient of the nanofluids.

turbulent flows, the most interesting case for concentrating solar power applications, it is seen that there are improvements in the efficiency of the heat transfer process for all the nanofluids at all the temperatures assessed (see Fig. 10B). The nanofluid with the highest effective volume fraction showed the greatest enhancement – up to 36.5% – with regard to the base fluid. Thus, it can be concluded that the thermal properties of the nanofluids prepared are a drastic improvement over those of the base fluid and they could be a promising alternative as heat transfer systems in concentrating solar power applications.

3.4. Theoretical analysis: thermophysical properties

Taking into account the experimental results, a theoretical molecular dynamics study is an interesting way to study the behaviour of the Au-nanofluid system in the presence of a surfactant, something that, to our knowledge, has never been performed before. To this end, the Au-nanofluid system with the surfactant was studied and compared with the base fluid in a temperature range of *ca.* 50–600 K. Thus, the molecular dynamics calculations were performed in a temperature range of *ca.* 50–600 K. For the calculations, the mass concentration of 10.0×10^{-4} wt% for Au was chosen to ensure the representativeness of the nanoparticles in the nanofluid, taking into account the cost of the computation.

Fig. 11A shows the plot of the total energy *versus* temperature for the base fluid and for the Au-nanofluid system. Both systems reveal a linear tendency and the isobaric specific heat can be deduced from the slope (Fig. 11A). The isobaric specific heat values were 3.70×10^3 and 1.94×10^3 J kg^{-1} K^{-1} for the Au-nanofluid and the base fluid, respectively. However these values are higher than the experimental ones, which is typical when TraPPE force fields are used in molecular dynamics simulations, as reported elsewhere for Cu, Ni and Ag nanofluids.[5,62] The values obtained for isobaric specific heat for Au-nanofluids follow the same experimental trend in which $C_{p(\text{Au-nanofluid})} > C_{p(\text{base fluid})}$ in the case of the highest mass concentration of Au (see Fig. 9), which makes it possible to validate and continue using the theoretical model qualitatively.

Fig. 11B shows the thermal conductivity values *versus* temperature. The thermal conductivity was obtained using eqn (1) from the values of the diffusion coefficient, density and the

Fig. 11 (A) Plot of the energy *vs.* temperature, and (B) thermal conductivity *vs.* temperature for the base fluid (red) and Au-nanofluid (blue).

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

isobaric specific heat. A description related to the calculation of the diffusion coefficient is shown in the ESI.†

The thermal conductivity values obtained for the Au-nanofluid system at different temperatures appear to follow sigmoid dependence, while for the base fluid an exponential dependence is produced with temperature (Fig. 11B). Regarding the thermal conductivity, the greatest changes were produced between 300 and 600 K. Within this temperature range (300–600 K), the thermal conductivity values for the Au-nanofluid system were four times higher than those of the base fluid (Fig. 11B). High thermal conductivity values (Fig. 11B) are mainly associated with the high isobaric specific heat in the Au-nanofluid system, according to eqn (1). In this sense, the Brownian motion should play an important role in the increase of thermal conductivity with temperature, which is coherent with the experimental results shown before. This leads to the reasonable conclusion that the surfactant in these nanofluid systems must impede the freedom of movement of the gold in the base fluid at low temperatures. As a result, interparticle collisions are less frequent and so more energy is needed to increase the temperature of the system, which would explain the high isobaric specific heat value obtained (3.70×10^3 J kg^{-1} K^{-1}). As the temperature increases (300–600 K) the surfactant separates in a certain grade from the gold facilitating the movement of the system increasing the diffusivity and transport properties. This will be seen more clearly through the study of the structural properties below. This can be the reason for the increase of the thermal conductivity with temperature as shown from the experimental results, which is the opposite tendency to that observed for the base fluid (see Fig. 8A).

The theoretical results for thermal conductivity follow the same qualitative trend observed experimentally whereby the Au-nanofluid improves this property considerably. Thus, the results obtained from the classical molecular dynamics at low temperatures are in good agreement with the experimental tendency, which validates the model used.

3.5. Theoretical study: structural properties

To gain a clearer, molecular-level view of the Au-nanofluid and the role played by the surfactant, the radial distribution function (RDF) and spatial distribution function were analysed. For greater clarity, the RDFs and SDFs at the interaction sites have been recorded with regard to the centre of mass of the gold unit cell. Thus, any reference to Au in the discussion means the centre of mass of the unit cell.

To understand how the surfactant affects the Au-nanofluid system, a description will be given of the analysis corresponding to the interaction of the gold with the central N of the surfactant. Thus, the number of N atoms will give an account of the number of surfactant molecules around the gold, and it will be possible to see how this number changes as the temperature increases. Fig. 12A includes the RDF for the Au–N pair in the 50 to 600 K temperature range. At 50 K, the analysis of the RDF for the Au–N pair shows two defined peaks centred around 7.4 and 8.5 Å that integrate 2 N atoms (Fig. 12A). In the 50–200 K range, the two peaks and the values of their integrals remain, but they are shifted towards the Au until reaching a minimum distance at 300 K. The RDF at 300 K shows a wide peak centred around 6.7 Å that corresponds to 2 N atoms (Fig. 12A). However, a different situation can be observed in the 400–600 K range, where a main peak appears that varies a little with regard to the temperature. In all three cases, the peak remains centred around 8.5 Å and integrates 1 atom of N. The analysis of the

Fig. 12 RDFs of Au–N (A), Au–O (B) and Au–C (C) pairs in the 50–600 K range in the Au-nanofluid system.

RDF for the Au–N pair leads to the deduction that as the temperature rises, two surfactant molecules first move towards the gold unit cell (50–300 K) and then move away at high temperatures, leaving only one molecule in the second layer structure that is further from the cell (400–600 K), as the SDF analysis will show.

The presence of the surfactant affects the first and second layer structure of the base fluid molecules around the Au. Fig. 12B shows the RDF analysis of the Au–O pair in the 50–600 K range. At 50 K, a first peak stands out centred around 6.5 Å that corresponds to an O atom that belongs to a diphenyl oxide molecule. This intense peak indicates strong orientation binding.[63] The wide peaks from 7.5–9 Å correspond to O atoms from diphenyl oxide molecules in the second layer around the Au. In the 50–200 K range, the integration to 1 O atom is maintained, but the peaks are seen to converge until reaching a wide peak at 300 K. This peak is centred around 5.0 Å, and integrates two O atoms that correspond to two diphenyl oxide molecules. These two diphenyl oxide molecules are located closer to the gold cell. The wide peak centred at 5.0 Å remains in the 400–600 K temperature range but integrates four O atoms. The RDFs corresponding to the Au–C in the 50–600 K temperature range have been included in Fig. 12C. At all the temperatures, a more intense peak appears that is centred around 5.8 Å and starts to lose its structure as the temperature rises but does not change its position. In fact, at 50 K only, two more defined peaks centred around 5.8 and 6.5 Å appear. When integrated up to 6 Å at all the temperatures, these peaks correspond to 18 C atoms that must belong to diphenyl oxide and biphenyl molecules. As the temperature rises, the band width after 6 Å is indicative of a dynamic system in which there is movement of the C atoms. This is related to the diphenyl oxide molecules approaching the centre of masses of gold at high temperatures, as was shown in the analysis of the RDF of the Au–O pair.

The analysis of the RDF makes it clear that as the temperature increases the Au-nanofluid system undergoes molecular restructuring. An exchange takes place between the surfactant and diphenyl oxide molecules in two areas close to the gold unit cell that can be considered to be layers around the Au. At low temperatures, two surfactant molecules are located in the first layer closer to the gold unit cell. At 300 K there are two surfactant molecules and two diphenyl oxide molecules in the first layer around the gold unit cell. As the temperature rises, the two surfactant molecules become more distanced and two diphenyl oxide molecules approach the first layer. At higher temperatures, the surfactant recedes further until only one molecule occupies the second layer and four diphenyl oxide molecules remain within the first layer. Thus, some of the energy applied when the temperature rises must be used to restructure the system, which would explain the high isobaric specific heat and thermal conductivity values. These results reveal that the surfactant, used to prepare the Au-nanofluid, plays a greater role than that of a mere stabilizer of the system. Indeed, it is an effective component within the Au-nanofluid that contributes positively to efficient heat transfer processes.

By analysing the SDF it is possible to determine how the base fluid molecules and the surfactant are arranged around the Au. Fig. 13 shows the SDF for the Au-nanofluid system in a radius of 10 Å around the centre of mass of the gold unit cell (gold colour). By way of example, the SDFs of the temperatures 50, 300

Fig. 13 (A) SDFs of the Au-nanofluid at different temperatures. Red: O atoms; sky-blue: C atoms; blue: N atoms; black: CH_2 and CH_3 groups. The hydrogen atoms were not included in the analysis of the SDF to keep the images clear. (B) Structure around the Au in the nanofluid system at different temperatures.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

and 600 K were chosen as the representative of the change with temperature. This range was chosen to enable a greater clarity of the image of the first and second layer around the Au. At 50 K, it can be seen how the first layer around the centre of mass of the gold unit cell is mainly composed of two surfactant molecules (see Fig. 13), two N atoms (blue) and the carbon chains (black). They are arranged like arms around the metal. Further from the centre of mass are the O atoms (red) in an external layer (see Fig. 13). At 300 K, it is possible to see that in the first layer there are the two surfactant molecules with two O atoms (red colour) from the diphenyl oxide molecules that are oriented towards the centre. At 600 K, the surfactant occupies the second layer further from the centre of mass of the gold unit cell. Meanwhile, in the first layer four diphenyl oxide molecules remain as it is possible to see four red lobes oriented towards the centre of mass that belongs to four oxygen atoms. These are accompanied by an increase in the blue colour that corresponds to the ring C atoms, from the benzene rings of diphenyl oxide and biphenyl.

Based on all the information above, it is clear that the surfactant plays an active role in the Au-nanofluid system that contributes to more efficient heat transfer processes. Fig. 14 shows the movement of the surfactant from the first to the second layer around the Au cell in the nanofluid system as the temperature rises. It shows how the system has two surfactant molecules in the first layer around the Au cell in the 50 to 300 K temperature range. At high temperatures (400–600 K), a single surfactant molecule is located in the second layer further from the Au cell. Thus, it seems logical to think that the reorganisation of the surfactant and base fluid that occurs between the first and second layer around the Au unit cell is responsible for the enhanced thermal properties of the Au-nanofluid system. This structural arrangement (see Fig. 14) must generate a directionality of movement that involves effective heat transport, leading to increased thermal conductivity compared with the base fluid,[64] as was shown experimentally.

Fig. 14 Movement of the surfactant from the first to the second layer around the Au in the nanofluid system as the temperature rises.

4. Conclusions

This study presents the preparation and characterisation of Au nanoparticles and nanofluids based on these nanoparticles and on a non-polar heat transfer fluid normally used in CSP plants, composed of the eutectic mixture of biphenyl and diphenyl oxide.

The Au nanoparticles were synthesized in the heart of the HTF. The nanoparticles were characterised verifying the formation of metallic gold nanoparticles with an average size of around 10 nm. In turn, the nanofluids with varying concentrations of nanoparticles were characterised to assess their physical and chemical stability, and their thermal properties. The stability was analysed using UV-vis spectroscopy, and particle size and ζ potential measurements. It is possible to conclude that in the nanofluid with the lowest concentration the agglomerates form slowly, while at intermediate concentrations it is on the limit of what the system can support and for this reason some agglomerates precipitate but other larger ones do not, possibly because they do not have a higher concentration of nanoparticles. Finally, in the nanofluid with the highest concentration there is a high agglomeration and sedimentation rate due to the high concentration of nanoparticles.

In addition, the efficiency of the nanofluids in heat transfer processes was studied by measuring their different properties, such as density, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity. The most outstanding results observed were that the thermal conductivity of the nanofluid was 70% higher than that of the base fluid, and the isobaric specific heat was also 10% higher. In turn, their efficiency in heat transfer processes was assessed by means of the Dittus–Boelter correlation, comparing the heat transfer coefficients of the nanofluids with those of the base fluid. The heat transfer coefficient was up to 36% higher in the nanofluids. These results lead us to believe that the nanofluids prepared in this study could be a promising alternative to the HTF often used in CSP plants.

The results of the molecular dynamics study show that the thermal conductivity and isobaric specific heat follow the same tendency as the experimental results. The structural analysis shows that the surfactant plays an active role in the Au-nanofluid system. It contributes positively more efficient heat transfer processes. This enhancement is the result of a structural reorganisation at the molecular level of the surfactant and the base fluid around the Au as the temperature rises. Two surfactant molecules are exchanged for four diphenyl oxide molecules in the first layer structure around the gold. This structural arrangement leads to a directionality of movement favouring effective heat transport. Furthermore, some of the energy applied when the temperature rises must be used to restructure the system, which would explain the higher isobaric specific heat and thermal conductivity values compared with

those of the base fluid. Therefore, the molecular dynamics results make it possible to extrapolate that the Au-nanofluid system could be valid for use as a high temperature fluid for CSP. To our knowledge, this is the first time an analysis of this kind that takes into account the surfactant for this kind of nanofluid systems has been performed.

Acknowledgements

We thank the Ministerio de Economia y Competitividad (MINECO) of the Spanish Government for funding under Grant No. ENE2014-58085-R. Calculations were made through CICA – Centro Informático Científico de Andalucía (Spain). Antonio Sánchez-Coronilla thanks VPPI-US for the financial support.

References

1 J. Khan and M. H. Arsalan, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2016, **55**, 414–425.
2 V. Devabhaktuni, M. Alam, S. S. S. R. Depuru, R. C. Green, D. Nims and C. Near, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2013, **19**, 555–564.
3 U. Desideri, F. Zepparelli, V. Morettini and E. Garroni, *Appl. Energy*, 2013, **102**, 765–784.
4 A. Mwesigye, Z. J. Huan and J. P. Meyer, *Appl. Energy*, 2015, **156**, 398–412.
5 J. Navas, A. Sánchez-Coronilla, E. I. Martín, M. Teruel, J. J. Gallardo, T. Aguilar, R. Gómez-Villarejo, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J. C. Piñero and J. Martín-Calleja, *Nano Energy*, 2016, **27**, 213–224.
6 K. S. Suganthi, V. L. Vinodhan and K. S. Rajan, *Appl. Energy*, 2014, **135**, 548–559.
7 P. Andreu-Cabedo, R. Mondragon, L. Hernandez, R. Martinez-Cuenca, L. Cabedo and J. E. Julia, *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, **9**, 582.
8 S. Lee, S. U. S. Choi, S. Li and J. A. Eastman, *J. Heat Transfer*, 1999, **121**, 280–289.
9 H. M. Nieh, T. P. Teng and C. C. Yu, *Int. J. Therm. Sci.*, 2014, **77**, 252–261.
10 D. Shin and D. Banerjee, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2014, **74**, 210–214.
11 D. Singh, E. V. Timofeeva, M. R. Moravek, S. Cingarapu, W. H. Yu, T. Fischer and S. Mathur, *Sol. Energy*, 2014, **105**, 468–478.
12 M. Chandrasekar, S. Suresh and T. Senthilkumar, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2012, **16**, 3917–3938.
13 E. V. Timofeeva, W. H. Yu, D. M. France, D. Singh and J. L. Routbort, *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, **6**, 182.
14 D. H. Yoo, K. S. Hong and H. S. Yang, *Thermochim. Acta*, 2007, **455**, 66–69.
15 J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu and L. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 718–720.
16 C. X. Wang, J. Yang and Y. L. Ding, *Prog. Nat. Sci. Mater.*, 2013, **23**, 338–342.
17 W. S. Sarsam, A. Amiri, M. N. M. Zubir, H. Yarmand, S. N. Kazi and A. Badarudin, *Colloids Surf., A*, 2016, **500**, 17–31.
18 S. A. Angayarkanni and J. Philip, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, **225**, 146–176.
19 R. C. Murdock, L. Braydich-Stolle, A. M. Schrand, J. J. Schlager and S. M. Hussain, *Toxicol. Sci.*, 2008, **101**, 239–253.
20 N. Rai and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 10790–10799.
21 N. Rai and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 273–288.
22 M. G. Martin and J. Ilja Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2569–2577.
23 M. G. Martin and J. Ilja Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4508–4517.
24 C. D. Wick, J. M. Stubbs, N. Rai and J. Ilja Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 18974–18982.
25 M. Neek-Amal, R. Asgari and M. R. Rahimi Tabar, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 135602.
26 W. Smith and T. R. Forester, *J. Mol. Graphics*, 1996, **14**, 136–141.
27 J. M. Martinez and L. Martinez, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 819–825.
28 M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1989.
29 M. P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni and A. M. Venezia, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 215–218.
30 B. Koslowski, H. G. Boyen, C. Wilderotter, G. Kastle, P. Ziemann, R. Wahrenberg and P. Oelhafen, *Surf. Sci.*, 2001, **475**, 1–10.
31 A. K.-V. A. V. G. Naumkin, S. W. Gaarenstroom and C. J. Powell, in *NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1*, Gaithersburg, 2012.
32 V. Bondarenka, Z. Martunas, S. Kaciulis and L. Pandolfi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2003, **131**, 99–103.
33 D. Briggs, R. A. Marbrow and R. M. Lambert, *Surf. Sci.*, 1977, **65**, 314–324.
34 Q. H. Wu, A. Thissen and W. Jaegermann, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 1801–1805.
35 S. Mondal, U. Rana, R. R. Bhattacharjee and S. malik, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 57282–57289.
36 N. K. Sadanandhan and S. J. Devaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 44351, DOI: 10.1002/APP.44351.
37 H.-J. Chen and D. Wen, *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, **6**, 198.
38 W. Yu and H. Q. Xie, *J. Nanomater.*, 2012, **2012**, 435873.
39 S. Chakraborty, I. Sarkar, K. Haldar, S. K. Pal and S. Chakraborty, *Appl. Clay Sci.*, 2015, **107**, 98–108.
40 H. T. Zhu, Y. S. Lin and Y. S. Yin, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **277**, 100–103.
41 Y. Hwang, J. K. Lee, C. H. Lee, Y. M. Jung, S. I. Cheong, C. G. Lee, B. C. Ku and S. P. Jang, *Thermochim. Acta*, 2007, **455**, 70–74.
42 B. G. Wang, X. B. Wang, W. J. Lou and J. C. Hao, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **362**, 5–14.
43 S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu and T. Pradeep, *Nanofluids: Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2008.
44 L. Fedele, L. Colla, S. Bobbo, S. Barison and F. Agresti, *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, **6**, 300.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

45 S. S. Pati, V. Mahendran and J. Philip, *J. Nanofluids*, 2013, **2**, 94–103.
46 M. J. Pastoriza-Gallego, C. Casanova, R. Paramo, B. Barbes, J. L. Legido and M. M. Pineiro, *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**, 064301.
47 D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 90th edn, 2009.
48 H. Y. Chen, S. Witharana, Y. Jin, Y. L. Ding and C. Kim, *Predicting the thermal conductivity of nanofluids based on suspension rheology*, Sri Lanka, 2008.
49 J. W. Goodwin and R. W. Hughes, *Rheology for Chemists: an Introduction*, The Royal Society of ChemistrY, Cambridge, UK, 2nd edn, 2008.
50 S. Witharana, H. S. Chen and Y. L. Ding, *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, **6**, 231.
51 A. Einstein, *Ann. Phys.*, 1906, **19**, 289–306.
52 H. C. Brinkman, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 571.
53 R. L. Hamilton and O. K. Crosser, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1962, **1**, 187–191.
54 J. Koo and C. Kleinstreuer, *J. Nanopart. Res.*, 2004, **6**, 577–588.
55 R. S. Vajjha and D. K. Das, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2012, **55**, 4063–4078.
56 R. S. Vajjha and D. K. Das, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2009, **52**, 4675–4682.
57 D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernandez, J. L. Legido and L. Lugo, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2015, **88**, 872–879.
58 N. S. S. Mousavi and S. Kumar, *Int. J. Therm. Sci.*, 2014, **84**, 267–274.
59 D. Shin and D. Banerjee, *J. Heat Transfer*, 2013, **135**, 032801.
60 R. Prasher, D. Song, J. L. Wang and P. Phelan, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 133108.
61 F. W. Dittus and L. M. K. Boelter, *Univ. Calif. Publ. Eng.*, 1930, **2**, 443–461.
62 R. Gomez-Villarejo, E. I. Martín, J. Navas, A. Sánchez-Coronilla, T. Aguilar, J. J. Gallardo, R. Alcántara, D. M. De los Santos, I. Carrillo-Berdugo and C. Fernández-Lorenzo, *Appl. Energy*, 2017, **194**, 19–29.
63 H. V. R. Annapureddy, S. K. Nune, R. K. Motkuri, B. P. McGrail and L. E. X. Dang, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 8992–8999.
64 J. Philip, P. D. Shima and B. Raj, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 203108.

Anexo 4

Towards the improvement of the global efficiency of Concentrating Solar Power plants by using Pt-based nanofluids: The internal molecular structure effect

Applied Energy 228 (2018) 2262–2274

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apenergy

Towards the improvement of the global efficiency of concentrating solar power plants by using Pt-based nanofluids: The internal molecular structure effect

Roberto Gómez-Villarejo[a], Elisa I. Martín[b], Antonio Sánchez-Coronilla[c,*], Teresa Aguilar[a], Juan Jesús Gallardo[a], Paloma Martínez-Merino[a], Iván Carrillo-Berdugo[a], Rodrigo Alcántara[a], Concha Fernández-Lorenzo[a], Javier Navas[a,*]

[a] Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, E-11510 Puerto Real (Cádiz), Spain
[b] Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, E-41012 Sevilla, Spain
[c] Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, E-41012 Sevilla, Spain

HIGHLIGHTS

- The thermal conductivity was improved up to 37%.
- The heat transfer coefficient was improved by 20%.
- Pt-based nanofluid improves the heat transfer process in Concentrating Solar Power.
- ODT and DDA was used as surfactants, playing an important role in the properties.
- The internal molecular structure is revealed from MD results.

GRAPHICAL ABSTRACT

ARTICLE INFO

Keywords:
Concentrating solar power
Nanofluids
Thermophysical properties
Molecular dynamics

ABSTRACT

Nanofluids are a promising alternative to the typical heat transfer fluid (HTF) used in concentrating solar power (CSP) plants, possibly improving their global efficiency and leading to the increase the use of renewable clean energy. This study analyses nanofluids based on a typical HTF used in CSP and Pt nanoparticles. Pt nanoparticles were synthesized and dispersed in the base fluid. Dodecylamine (DDA) was used as a phase transfer and as a surfactant. Also, 1-octadecanethiol (ODT) was added as a surfactant and pulsed ultrasonication was used to disperse the nanoparticles. As the base fluid, the eutectic mixture of diphenyl oxide (73.5%) and biphenyl (26.5%) was used. This fluid is typically used in CSP plants based on parabolic through collectors. The stability of the nanofluids was analysed according to the kind of surfactant and ultrasonication process. Furthermore, to analyse the efficiency of the nanofluids, several properties were measured, including density, dynamic viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity. We found an increase in thermal conductivity of up to 37%, and the heat transfer coefficient also improved by up to 20%. Molecular dynamics calculations were performed to determine how the inclusion of ODT affected the system. ODT competes with DDA to interact with the Pt, forming a lattice around the Pt. The base fluid molecules, and in particular the diphenyl oxide molecules, take advantage of this competition to move closer to the Pt. This movement of molecules as the temperature rise must be Brownian in nature and enhances the heat transfer processes, improving the thermal properties of the nanofluids with both ODT and DDA compared with those prepared only with DDA. Thus, nanofluids with ODT and DDA would appear to be of interest for use in CSP.

* Corresponding authors.
E-mail addresses: antsancor@us.es (A. Sánchez-Coronilla), javier.navas@uca.es (J. Navas).

https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.07.062
Received 6 March 2018; Received in revised form 27 June 2018; Accepted 14 July 2018
0306-2619/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Today's ever-growing society requires increasing amounts of energy, while being committed to reducing environmental problems, pollution, global warming, etc. [1]. Given the possible imminent end to the age of fossil fuels for electricity generation, renewable energy sources have grown in importance due to their social acceptance and capacity to generate sustainable energy to cater for the world's electricity requirements. In this sense, solar energy is an important option and being the most available energy source on the planet concentrating solar power (CSP) has emerged as an attractive source of clean and renewable energy [2,3]. In this technology, high temperatures must be reached and CSP systems achieve this by focussing solar radiation on the receivers, transforming solar radiation into thermal energy [3,4]. Several kinds of receivers have been designed to collect the maximum radiation. They are classifying with regard to the focus geometry as point- and line-focus concentrators. Solar tower system is an example of point focus concentrations, while linear Fresnel and parabolic-trough collectors (PTC) are typical line-focus concentrators [4,5]. Thus, PTCs are one of the systems generating the most commercial interest [2,5]. Typically, the PTC solar field is integrated in a steam turbine plant indirectly, by heating thermal oil (a Heat Transfer Fluid, HTF) for generating steam in a heat exchanger (HTF technology) [4].

In recent years, nanofluids have received considerable attention as a promising alternative to the heat transfer fluids (HTF) commonly used in CSP because the colloidal suspension of nanosized particles in a base fluid enhances its thermal properties such as thermal conductivity [6–10] or isobaric specific heat [8,11–13]; it also improves heat transfer processes [8,13–16]. Recently, nanofluids are being used as another kind of selectively absorber material for spectral splitting PV/T application or as direct absorber for CSP. Some researchers have been performed on direct absorption solar collectors using nanofluids [17,18]. Mu et al. [19] reported the use of nanoparticles, such as SiO_2, TiO_2, ZrC, AlN and TiN, as the base fluid spectral splitting filter. Furthermore, An et al. studied that the particle concentration in spectral splitting PV/T system affects the efficiency, obtaining an enhancement in the global efficiency at about 13.3% for hybrid PV/T system with a low concentration polypyrrole nanofluid filter [20], and about 17.9% with Cu_9S_5 nanofluid filter [21]. Regarding nanofluids as HTF in CSP applications, there are many studies in the literature about nanofluids based on water and ethylene glycol as a base fluid but comparatively few articles about nanofluids using the typical HTFs used in CSP as a base fluid. Some studies based on metallic nanoparticles [8,13–15] or metal oxide nanoparticles [5,22,23] showing improved thermal properties for nanofluids prepared using a typical HTF of CSP plants have been reported.

Thus, the review of the literature reveals that CSP is one of the most promising alternatives to conventional energy sources nowadays, and that the use of nanofluids can improve the global efficiency of this technology. The use of nanofluids within the heat transfer energy market is forecast to increase by over 2 billion dollars in the future, making it a promising field of study [24]. Thus, effective nanofluids are candidates for being considered as value-added materials that produce a decreased impact on the environment [25,26].

Therefore, this study analyses nanofluids based on a HTF typically used in CSP plants. This HTF is a eutectic mixture of two stable compounds: biphenyl ($C_{12}H_{10}$, 26.5%) and diphenyl oxide ($C_{12}H_{10}O$, 73.5%). Platinum nanoparticles were used as the nanomaterial to prepare the nanofluid. Metal nanoparticles are known to increase the thermal conductivity of base fluid [8–10,13,15,27]. Low concentrations were used since, apart from significantly enhancing thermal properties, they can also lead to increases in viscosity, an undesirable property. Moreover, the addition of surfactants and the use of ultrasound power for preparing nanofluids were analysed. Both actions were studied independently and collectively in the nanofluids prepared, which were characterized for their chemical and physical stability, density, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity. The surfactants used were dodecylamine ($CH_3(CH_2)_{11}NH_2$, DDA), and 1-octadecanothiol ($CH_3(CH_2)_{17}SH$, ODT). The DDA surfactant was incorporated in all the systems studied and the use of ultrasound power was found to improve their stability. Likewise, Pt nanofluids prepared with ODT showed enhanced thermal properties. Bearing these results in mind, molecular dynamics studies were performed to obtain a molecular understanding of the effect of the ODT on the nanofluids. To this end, a comparison was performed of the system solely with DDA and the one with both DDA and ODT to see how their internal structures varied at different temperatures. The results obtained show the existence of a molecular lattice in which the ODT surfactant plays an important role allowing the diphenyl oxide molecules to approach the Pt cell, thus enhancing the heat flow. This system permits greater heat transfer, which is involved in the enhanced thermal properties of these systems for their use in CSP. Therefore, the main novelty of this work is the significant improvement in heat transfer processes using a specific configuration considering the base fluid, the nanomaterial, the surfactants and the preparation process. Also, the analysis of the effect of the surfactants in thermal properties leads to understand the behaviour of the nanofluid systems prepared.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of Pt nanoparticles and nanofluids

The nanofluids were prepared following a two-step method [28]: the first step involves the synthesis of nanosized material, and second step the dispersion of this nanomaterial into a base fluid.

For the synthesis of the Pt nanoparticles, chloroplatinic acid hydrate (H_2PtCl_6, 38% Pt basis, Sigma-Aldrich) was used as a Pt precursor. This precursor was reduced by the reducing agent, sodium borohydride ($NaBH_4$, purity > 98%, Fluka Sigma-Aldrich) to produce Pt nanoparticles [29–31]. A volume of 10 mL of aqueous sodium borohydride solution (27 mM) was added slowly to 5 mL of aqueous chloroplatinic acid hydrate (14 mM). The reaction was carried out in a low-power ultrasonic bath. Next, this solution was added to 100 mL of a commercial heat transfer fluid (HTF) used as a base fluid, a eutectic mixture of biphenyl ($C_{12}H_{10}$, 26.5%) and diphenyl oxide ($C_{12}H_{10}O$, 73.5%) supplied by Dowtherm©. This fluid is typically used in CSP plants based on parabolic through collectors. Also, dodecylamine (($CH_3(CH_2)_{11}NH_2$), DDA, purity > 98%, Sigma-Aldrich) was added to the base fluid as a phase transfer agent in a 2:1 ratio with regard to the initial amount of Pt. The mixture was left magnetically stirring for one hour and the aqueous phase was discarded. Phase transfer may be considered to be complete when the aqueous solution changes colour from the black of the initial solution containing platinum to the transparent aqueous phase, which is discarded.

Three nanofluids were prepared following this method, two with the addition of the surfactant. 1-Octadecanothiol (($CH_3(CH_2)_{17}SH$), ODT, purity > 98%, Sigma-Aldrich) was added in a 3:1 ratio with regard to the initial amount of Pt, and subsequently stirred for one hour. One of these nanofluids was treated under pulse ultrasonication at 30% output power for 45 min. The other nanofluid was not treated with sonication in order to analyse the effect of the sonication process. Finally, the third nanofluid was prepared without surfactant and was treated with sonication following the same procedure described above. Table 1 shows information for each nanofluid in more detail.

Finally, the nominal Pt concentration for all the nanofluids was 0.005 wt.%.

2.2. Characterization of nanoparticles and nanofluids

Concerning the characterization of the nanoparticles synthesized, the nanofluids were centrifuged and the supernatant liquid was eliminated. The black dust obtained was cleaned with acetone in successive

Table 1
Identification and treatment of each nanofluid.

Identification	Base fluid + DDA	ODT	Ultrasonic power
Pt_Nf + DDA + ODT	✓	✓	X
Pt_Nf + DDA + U	✓	X	✓
Pt_Nf + DDA + U + ODT	✓	✓	✓

extractions. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to check the chemical state bonding and the oxidation state of the nanoparticles extracted. In addition, the size and morphology of the nanoparticles was studied by transmission electron microscopy (TEM). Finally, X-ray diffraction (XRD) pattern was obtained to study the crystalline structure.

The improvement in the overall efficiency of nanofluids is a result of significantly enhancing their thermal properties. However, this efficiency also depends on their stability. Several techniques were used to analyse the chemical and physical stability of the nanofluids over time. UV–Vis spectroscopy allows for the evaluation of the sedimentation process and therefore the stability of nanofluids [32]. To this end, UV–Vis spectra were recorded in the wavelength range from 350 to 880 nm to analyse the presence of Pt nanoparticles in suspension. A system was used composed of a halogen lamp, model DH-2000-BAL, supplied by Ocean Optics©, as the illumination source, and a USB200+ spectrometer supplied by Ocean Optics©. The particle size and size distribution were measured by dynamic light scattering (DLS), a common technique for analysing colloidal systems [33,34]. Also, ζ potential measurements were performed to evaluate and understand the interactions between the particles in suspension and therefore the agglomeration process. A zetasizer Nano ZS system supplied by Malvern© was used to perform both measurements.

Several properties were analysed to evaluate the efficiency of the nanofluids prepared. Density was determined using a pycnometer and dynamic viscosity was measured by a SV-10 Viscometer supplied by Malvern Instruments Ltd. The density and viscosity measurements were performed five times at room temperature to calculate the average values. Isobaric specific heat measurements were performed using a temperature modulated differential scanning calorimeter (TMDSC), model Q-20, supplied by TA Instruments©. To perform the measurements, a program was created that can be summed up as: the temperature was equilibrated at 341 K to remove contaminants and kept isothermal for 10 min; then the samples were equilibrated at 301 K and then ramped to 391 at a rate of 1 K/min. A modulation was programmed around the studied temperatures with an amplitude of ± 1 K and a period of 120 s. Finally, cooling was performed at 1 K/min. The isobaric specific heat of the base fluid was measured to verify the method used with regard to the values reported by the supplier. Thermal conductivity was measured by the laser flash technique (LFA) using the 1600 model supplied by Linseis Thermal Analysis©. To be precise, this technique measures thermal diffusivity, which is another thermophysical property that defines the speed of heat propagation by conduction during changes of temperatures or how quickly a material reacts to a change in temperature. According to Standard ASTM E 1461-01, thermal conductivity may be calculated by the equation:

$$k(T) = D(T)\cdot C_P(T)\cdot \rho(T) \tag{1}$$

where k is the thermal conductivity, D is the thermal diffusivity, C_P is the isobaric specific heat and ρ is the density.

2.3. Computational framework

The Transferable Potentials for Phase Equilibria (TraPPE) force field were used. The transferable potentials for phase equilibria-explicit-hydrogen (TraPPE-EH) force field [35,36] were used to describe the intra- and intermolecular interactions of the molecules of the base fluid (diphenyl oxide/biphenyl blend). This force field considers aromatic ring and directly linked atoms as rigid entities. The phenyl rings were treated as rigid but were allowed to rotate with regards to each other around the C2C1–C1′C2′ bond of the biphenyls (see Tables S1 and S2 in the Supplementary Material). The Transferable Potentials for Phase Equilibria-United Atom force field (TraPPE-UA) [37–39] was used for describing both intramolecular and intermolecular interactions of the DDA and ODT surfactants. TraPPE-UA force field treats the alkyl groups as a fully flexible model based on single interaction sites (pseudo-atoms). A pseudo-atom represents a carbon atom together with all of its bonded hydrogen atoms ($CH_x = CH_2$ or CH_3) and treats the nitrogen, sulphur and the carbon atoms as explicit interaction sites in a rigid unit (see Table S3 in the Supplementary Material).

A rigid unit cell of 14Pt atoms with the space group *Fm*-3*m* was used to perform the simulation of the metal nanoparticle [40]. The non-bonded force field was described from adopting the setting parameters reported elsewhere [41].

The TraPPE-EH and TraPPE-UA force fields and the non-bonded force field of the metal nanoparticle use Lennard-Jones (LJ) and Coulomb potentials to represent the non-bonded interactions

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{2}$$

where r_{ij}, ε_{ij}, σ_{ij}, q_i, q_j, and ε_0 are the distances between interaction sites i and j, the LJ well depth, the LJ diameter, the partial charges on interaction sites i and j, and the permittivity of vacuum, respectively. The

Fig. 1. Plot of energy versus temperature (A), and plot of experimental isobaric specific heat at different working temperatures (B).

Lorentz-Berthelot combining rules were used to determine LJ parameters for unlike interactions (see Table S4 in the Supplementary Material).

The DLPOLY code [42] was used to carry out the molecular dynamics simulations. The canonical ensemble (NVT) was applied in all the simulations performed by using periodic boundary conditions and a Nose-Hoover thermostat. A cubic box providing the initial configuration was built with the PACKMOL code [43]. The length of the box sides was chosen to keep the density of the experimental HTF at 298 K. The Ewald sum methodology [44] was applied to account for electrostatic interactions using a cut-off distance of 9 Å in all the cases. The simulations run lasted for 1 ns employing a time step of 0.5 fs and the structures were saved every 100 time steps for analysing the trajectory. For validate the system, molecular dynamic calculations were performed at different temperatures ranging from *c.a.* 50–500 K for the HTF used as a base fluid (diphenyl oxide/biphenyl blend). Fig. 1A shows the plot the total energy versus temperature from molecular dynamic simulations while Fig. 1B shows the experimental isobaric specific heat values at different working temperatures. These values agree with the data described in technical datasheet of the heat transfer fluid [45]. From Fig. 1A, the slope of the plot of total energy versus temperature led to the isobaric specific heat value of $1.94{\cdot}10^3\,J\,kg^{-1}\,K^{-1}$. This value, although slightly higher, is in good agreement with the average value of the experimental HTF up to 500 K (c.a. $1.74{\cdot}10^3\,J\,kg^{-1}\,K^{-1}$) obtained from the data of Fig. 1B which validates both the proposed model and the election of TraPPE force fields indicated for the prediction of thermophysical properties [35–39,45]. The slight overestimation of the isobaric specific heat values as compared to the experimental ones have also been reported for other systems when TraPPE force fields are used in molecular dynamics simulations [8,14,15,46].

3. Results and discussion

3.1. Characterization of Pt nanoparticles

Several techniques were used to determine whether Pt nanoparticles were obtained, including XRD, XPS and TEM. The XRD pattern obtained is shown in Fig. 2A. It revealed three peaks at 2θ = 40.25, 46.81 and 68.36°, which are representative of Pt nanoparticles. These peaks are assigned to the reflection of the planes (1, 1, 1), (2, 0, 0) and (2, 2, 0) belonging to *Fm3m* space group of cubic structures from metallic Pt [47,48]. Fig. 2B shows the signal for Pt 4f obtained from the X-ray photoelectron spectrum. The signal for Pt $4f_{7/2}$ appears at a binding energy (BE) at about 70.8 eV, which is coherent with presence of metallic Pt [49]. As reported previously, the Pt $4f_{7/2}$ signal for Pt (II) and Pt(IV) in oxide form appears typically at about 72.4 eV and 74.9 eV [49]. Also, the separation of the spin-orbit components obtained is 3.4 eV, which is coherent with the typical value in the literature (3.35 eV) [49]. Therefore, XPS shows a majority presence of Pt(0) in the solid synthesized. Finally, the particle size distribution is obtained from TEM images (see Fig. 2C and D). The size-distribution of the Pt nanoparticles was found to be non-uniform, sizes ranging between 5 and 35 nm, as Fig. 2D shows. The size of some nanoparticles fell outside this range.

Fig. 2. XRD pattern (A), X-ray photoelectron spectrum for Pt 4f (B), TEM image (C), and particle size distribution from TEM analysis (D) for Pt nanoparticles synthesized.

3.2. Nanofluid stability

In terms of stability, nanofluids are considered to be stable when the nanoparticle concentration in suspension remains constant [50]. Due to the tendency of nanoparticles to agglomerate and precipitate, instability after preparation is logical. The subsequent formation of sediment is a problem for the application of nanofluids in concentrating solar power plants. Thus, studying the stability of the nanofluids is essential [51,52].

UV–Vis spectroscopy is a technique used to analyse the stability of nanofluids. Fig. 3A shows the UV–Vis spectra for each nanofluid just after preparation. The nanofluids treated with ultrasound presented high absorbance of around 390–500 nm, due to the scattering process generated by the presence of nanoparticles suspended in the base fluid, which is higher at lower wavelengths [53,54]. The nanofluids without ultrasound treatment (Pt_Nf + DDA + ODT) presented a weak signal for the presence of nanoparticles. This may be the settling of agglomerated nanoparticles that were not separated. This suggests that applying ultrasound can lead to more homogeneous nanofluid systems, and thus, a good dispersion of nanoparticles. No significant differences are observed between the spectra of the nanofluids and the base fluid. This suggests that there are no chemical changes in the base fluid due to the presence of the nanoparticles.

To assess the stability of the nanofluids, changes in the extinction coefficient values at $\lambda = 390$ nm were studied from UV–vis spectra. Three spectra were recorded every day for one week. Fig. 3B shows the extinction coefficient values for each nanofluid with respect to time. The nanofluid with ultrasound treatment and the addition of ODT (Pt_Nf + DDA + U + ODT) reached certain stability two days after its preparation, and the nanofluid that only underwent ultrasound treatment (Pt_Nf + DDA + U) also reached certain stability at around the same time, but the decrease in the extinction coefficient value was more pronounced during the first two days. This big difference observed may be due to the presence of the surfactant, whose function is to prevent an abrupt sedimentation process and to enable the nanofluid to quickly reach a stable state. After three days, both nanofluids were considered to remain stable and the values obtained after seven days were similar. The nanofluid with only ODT (Pt_Nf + DDA + ODT) did not show nanoparticles in suspension. The sedimentation of nanoparticles occurred immediately and changes in absorbance values were not appreciated. Therefore, the sonication process was necessary to disperse the nanoparticles into the base fluid.

Also, the physical stability of the nanofluids was determined by particle size measurements using the DLS technique. The measurements were recorded for a week, multiple measurements being performed daily. Fig. 4 shows the results obtained.

The nanofluid with only ODT, Pt_Nf + DDA + ODT, showed a wide range of particle size, values being observed from 500 to 2000 nm after five days. Thus, the presence of the surfactant did not result in nanoparticles of a constant size, their continuous agglomeration and sedimentation leading to an unstable nanofluid. This is in line with the results obtained by UV–Vis spectroscopy. Moreover, ultrasound power application generated nanoparticle size smaller than 900 nm. In turn, in the case of the nanofluid with ODT and treated with ultrasound power (Pt_Nf + DDA + U + ODT), the particle size was greater than in the case of that treated only with ultrasound due to the presence of the surfactant, which increased its hydrodynamic ratio. In addition, the Pt_Nf + DDA + U + ODT nanofluid showed a lower dispersion of nanoparticle size over time. Agglomeration and precipitation processes were observed in the first few days due to this dispersion and after three days the nanoparticle sizes remained stable, which is coherent with the UV–Vis results. The Pt_Nf + DDA + U nanofluid, without ODT, presented agglomeration processes before the second day, and then less dispersion; that is, the particle sizes remained stable over time. The difference in nanoparticle sizes between the first and second day is coherent with the abrupt decrease in extinction coefficient values observed above (see Fig. 3B).

To complete the analysis of the stability of the nanofluids, ζ potential measurements were performed several times each day for a week. ζ potential is related to steric repulsions or electrostatic interactions between particles present in a solution. A nanofluid is considered stable when its ζ potential is higher than 30 mV in absolute value [55]. Generally, ζ potential values of ± 30–50 mV are sufficient to ensure good colloidal stability. Fig. 5 shows the results obtained.

The measurements of ζ potential for the nanofluid with only ODT (Pt_Nf + DDA + ODT) were incoherent and it was not possible obtain enough information each day. Despite this, values of ζ potential around ± 10 mV were obtained for this nanofluid, which corroborates its instability. Regarding the ζ potential of the other nanofluids, they may be considered stable because they show values in a range of 30–80 mV. Thus, ultrasonic power treatment caused an increase in ζ potential values, these becoming less disperse over time. The presence of the surfactant may confer extra stability, so the ζ potential values of the nanofluid with ODT were higher than those in the nanofluid without ODT. Therefore, these results confirm the stability of the nanofluids with ultrasound power treatment, which is coherent with the UV–Vis spectroscopy analysis and particle size results. The nanofluid with only ODT (Pt_Nf + DDA + ODT), without ultrasound power treatment, presented absorbance values very similar to the base fluid, and its particle size values were not in accordance with a colloidal system such as a nanofluid. In addition, the ζ potential values confirmed these results, so this nanofluid was considered totally unstable and

Fig. 3. (A) UV–vis spectra recorded at zero time for the nanofluids prepared. (B) Extinction coefficient values recorded at $\lambda = 390$ nm for one week.

Fig. 4. Particle size measured using dynamic light scattering technique for the nanofluids prepared.

Fig. 5. ζ potential values for the nanofluids prepared.

consequently, it was ruled out for thermal characterization.

3.3. Nanofluid performance

The heat transfer coefficient can be generally expressed as a function of the properties of a fluid and is given by $h = (k^a \rho^b C_P^c)/(\mu^d \sigma^e)$, where k is thermal conductivity, ρ the density, C_P the isobaric specific heat, μ the dynamic viscosity and σ the surface tension [6]. Also, a, b, c, d, e are empirical or theoretical constants that depend on different boundary and geometrical conditions, and e is normally zero for convections without phase change [24]. Therefore, density, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity were characterized in order to evaluate the performance of the nanofluids.

Density is a thermal property that plays an important role because a slight increase in its values can significantly enhance the efficiency of the heat transfer process [8]. Viscosity is the factor that limits the efficiency of nanofluids for their application in concentrating solar power plants because a slight increase can have a dramatic effect on efficiency, according to the heat transfer coefficient equation. It may also cause problems in elements such as pumps and ducts, or lead to drops in pressure [56]. Table 2 shows the density and dynamic viscosity values obtained for the base fluid and for the two nanofluids studied. The platinum concentration added for all the nanofluids was $5 \cdot 10^{-3}$ wt.%, so the same platinum concentration is considered for both nanofluids. An increase in the values of both properties was expected due to the addition of nanoparticles to base fluid.

Isobaric specific heat is an essential thermal property with regard to the efficiency of nanofluids so the values for those prepared were measured in a range of temperatures between room temperature and approximately 370 K. Fig. 6 shows the results of the isobaric specific heat measured for the two nanofluids prepared and the base fluid. The isobaric specific heat increased slightly with regard to base fluid for the nanofluid with ultrasound power treatment and ODT as a surfactant. However, a sharp decrease was observed for the nanofluid treated with ultrasound power and DDA. It is known that the isobaric specific heat of solids is commonly lower than that of fluids so it is reasonable to expect the values for the nanofluid to be lower than that of the base fluid [6,57,58]. However, some studies have reported an increase in isobaric specific heat with regard to the base fluid [8,13]. This increase may be due to the formation of an internal structure inside the nanofluid caused by interactions between the nanoparticles and base fluid [12,59]. Internal structure is created around the nanoparticle that give rise to aggregates that have semi-solid properties that cause, in this case, an increase in isobaric specific heat. The surfactant must play an important role in this kind of structure, as the molecular dynamics study will show below.

Finally, thermal conductivity is a vital property of nanofluids used as a heat transfer fluid. Thermal conductivity was measured in the same temperature range. Fig. 7A shows the thermal conductivity values obtained for the nanofluids and the base fluid. It is possible to observe that thermal conductivity of the nanofluids are higher than those of the base fluid, so ultrasonic power treatment would appear to result in an enhancement in this property for both nanofluids at high temperature. Fig. 7B shows the ratio between the thermal conductivity of the nanofluids with regard to base fluid. It is possible to observe an increase in thermal conductivity of up to 37% for the nanofluid with ODT and sonication treatment and of up to 17% for the nanofluid with sonication treatment but without ODT. Thus, ODT has a positive effect on the

Table 2
Values of the density and dynamic viscosity.

Sample	Density/kg m^{-3}	Viscosity/mPa s
HTF (base fluid)	1058.8 ± 0.8	3.76 ± 0.03
Pt_Nf + DDA + U	1060.8 ± 0.4	3.88 ± 0.03
Pt_Nf + DDA + U + ODT	1060.3 ± 0.6	3.91 ± 0.02

Fig. 6. Isobaric specific heat values obtained for the nanofluids prepared.

thermal properties of the nanofluids prepared using Pt nanoparticles and the base fluid.

Finally, in order to analyse the efficiency of the heat transfer process, two *Figure of Merits* have been analysed. Under laminar flow conditions, a nanofluid is considered more efficient than the base fluid when the ratio between the dynamic viscosity increase (*DVI*) and thermal conductivity enhancement (*TCE*) is less than four [60]. Mathematically, this is expressed by:

$$\frac{DVI}{TCE} = \frac{\frac{(\mu nf - \mu bf)}{\mu bf}}{\frac{(knf - kbf)}{kbf}} \leqslant 4 \tag{3}$$

where the variables have been defined previously, and the subscripts *bf* and *nf* refer to the base fluid and nanofluid, respectively. On the other hand, under turbulent conditions the relationship between the heat transfer coefficient (*h*) for the nanofluids prepared and the base fluid was considered as a *Figure of Merit*, which is known as the Dittus-Boelter equation. Mathematically, it is given by [61]

$$FoM = \frac{h_{nf}}{h_{bf}} = \left(\frac{\rho_{nf}}{\rho_{bf}}\right)^{0.8}\left(\frac{k_{nf}}{k_{bf}}\right)^{0.6}\left(\frac{C_{P,nf}}{C_{P,bf}}\right)^{0.4}\left(\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}}\right)^{-0.4} \tag{4}$$

where the variables have been defined above. If this ratio is higher than 1, an improvement in the efficiency of the heat transfer process is obtained. In terms of the efficiency of the heat transfer process, an increase in dynamic viscosity is considered a disadvantage because it can affect different elements inside solar plants; however, an increase in density, isobaric specific heat and thermal conductivity values are beneficial.

Thus, the *FoM* for both laminar and turbulent conditions were estimated for the nanofluids at the temperature at which the isobaric specific heat and thermal conductivity were measured. Their density and the dynamic viscosity were estimated at these temperatures. Fig. 8 shows the values obtained for the *FoMs* for the laminar and turbulent flows obtained. Under laminar flow conditions, all the nanofluids showed values below 4 (see Fig. 8A), which means the nanofluid is more efficient than the base fluid. However, in some cases this *FoM* gives negative values because the thermal conductivity of the nanofluid is lower than that of the base fluid. In these cases, the efficiency of heat transfer processes is not improved. On the other hand, the most interesting case for concentrating solar power applications is the analysis under turbulent flows conditions. In this case, the Dittus-Boelter equation was used as a *FoM*. Fig. 8B shows the values obtained for the nanofluids prepared. It is possible to observe that the improvement in the efficiency of the heat transfer process is greater for the nanofluid prepared using sonication treatment and ODT as a surfactant. For this nanofluid, the improvement obtained is about 20%. In the case of the nanofluid without ODT, the improvement in the heat transfer process obtained is about 5%. Thus, the ODT clearly affected the performance of the nanofluid. When ODT was used the efficiency of the heat transfer process improved at all the temperatures and the enhancement was up to 20%, as is shown in Fig. 8B.

In turn, the effect of the use of nanofluids on the efficiency of the collectors used in CSP plants can be studied from the outlet temperature. The heat flux from the surface of the receiver to the heat transfer fluid is defined as $q_s'' = h\Delta T = h(T_s - T_{m,o})$, where T_s is the temperature on the surface of the pipe, and $T_{m,o}$ is the mean temperature of the base fluid at the pipe outlet. For a constant solar irradiance of 1000 W m^{-2}, q_s'' and T_s are considered, and thus ΔT for the base fluid and for the nanofluids can be compared. Mathematically, this can be expressed as $(\Delta T_{nf}/\Delta T_{bf}) = (h_{bf}/h_{nf})$. Then, if $(\Delta T_{nf}/\Delta T_{bf}) < 1$, $T_{m,o}$ is higher when the nanofluid is used, and the efficiency of the collector is improved, because the outlet temperature rises. So, Fig. 8C shows the values of $(\Delta T_{nf}/\Delta T_{bf})$ obtained. It is possible to observe that using ODT as a surfactant led to an increase of the outlet temperature, and therefore an increase in the efficiency of the solar collectors.

Thus, it can be concluded that the thermal properties of the nanofluid with ODT were drastically better than those of the base fluid and could therefore be a promising alternative as a heat transfer system in concentrating solar power applications. This nanofluid could be tested in CSP systems with the aim of reducing the cost of producing electricity and improving the global efficiency of the plants.

Fig. 7. (A) Thermal conductivity values obtained, and (B) the improvement in thermal conductivity with regard to the base fluid for the nanofluid prepared.

Fig. 8. (A) Ratio between dynamic viscosity increase (*DVI*) and thermal conductivity enhancement (*TCE*) used as a *FoM* for laminar flow conditions, (B) the ratio between the heat transfer coefficient of the nanofluid with regard to base fluid, used as a *FoM* under turbulent flow conditions, and (C) analysis of the outlet temperature in solar collectors.

Fig. 9. RDFs for Pt-O (A), Pt-N (B) at 100, 300 and 500 K in the Pt_Nf + DDA system.

3.4. Molecular dynamics: structural properties

The experimental results shown above reveal that the presence of ODT as a surfactant in the nanofluid improves the efficiency of the heat transfer processes. In this sense, it is of interest to explore the internal structure and layout of the molecules around the nanoparticle as they must play an important role in this enhanced performance. Thus, a molecular dynamics study was performed to determine how the presence of DDA and ODT affects the Pt nanofluid at a molecular level. To this end, the Pt_Nf + DDA and Pt_Nf + DDA + ODT systems were compared at 100, 300 and 500 K. In this study, theoretical Pt_Nf + DDA and Pt_Nf + DDA + ODT systems are referred to the experimental Pt_Nf + DDA + U and Pt_Nf + DDA + U + ODT systems, respectively. The analysis were performed with regard to the centre of mass of the Pt cell, so, unless stated otherwise, any reference to Pt in the discussion means the centre of mass of the unit cell.

3.4.1. Pt_Nf + DDA system

Fig. 9 shows the radial distribution functions (RDFs) for the Pt_Nf + DDA system at different temperatures. Analysing the RDFs of the Pt-O pair makes it possible to deduce the number of O atoms around the Pt cell that belong to diphenyl oxide molecules from the base fluid. Fig. 9A shows the presence of a peak centred around 5 Å that begins to lose intensity and widens as the temperature increases. At 100 K there is a small peak centred around 7 Å that is not present at 300 K; it combines with the first peak at 5 Å making it wider. Integration up to 8.5 Å reveals the presence of 6 and 7 atoms at 100 and 300 K, respectively. However, at 500 K the integral shows the presence of 5 O atoms that belong to 5 diphenyl oxide molecules.

For the description of the interaction between the Pt and the DDA, the N of the DDA was taken for reference to be indicative of the number of molecules around the nanoparticle. Fig. 9B shows the RDFs for the Pt-N pair at different temperatures. In general, as occurred with the Pt-O pair, a peak is observed centred at 5 Å that becomes less intense and wider at 500 K. Integrating the RDFs up to 8.5 Å, at 100 and 300 K, six DDA molecules can be seen in the first layer around the Pt. Meanwhile, at 500 K, another molecule is incorporated, making 7 molecules, which must occupy a larger area of space between a first layer and a second one further from the Pt cell.

Analysing spatial distribution functions (SDFs) also makes it possible to determine how the base fluid and DDA molecules are arranged around the Pt and to see how the system evolves with changes in temperature. Fig. 10 shows the SDF for the system in a radius of 9 Å around the centre of mass of the Pt cell (Fig. 10A) and the structure associated with it (Fig. 10B). The hydrogen and carbon atoms from the rings, and the surfactant chains were not included in the analysis of the SDF to keep the images clear. An initial look at Fig. 10A shows a loss of definition of the spatial distributions as the temperature rises, which is indicative of a dynamic system. At 100 K (Fig. 10A), six O atoms (red[1] lobes) from the diphenyl oxide molecules can be seen oriented towards the central Pt atom. The blue lobes are C atoms attached to the O atoms of the diphenyl oxide (CO). Six orange lobes can be seen around the Pt that correspond to the N atoms of the DDA. At 300 K a decrease in the definition of the SDF is observed and the red (O atoms) and orange colours that occupy an inner layer around the Pt stand out. Meanwhile, at 500 K the presence of orange lobes corresponding to DDA molecules is of particular note. This result is coherent with the widening and long tails of the RDFs of the Pt-O and Pt-N pairs, indicative of a dynamic system in which exchanges take place between diphenyl oxide and DDA molecules as the temperature increases. At low temperatures (100 K), there are 6 diphenyl oxide molecules in the inner layer around the Pt cell and another molecule is incorporated at room temperature (Fig. 10B). However, at high temperatures (500 K) one of the diphenyl oxide molecules moves away from the Pt cell and occupies a position in a second layer further from the nanoparticle (Fig. 10B). This movement of diphenyl oxide molecules at 500 K is accompanied by a DDA molecule being incorporated into the inner layer around the Pt cell, resulting in 7 DDA molecules (Fig. 10B). This result is also in agreement with wide peaks being observed in the RDFs as the temperature rises. When only DDA is found in the nanofluid, the presence of an inner layer of molecules around the nanoparticles is to be expected due to the favourable interaction between Pt and N [62].

3.4.2. Pt_Nf + DDA + ODT system

Fig. 11 includes the RDFs for the Pt_Nf + DDA + ODT system at 100, 300 and 500 K. Fig. 11A shows the RDFs for the Pt-O pair. At 100 K, the RDF shows an intense, well-defined peak at around 5 Å that integrates two O atoms and is accompanied by other less intense peaks, totalling seven O atoms when integrated up to *c.a.* 9 Å. As the temperature rises, the first peak becomes less intense, broader and its tail longer. The integral of the RDFs up to 9 Å at 300 and 500 K indicates that there are 6 and 7 oxygen atoms, respectively. The RDFs for the Pt-N pair (Fig. 11B) are very similar to that of the Pt_Nf + DDA system. At 100 K there is an intense peak centred at 5 Å and another centred at 8 Å that integrate to 2 and 1 N atoms, respectively. As the temperature rises the peak centred at 5 Å becomes less intense and broader. The integral of this peak up to 9 Å corresponds to 3 and 2 N atoms, at 300 and 500 K, respectively. This means that, at high temperatures, a DDA molecule distances itself from the inner layer around the Pt, unlike what occurred in the Pt_Nf + DDA system. Fig. 11C includes the RDF for the description of the interaction between the Pt and the S atom of the ODT surfactant at 100, 300 and 500 K. The S atom was chosen as representative of the ODT molecule. At 100 K, a well-defined peak is observed centred at 5.4 Å that integrates 3 S atoms corresponding to 3 ODT molecules. This peak is indicative of strong orientation binding [15,63]. As the temperature increases, the peak loses its intensity and structure, a shoulder appearing around 7 Å and a tail. At 300 and 500 K, the peak centred at 5.4 Å integrates 2 and 1 S atom, respectively. However, when integrated under the long tail of the RDF including the low intensity peak centred at 10 Å, there are a total of 3 and 2 S atoms at 300 and 500 K, respectively. The long tails of these RDFs suggest that there is movement of ODT molecules from an inner to an outer layer of the Pt unit cell. This movement of ODT molecules and the increased number of diphenyl oxide molecules favours the generation of a lattice around the nanoparticle, as the SDF study will show below; this is linked with an increase in the isobaric specific heat.

Fig. 12A and B show the SDFs of the Pt_Nf + DDA + ODT system and its associated structures. As with Fig. 10, the H and C atoms from the rings, and the surfactant chains were not included in the analysis of the SDF to keep the images clear. As the temperature rises, the spatial distributions become less defined, indicative of a dynamic system in which movement of molecules must take place, as was the case with the Pt_Nf + DDA system (Fig. 10A). At 100 K, three yellow and orange lobes can be seen in an inner layer around the Pt that belong to three ODT and DDA molecules, respectively. There are also 7 red lobes (O atoms) with their respective blue lobes of the C atoms linked to the O atoms (CO) of the diphenyl oxide (Fig. 12A). At 300 K, there are six diphenyl oxide molecules but the three ODT and DDA molecules remain, although the yellow and orange lobes are broader, which is indicative of movement of the molecules around the Pt cell, making it quite labile. So much so that at 500 K only two ODT and DDA molecules remain in the inner layer close to the Pt cell (Fig. 12B). This decrease in the number of ODT and DDA molecules involves diphenyl oxide molecules moving nearer to the Pt at high temperatures (Fig. 12B), which is in agreement with the width and long tail of the RDFs of the Pt-O, Pt-S and Pt-N pairs (Fig. 11).

Finally, although the C atoms from the biphenyl molecule were not included in the SDFs, they were included in their associated structures

[1] For interpretation of color in Figs. 10 and 12, the reader is referred to the web version of this article.

Fig. 10. (A) SDFs from the Pt_Nf + DDA nanofluid at different temperatures. (B) Structure around the Pt in the nanofluid system at 100, 300 and 500 K.

Fig. 11. RDFs for Pt-O (A), Pt-N (B) and Pt-S (C) pairs in the 100–500 K range in the Pt_Nf + DDA + ODT system.

(Figs. 10B and 12B). Figs. 10B and 12B are clear evidence that the biphenyl molecules play a less significant role than the diphenyl oxide molecules in the first layer around the Pt, a feature that has been observed previously for other systems [8,14,15].

3.4.3. Pt_Nf + DDA vs Pt_Nf + DDA + ODT systems

A comparison of the Pt_Nf + DDA and Pt_Nf + DDA + ODT systems makes it possible to see how the ODT affects the nanofluid. Fig. 13 shows the layout of the surfactants around the Pt cell for the Pt_Nf + DDA and Pt_Nf + DDA + ODT systems as the temperature increases. When only DDA is present in the system (Fig. 13A), a large number of DDA molecules are found around the Pt. These molecules and their respective chains, along with well-established stability of Pt-N [62], must generate steric hindrance that impedes the diphenyl oxide molecules from approaching the metal, limiting the heat flow.

However, a more favourable situation with regard to heat transfer is found when there are both ODT and DDA in the system (Fig. 13B). In that regard, it is important to remember that ODT molecules have a longer carbon chain than DDA molecules. In the Pt_Nf + DDA + ODT system, as the temperature rises, the presence of ODT and DDA creates a more flexible lattice between the first and second layers around the Pt, which must facilitate the exchange of particles due to Brownian movement. The ODT and DDA molecules must compete to interact with the Pt, resulting, at high temperatures, in a decrease in the number of surfactant molecules around the metal in comparison with the Pt_Nf + DDA system. Likewise, the base fluid takes advantage of this possible competition between the two surfactants to incorporate more diphenyl oxide molecules into the first layer, which, as mentioned above, is related with producing nanofluids with enhanced thermal capabilities [8,14,15]. In this sense, the molecular lattice generated in the Pt_Nf + DDA + ODT system will reduce the number of collisions between particles, favouring energy transfer and increasing thermal conductivity

Fig. 12. (A) SDFs from the PT_Nf + DDA + ODT at different temperatures. (B) Structure around the Pt in the PT_Nf + DDA + ODT system at 100, 300 and 500 K.

[33]. In short, the presence of ODT leads to competition with the DDA to interact with the metal and results in the incorporation of more diphenyl oxide molecules into the first layer around the Pt as the temperature rises. This result is a molecular explanation of the effect of ODT on the experimental performance observed in the Pt_Nf + DDA + ODT system.

4. Conclusions

This study presents the performance of nanofluids based on Pt nanoparticles for use in CSP applications. As the base fluid, the eutectic mixture of diphenyl oxide (73.5%) and biphenyl (26.5%) was used. This fluid is typically used in CSP plants based on parabolic through

Fig. 13. Structures of the surfactant molecules around the Pt cell in the PT_Nf + DDA (A) and PT_Nf + DDA + ODT (B) systems at 100, 300 and 500 K.

collectors. In turn, Pt nanoparticles were synthesized and dispersed in a HTF typically used in CSP plants. The Pt nanoparticles were characterized using TEM, XRD and XPS. The presence of metallic Pt nanoparticles was confirmed.

The Pt nanoparticles were transferred to the base fluid using DDA as a phase transfer agent. DDA takes the role of the surfactant too. The nanoparticles were dispersed using ultrasonication with two nanofluids and without sonication in the case of another. An analysis was also performed of the addition of another surfactant, namely ODT. The stability of the nanofluids was analysed by means UV–vis spectroscopy, particle size and ζ potential measurements. The nanofluids treated with ultrasonication were more stable, implying that sonication is needed to disperse the nanoparticles effectively. Furthermore, density, dynamic viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity were measured to analyse the performance of the nanofluids. The density and dynamic viscosity values increased slightly, by up to 0.25% and 4% respectively. The isobaric specific heat increased slightly for the nanofluid treated with sonication and incorporating ODT, but decreased for the nanofluid without ODT. Moreover, increased thermal conductivity was found for all the nanofluids. This increase was up to 37% for the nanofluid with ODT and up to 17% for the nanofluid without. These properties were included in a FoM to analyse the enhancement of the heat transfer process. For the nanofluid with ODT, the heat transfer process increased by up to 20%, and for the nanofluid without the increase was by up to 5%. So, the nanofluid prepared with sonication and with ODT presented good stability and enhanced thermal properties and would seem to be a promising alternative to the typical HTF used in CSP plants.

In addition, to determine the effect of the presence of ODT on the systems and its effect at different temperatures, molecular dynamics calculations were performed at 100, 300 and 500 K. In the Pt_Nf + DDA + ODT system, ODT and DDA molecules appear to compete to interact with the Pt, which facilitates the entry of base fluid molecules into the layer closer to the metal. It can be seen that increases in temperature favour a flexible lattice formed of ODT and DDA chains around the Pt; the ODT chains are longer than the DDA ones. This lattice enables diphenyl oxide molecules to move closer to the metal, which favours heat transfer and consequently enhances the thermal properties of the nanofluid. In the DDA system, increasing the temperature favours the interaction between the Pt and the N atoms of the DDA, there being 7 DDA molecules around the Pt, which hinders the flow of heat in comparison with the Pt_Nf + DDA + ODT system.

For this reason, the Pt_Nf + DDA + ODT system presents favourable conditions for use as a nanofluid in CSP.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Economia y Competitividad (MINECO) of the Spanish Government [Grant No. ENE2014-58085-R and Grant No. UNCA15-CE-2945].

Calculations were made through CICA - Centro Informático Científico de Andalucía (Spain).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.07.062.

References

[1] Khan J, Arsalan MH. Solar power technologies for sustainable electricity generation - a review. Renew Sustain Energy Rev 2016;55:414–25.
[2] Desideri U, Zepparelli F, Morettini V, Garroni E. Comparative analysis of concentrating solar power and photovoltaic technologies: technical and environmental evaluations. Appl Energy 2013;102:765–84.
[3] Devabhaktuni V, Alam M, Depuru SSSR, Green RC, Nims D, Near C. Solar energy: trends and enabling technologies. Renew Sustain Energy Rev 2013;19:555–64.
[4] Fernandez-Garcia A, Zarza E, Valenzuela L, Perez M. Parabolic-trough solar collectors and their applications. Renew Sustain Energy Rev 2010;14:1695–721.
[5] Mwesigye A, Huan ZJ, Meyer JP. Thermodynamic optimisation of the performance of a parabolic trough receiver using synthetic oil-Al2O3 nanofluid. Appl Energy 2015;156:398–412.
[6] Chandrasekar M, Suresh S, Senthilkumar T. Mechanisms proposed through experimental investigations on thermophysical properties and forced convective heat transfer characteristics of various nanofluids - a review. Renew Sustain Energy Rev 2012;16:3917–38.
[7] Lee S, Choi SUS, Li S, Eastman JA. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles. J Heat Trans-T Asme 1999;121:280–9.
[8] Navas J, Sanchez-Coronilla A, Martin EI, Teruel M, Gallardo JJ, Aguilar T, et al. On the enhancement of heat transfer fluid for concentrating solar power using Cu and Ni nanofluids: an experimental and molecular dynamics study. Nano Energy 2016;27:213–24.
[9] Timofeeva EV, Yu WH, France DM, Singh D, Routbort JL. Nanofluids for heat transfer: an engineering approach. Nanoscale Res Lett 2011;6.
[10] Yoo DH, Hong KS, Yang HS. Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids. Thermochim Acta 2007;455:66–9.
[11] Andreu-Cabedo P, Mondragon R, Hernandez L, Martinez-Cuenca R, Cabedo L, Julia JE. Increment of specific heat capacity of solar salt with SiO_2 nanoparticles. Nanoscale Res Lett 2014:9.
[12] Shin D, Banerjee D. Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic. Int J Heat Mass Transf 2014;74:210–4.
[13] Singh D, Timofeeva EV, Moravek MR, Cingarapu S, Yu WH, Fischer T, et al. Use of metallic nanoparticles to improve the thermophysical properties of organic heat transfer fluids used in concentrated solar power. Sol Energy 2014;105:468–78.
[14] Gomez-Villarejo R, Martin EI, Navas J, Sanchez-Coronilla A, Aguilar T, Gallardo JJ, et al. Ag-based nanofluidic system to enhance heat transfer fluids for concentrating solar power: nano-level insights. Appl Energy 2017;194:19–29.
[15] Gomez-Villarejo R, Navas J, Martin EI, Sanchez-Coronilla A, Aguilar T, Gallardo JJ, et al. Preparation of Au nanoparticles in a non-polar medium: obtaining high-efficiency nanofluids for concentrating solar power. an experimental and theoretical perspective. J Mater Chem A 2017;5:12483–97.
[16] Yu WH, France DM, Routbort JL, Choi SUS. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements. Heat Transfer Eng 2008;29:432–60.
[17] Otanicar T, Phelan P, Prasher R, Rosengarten G, Taylor R. Nanofluid-based direct absorption solar collector. J Renew Sustain Energy 2010;2. 033102-1-13.
[18] Taylor R, Phelan P, Otanicar T, Adrian R, Prasher R. Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors. Nanoscale Res Lett 2011;6. 225-1-11.
[19] Mu L, Zhu Q, Si L. Radiative properties of nanofluids and performance of a direct solar absorber using nanofluids. In: ASMEeditor. ASME 2009 second international conference on micro/nanoscale heat and mass transfer. Shanghai: ASME; 2009. p. 549-53.
[20] An W, Zhang J, Zhu T, Gao N. Investigation on a spectral splitting photovoltaic/thermal hybrid system based on polypyrrole nanofluid: preliminary test. Renew Energy 2016;86:633–42.
[21] An W, Wu J, Zhu T, Zhu Q. Experimental investigation of a concentrating PV/T collector with Cu9S5 nanofluid spectral splitting filter. Appl Energy 2016;184:197–206.
[22] Aguilar T, Navas J, Sánchez-Coronilla A, Martín EI, Gallardo JJ, Martínez-Merino P, et al. Investigation of enhanced thermal properties in NiO-based nanofluids for concentrating solar power applications: a molecular dynamics and experimental analysis. Appl Energy 2018;211:677–88.
[23] Yasinskiy A, Navas J, Aguilar T, Alcantara R, Gallardo JJ, Sanchez-Coronilla A, et al. Dramatically enhanced thermal properties for TiO_2-based nanofluids for being used as heat transfer fluids in concentrating solar power plants. Renew Energy 2018;119:809–19.
[24] Wen DS, Lin GP, Vafaei S, Zhang K. Review of nanofluids for heat transfer applications. Particuology 2009;7:141–50.
[25] Mohammed HA, Al-Aswadi AA, Shuaib NH, Saidur R. Convective heat transfer and fluid flow study over a step using nanofluids: a review. Renew Sustain Energy Rev 2011;15:2921–39.
[26] Verma SK, Tiwari AK. Progress of nanofluid application in solar collectors: a review. Energy Convers Manage 2015;100:324–46.
[27] Eastman JA, Choi SUS, Li S, Yu W, Thompson LJ. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. Appl Phys Lett 2001;78:718–20.
[28] Li YJ, Zhou JE, Tung S, Schneider E, Xi SQ. A review on development of nanofluid preparation and characterization. Powder Technol 2009;196:89–101.
[29] Kinoshita K, Stonehart P. Modern aspect of electrochemisty. New York: Plenum Press; 1996.
[30] Klabunde KJ, Mohs C. Chemistry of advance materials. New York: Wiley-VCH; 1998.
[31] Park KW, Choi JH, Kwon BK, Lee SA, Sung YE, Ha HY, et al. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. J Phys Chem B 2002;106:1869–77.
[32] Sarsam WS, Amiri A, Zubir MNM, Yarmand H, Kazi SN, Badarudin A. Stability and thermophysical properties of water-based nanofluids containing triethanolamine-treated graphene nanoplatelets with different specific surface areas. Colloid Surf A 2016;500:17–31.
[33] Angayarkanni SA, Philip J. Review on thermal properties of nanofluids: recent developments. Adv Colloid Interf 2015;225:146–76.
[34] Murdock RC, Braydich-Stolle L, Schrand AM, Schlager JJ, Hussain SM.

Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to In vitro exposure using dynamic light scattering technique. Toxicol Sci 2008;101:239–53.
[35] Rai N, Siepmann JI. Transferable potentials for phase equilibria. 9. explicit hydrogen description of benzene and five-membered and six-membered heterocyclic aromatic compounds. J Phys Chem B 2007;111:10790–9.
[36] Rai N, Siepmann JI. Transferable potentials for phase equilibria. 10. Explicit-hydrogen description of substituted benzenes and polycyclic aromatic compounds. J Phys Chem B 2013;117:273–88.
[37] Martin MG, Siepmann JI. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. J Phys Chem B 1998;102:2569–77.
[38] Martin MG, Siepmann JI. Novel configurational-bias Monte Carlo method for branched molecules. Transferable potentials for phase equilibria. 2. United-atom description of branched alkanes. J Phys Chem B 1999;103:4508–17.
[39] Wick CD, Stubbs JM, Rai N, Siepmann JI. Transferable potentials for phase equilibria. 7. Primary, secondary, and tertiary amines, nitroalkanes and nitrobenzene, nitriles, amides, pyridine, and pyrimidine. J Phys Chem B 2005;109:18974–82.
[40] Wyckoff RWG. Crystal structures. 2nd ed. New York: Interscience Publishers; 1963.
[41] Sebesta F, Sláma V, Melcr J, Futera Z, Burda JV. Estimation of transition-metal empirical parameters for molecular mechanical force fields. J Chem Theo Comput 2016;12:3681–8.
[42] Smith W, Forester TR. DL_POLY_2.0: a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. J Mol Graphics. 1996;14:136–41.
[43] Martinez JM, Martinez L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. J Comput Chem 2003;24:819–25.
[44] Allen MP, Tildesley DJ. Computer simulation of liquids. Clarendon, Oxford; 1989.
[45] Company TD. Dowtherm A. Heat transfer fluid. Product Technical Data. VLL0-V0100-MA-001; 1997.
[46] Martin EI, Sanchez-Coronilla A, Navas J, Gomez-Villarejo R, Martinez-Merino P, Alcantara R, et al. Revealing at the molecular level the role of the surfactant in the enhancement of the thermal properties of the gold nanofluid system used for concentrating solar power. PCCP 2018;20:2421–30.
[47] Potemkin DI, Filatov EY, Zadesenets AV, Sobyanin VACO. preferential oxidation on Pt0.5Co0.5 and Pt-CoOx model catalysts: catalytic performance and operando XRD studies. Catal Commun 2017;100:232–6.
[48] Toghan A, Khodari M, Steinbach F, Imbihl R. Microstructure of thin film platinum electrodes on yttrium stabilized zirconia prepared by sputter deposition. Thin Solid Films 2011;519:8139–43.
[49] Naumkin AK-VAVG, W S, Powell CJ. NIST Standard Reference Database 20, Version 41, Gaithersburg; 2012.
[50] Yu W, Xie HQ. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. J Nanomater 2012.
[51] Chakraborty S, Sarkar I, Haldar K, Pal SK, Chakraborty S. Synthesis of Cu-Al layered double hydroxide nanofluid and characterization of its thermal properties. Appl Clay Sci 2015;107:98–108.
[52] Zhu HT, Lin YS, Yin YS. A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids. J Colloid Interf Sci 2004;277:100–3.
[53] Hwang Y, Lee JK, Lee CH, Jung YM, Cheong SI, Lee CG, et al. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids. Thermochim Acta 2007;455:70–4.
[54] Wang BG, Wang XB, Lou WJ, Hao JC. Ionic liquid-based stable nanofluids containing gold nanoparticles. J Colloid Interf Sci 2011;362:5–14.
[55] Das SK, Choi SUS, Yu W, Pradeep T. Nanofluids: science and technology. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2008.
[56] Gupta M, Singh V, Kumar R, Said Z. A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications. Renew Sustain Energy Rev 2017;74:638–70.
[57] Cabaleiro D, Gracia-Fernandez C, Legido JL, Lugo L. Specific heat of metal oxide nanofluids at high concentrations for heat transfer. Int J Heat Mass Transf 2015;88:872–9.
[58] Mousavi NSS, Kumar S. Effective heat capacity of ferrofluids - analytical approach. Int J Therm Sci 2014;84:267–74.
[59] Shin D, Banerjee D. Enhanced specific heat capacity of nanomaterials synthesized by dispersing silica nanoparticles in eutectic mixtures. J Heat Trans-T Asme 2013;135.
[60] Prasher R, Song D, Wang JL, Phelan P. Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications. Appl Phys Lett 2006;89.
[61] Dittus FW, Boelter LMK. Pioneers in heat-transfer - heat-transfer in automobile radiators of the tubular type (Reprinted from University of California Publications in Engineering, Vol 2, Pg 443–461, 1930. Int Commun Heat Mass. 1985;12:3–22.
[62] Greenwood NN, Earnshaw A. Chemistry of the elements. Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann; 1997.
[63] Annapureddy HVR, Nune SK, Motkuri RK, McGrail BP, Dang LEX. A combined experimental and computational study on the stability of nanofluids containing metal organic frameworks. J Phys Chem B 2015;119:8992–9.

Anexo 5

Experimental characterization and theoretical modelling of Ag and Au-nanofluids: A comparative study of their thermal properties

Copyright © 2018 by American Scientific Publishers
All rights reserved.
Printed in the United States of America

Journal of Nanofluids
Vol. 7, pp. 1–10, 2018
(www.aspbs.com/jon)

Experimental Characterization and Theoretical Modelling of Ag and Au-Nanofluids: A Comparative Study of Their Thermal Properties

R. Gómez-Villarejo[1,*], E. I. Martín[2], A. Sánchez-Coronilla[3], T. Aguilar[1], M. Teruel[1], R. Alcántara[1], I. Carrillo-Berdugo[1], C. Fernández-Lorenzo[1], and J. Navas[1]

[1]*Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, E-11510 Puerto Real (Cádiz), Spain*
[2]*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, E-41012 Sevilla, Spain*
[3]*Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, E-41012 Sevilla, Spain*

This article reports the preparation and characterization of nanofluids based on the heat transfer fluid (HTF) commonly used in concentrating solar power (CSP) plants. Nanofluids were prepared with commercial Ag nanoparticles and synthesized Au nanoparticles which were dispersed into a base fluid composed by a eutectic mixture of two stable compounds: diphenyl oxide and biphenyl. Both sets of nanofluids were characterized attending to its physical and chemical stability and the possible improvement on thermal properties respect to base fluid. Moreover, a theoretical analysis was achieved by Molecular Dynamics simulations to obtain a greater knowledge about this kind of systems through the study of the different interactions between the metal and the molecules of the base fluid. The results showed that the incorporation of Ag nanoparticles into a base fluid improves significantly thermal properties such as isobaric specific heat and thermal conductivity, giving an enhancement of its heat transfer coefficient. Theoretical analysis revealed that the arrangement of molecules of base fluid around the Ag nanoparticle favors the improvement of thermal properties. On his part, addition of Au nanoparticles into the base fluid did not produce any increment of thermal properties with regard to base fluid, and the theoretical analysis showed a minor participation of diphenyl oxide molecules in a first layer of Au nanoparticle.

KEYWORDS: Nanofluid, Concentrating Solar Power, Heat Transfer Process, Molecular Dynamics.

ARTICLE

1. INTRODUCTION

During last decades heat transfer management has been introduced in most industrial processes and the development of high performance thermal systems for heat transfer have become a primary challenge. Due to an accelerated population and industrial growth, the daily consumption of energy forces society to look for alternative energies that may replace fossil-based energy sources and it allows us to respond to a huge world demand without generating an environmental impact on the planet.[1,2] Renewable sources such as solar, eolic and geothermal energies are excellent alternatives due to their good availability and environmental innocuousness so that they can be used to a large extent.[3–6] Particularly, solar energy is considered as the energy of our future and concentrating solar power (CSP) has emerged as an attractive option due to its potential to meet base load applications.[7] The operating mechanism of CSP is based on focusing solar radiation by using parabolic mirrors to concentrate radiation towards an absorbing tube that may be in solar tower systems or parabolic dishes, where the heat is collected by a thermal energy carrier called heat transfer fluid (HTF).[8–11] HTF can operate directly as a driver towards a turbine to produce power or, more commonly, to be combined with a heat exchanger in a secondary cycle with other fluid.[11–13] This type of devices can reach temperatures about 400–500 °C and it possible to capture sunlight efficiently during winter thanks to the geometrical configuration of mirrors.[7]

Improving heat transfer efficiency in CSP plants is one of the keys to obtain a better performance of these systems.[2] One of the effective methods that has opened a wide field of research is to replace the working HTF with fluid containing nanoparticles that improve the thermophysical properties of the original HTF. This type of fluids are called nanofluids.[14–16]

Nanofluids are a new type of HTF that are formed by the colloidal suspension of nano-sized particles within a

*Author to whom correspondence should be addressed.
Email: roberto.gomezvi@uca.es
Received: 30 January 2018
Accepted: 14 March 2018

base fluid. Previous reports showed thermal conductivity enhancements up to 40% for copper-based nanofluids[17] and about 18% for silver-based nanofluids[18] using ethylene glycol as base fluid in both cases. In addition, metal oxide nanoparticles such as Al_2O_3, TiO_2 or WO_3 also enhance thermal conductivity values.[19–20] Water or ethylene glycol are typically used as base fluid for its application in low temperatures systems. In contrast, a smaller fraction of the published researches are focused on those fluids commonly used in CSP plants. This type of HTF, usually organic oils, can be thermally stable at the operating temperature range of 70–550 °C.[21]

This report aims to compare Ag-based and Au-based nanofluids from both experimental and theoretical points of view. Nanofluids have been prepared in a commonly used HTF for CSP plants, which is an eutectic mixture of biphenyl ($C_{12}H_{10}$) and diphenyl oxide ($C_{12}H_{10}O$). Recent studies showed an improvement of thermal properties for copper-based[22] and gold-based nanofluids[23] using this type of base fluid. Ag commercial nanoparticles and Au synthesized nanoparticles have been used to prepare three nanofluids of each metal in three different mass fractions. Each set of nanofluids has been characterized to check its physical and chemical stability and to confirm any possible improvement in thermal properties with respect to the base fluid caused by the addition of metal nanoparticles. Properties such as density, viscosity, isobaric specific heat and thermal conductivity were measured. The comparison of both kind of nanofluids prepared following the same procedure is really interesting in order to compare their efficiencies as HTF. In addition, to understand the behavior of these nanofluids at the molecular level, the study of structural properties was carried out by Molecular Dynamics simulations. Radial distribution functions (RDF) and spatial distribution functions (SDF) were calculated to compare both systems and to study the interactions between the metal and the molecules of base fluid. This rationalization the behavior of the nanofluid systems is of great interest in order to understand the thermal properties found.

2. METHODS

2.1. Preparation of Nanofluids

Nanofluids studied in this work were prepared following a two-step method.[24] This method is extensively used in the preparation of nanofluids by mixing the base fluid with nanopowders obtained from different mechanical, physical and chemical routes. Au nanoparticles were synthesized by the citrate reduction method, using sodium citrate ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, purity >99.0%, supplied by PanReac AppliChem©) as reduction agent, and using tetrachloroauric acid ($HAuCl_4$, assay 99.9%, Sigma-Aldrich©) as Au precursor agent. This reduction method constitutes the first step in the nanofluid preparation. In the case of Ag nanofluid, we have used commercial nanoparticles (purity ≥99%, density 10.490 kg m^{-3} at 298 K, Sigma-Aldrich©) with a particle size lower than 100 nm. The second step consists on dispersing the nanomaterial in the base fluid. In this study, a commercial heat transfer fluid was used as base fluid, it is composed of the eutectic mixture of biphenyl ($C_{12}H_{10}$, 26.5%) and diphenyl oxide ($C_{12}H_{10}O$, 73.5%), supplied by the Dow Chemical Company©, model DowthermA. Both compounds show practically the same vapor pressure, consequently, the mixture can be treated as if it was a single compound.

Three nanofluids of each metal, with a mass nanoparticle concentration of $0.5 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$ and $5.0 \cdot 10^{-4}$ wt.% were prepared by dilution of other nanofluid with 0.01 wt.% and the same amount of polyethylene glycol (PEG, average molecular: 5000–7000, supplied by PanReac AppliChem©). All nanofluids were prepared using 100 mL of the base fluid. A sonication method was used in all of them to obtain the dispersion of nanoparticles. It was applied for 3 hours (∼50 W output power) using a Sonics Vibra Cell VCX 750 sonicator, controlling the temperature at 293 K in a thermal bath.

2.2. Characterization of Nanofluids

Several properties of nanofluids prepared were characterized to prove the possible enhancement of heat transfer process for its application in Concentrating Solar Power (CSP) plants.

To determine the chemical and physical stability of nanofluids, two properties were studied. Chemical stability was analyzed by visible spectroscopy. Spectra were recorded in the visible range using a system mounted in our laboratory composed of a halogen lamp (model DH-2000-BAL) as illumination source and a USB2000+ spectrometer, both supplied by OceanOptics©. Moreover, physical stability was analyzed by particle size measurements using the Dynamic Light Scattering (DLS) technique supplied by Malvern© zetasizer Nano-Z system. Measurements of particle size were recorder for one week.

Four properties were measured to verify the possible enhancement of heat transfer process of nanofluids with regard to base fluid by means the determination of the ratio of the heat transfer coefficients of nanofluids and base fluid using the Dittus-Boelter equation:

$$FoM = \frac{h_{\mathrm{nf}}}{h_{\mathrm{bf}}} = \left(\frac{\rho_{\mathrm{nf}}}{\rho_{\mathrm{bf}}}\right)^{0.8} \left(\frac{k_{\mathrm{nf}}}{k_{\mathrm{bf}}}\right)^{0.6} \left(\frac{C_{p(\mathrm{nf})}}{C_{p(\mathrm{bf})}}\right)^{0.4} \left(\frac{\mu_{\mathrm{nf}}}{\mu_{\mathrm{bf}}}\right)^{-0.4} \tag{1}$$

where h is the heat transfer coefficient, ρ is the density, k the thermal conductivity, C_P is the isobaric specific heat and μ is the dynamic viscosity,[22,25,26] and the subscripts nf and bf refer to the nanofluid and base fluid, respectively. We note that there is an improvement in the efficiency of the system whether the ratio $h_{\mathrm{nf}}/h_{\mathrm{bf}} > 1$. Thus, density was estimated by a pycnometer and dynamic viscosity was measured using a SV-10 viscometer supplied by Malvern Instruments Ltd. Both properties were measured in a thermal bath to control the temperature and

they were performed in triplicate. The isobaric specific heat measurements were performed using a Temperature Modulated Differential Scanning Calorimeter (TMDSC), supplied by Netzsch© model DSC214Polyma. A standard procedure was created to perform the measurements and can be summarized in the following points: the temperature was equilibrated at 341 K to remove contaminants and kept isothermal for 10 min; then the samples were equilibrated at 288 K and the ramped to 373 K at 1 K/min. A modulation around the studied temperatures with an amplitude of ± 1 K and a period of 120 s was programmed. Finally, cooling was performed freely. Finally, thermal conductivity was measured using the light flash technique, using a LFA467 HyperFlash equipment, supplied by Netzsch©. This technique really measures thermal diffusivity (D) which is defined as the speed of heat propagation by conduction during changes of temperature. This property is related to thermal conductivity, isobaric specific heat and density by the following equation:

$$k(T) = D(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T) \tag{2}$$

2.3. Computational Methods

2.3.1. Force Field

The TraPPE-EH force field[27,28] was used to describe inter- and intramolecular interactions between the molecules of diphenyl oxide and biphenyl that compound the base fluid. The TraPPE-EH force field treats aromatic rings and directly linked atoms as rigid entities. Phenyl rings were allowed to rotate with regard to each other around the C1–C1′ bond of the biphenyl. Parameters used in our simulations to study the metal nanoparticle were adapted to a Non-Bonded Dummy Model,[29,30] consisting on six dummy atoms distributed around a central metal particle in an octahedral geometry. The geometry of the dummy complex itself is kept rigid by the imposition of large force constants for the metal-dummy bonds. However, as there are no bonds between the dummy complex and the surrounding ligands, the overall rotation of the octahedral frame around the nucleus is plausible since no internal forces are associated. Therefore, the coordination geometry is not restricted to the geometry of the dummy model used but rather the system has the freedom to exchange ligands.

The TraPPE-EH force field and the Non-Bonded Dummy Model use Lennard-Jones (LJ) and Coulomb potential functions to represent the non-bonding interactions:

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{3}$$

where r_{ij}, ε_{ij}, σ_{ij}, q_i, q_j, and ε_0 are the distance between interaction sites i and j, the LJ well depth, the LJ diameter, the partial charges on interaction sites i and j, and the permittivity of vacuum, respectively. The Lorentz-Berthelot combining rules were used to determine LJ parameters for different interactions.

2.3.2. Simulation Details

Molecular Dynamics simulations were performed with the DLPOLY code[31] in the canonical ensemble (NVT) using a Nose-Hoover thermostat and periodic boundary conditions. The initial configurations are constructed with de PACKMOL code[32] providing cubic simulation environments with a side length chosen to keep the density of the experimental HTF at 298 K (1056 kg m^{-3}). In each and every simulation performed, the box contained a metal nanoparticle, 117 diphenyl oxide molecules and 48 biphenyl molecules.

A time step of 0.5 fs was used and the overall simulation runs lasted for 1.0 ns. For the trajectory analysis, structures were saved every 100 time steps. A cut-off distance of 9.0 Å was applied in all cases and the Ewald summation methodology[33] applied to account for the long-range electrostatic interactions.

Lastly, structural images were computed using ChemCraft 1.6.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Nanofluids Stability

Stability of nanofluids is an essential and interesting parameter to study in order to consider nanofluids as a promising alternative in real applications. So, chemical stability was analyzed to verify whether the addition of nanoparticles causes chemical changes in the base fluid. To study this, spectra were recorded in a range 400–800 nm and they are shown in Figure 1(A). Ag and Au-based nanofluids show a wide band up centered at 400–500 nm, which is typical for colloidal suspension systems, since the light is dispersed when it collides against nanoparticles. Besides, this phenomenon occurs typically at lower wavelengths.[34,35] Bands at 630 and 870 nm appear both in Au-nanofluids and the base fluid, and they can be assigned to the fluid itself. In the case of Ag-nanofluids, it appears only a soft peak at 870 nm, which also corresponds to the base fluid. Consequently, no chemical modification in the base fluid is observed due to the nanoparticles incorporation.

Likewise, physical stability of nanofluids was analyzed from particle size measurements using Dynamic Light Scattering (DLS) technique. Measurements were performed for one week, registering several measurements each day. Results obtained are shown in Figure 1(B). Particle size values obtained were higher than the nominal values for the nanoparticles because of DLS technique gives information about the hydrodynamic diameter, which is determined as the sum of the particle diameter and the thickness of the diffuse layer known as Debye length.[36] But also, for both sets of nanofluids, particle size increased rapidly for few hours after the preparation, and after it

ARTICLE

Fig. 1. (A) Visible spectra for both sets of Ag and Au nanofluids and base fluid. (B) Particle size measurements using DLS technique for Ag and Au nanofluids.

remained practically stable. The growth of the particle size was due to agglomeration phenomena that occur after the preparation, for several hours. After, the particle size was considered stable over time.

3.2. Density

Density is a property that affects significantly to heat transport. It is well-known that high density materials enhance heat transfer process.[37] Density of nanofluids was measured in accordance with the nanoparticle mass concentration. The density of the base fluid was also measured to verify the workability of the method followed, which showed a deviation below 0.1% of mean value (1056 ± 0.7 kg m^{-3}) regarding to the value provided by the supplier (1055.7 kg m^{-3}). Figure 2(A) shows density values obtained for nanofluids and base fluid. An increase

Fig. 2. Density (A) and dynamic viscosity (B) values versus nanoparticle mass concentration of Ag and Au nanofluids.

in the density of up to 1.3% for the nanofluid with the high nanoparticle content in the case of Au nanofluids, and an increase up to 0.23% for Ag nanofluid were found.

3.3. Viscosity

Viscosity plays an important role in the heat transfer process. It would be expected that the addition of nanoparticles into a base fluid causes an increase in viscosity values, and this increase is detrimental in terms of efficiency because it can affect different elements in a solar plant such as the pumping pressure or to lead to possible drops in pressure. Therefore, it is essential to control any possible increase in viscosity. Thus, viscosity was measured to correlate its influence in the heat transfer process. Viscosity of the base fluid was also measured to check the goodness of the method used. A deviation below 0.9% was found between the value obtained of base fluid (4.030 ± 0.004 mPa · s) and the value provided by the supplier (4.060 mPa · s). Figure 2(B) shows the viscosity values obtained for all of nanofluids prepared. An increase of up to 4.3% for the Au nanofluid with highest concentration of nanoparticle, and an increase of up to 4.5% in the case of Ag nanofluid with the same amount of nanoparticle were found. In addition, the results of viscosity are coherent with previous results, where viscosity increases when nanoparticles are added. The number of interactions between the nanoparticles inside the fluid considerably increasing, producing higher viscosity values.[38,39] On the other hand, the relation between viscosity and nanoparticle mass concentration is not linear for both kind of nanofluids, as the Einstein model predicts for nanofluids with low concentrations of nanoparticles.[40] This suggests the existence of particle–particle interactions, which is not considered in the Einstein model for viscosity.

3.4. Isobaric Specific Heat

Isobaric specific heat values for Au and Ag nanofluids prepared were measured in the temperature range 300–360 K following the procedure described above. Figure 3(A) shows the results obtained for both nanofluid and for the base fluid. All nanofluids incorporating Ag nanoparticles improve the isobaric specific heat values regarding to base fluid. In fact, Ag nanofluid with the highest concentration of nanoparticles shows an improvement about 7%. In the case of Au nanofluids, the values of the isobaric specific heat are close to the values for the base fluid. Only slight changes were found. To understand these results, it is necessary to know that the isobaric specific heat for solids is lower than for liquids. Thus, it would be expected that isobaric specific heat is lower for nanofluids with respect to the base fluid,[41,42] and also it decreases when the nanoparticle mass concentration increases.[46–48] Thus, fact occurs in Au nanofluid. By contrast, cases where the isobaric specific heat increase when nanoparticles are added have been reported,[44,45,49] which is the same behavior found for Ag nanofluids in this work. In this regard, Shin et al.[50,51] suggest the existence of an internal structure within the nanofluid generated by the specific interaction between the nanoparticle and the base fluid, which depends on nature and concentration of the components of the nanofluid.

3.5. Thermal Conductivity

Thermal conductivity of nanofluids prepared was measured at different temperature and the measurements were performed using the light flash technique as is described above. This technique really measures the thermal diffusivity, which is related with thermal conductivity by the Eq. (2). The thermal conductivity values obtained are shown in Figure 3(B). Ag nanofluids show an enhancement of thermal conductivity regarding to the base fluid. The highest increase, up to 6%, is found for the nanofluid incorporating the highest nanoparticle mass concentration. This result is coherent with previous reports.[52] Also, thermal conductivity for Ag nanofluids decrease as the temperature increased, following a similar tendency to the base fluid. For the case of Au nanofluid, the improvement of thermal conductivity appears significantly at high temperature, giving an enhancement up to 3% for the nanofluid with highest nanoparticle concentration.

Moreover, thermal conductivity of Ag nanofluids increased as nanoparticle mass concentration increases. Probably the interaction between base fluid/nanoparticle is the responsible of the behavior found. The nature of all the components in the nanofluid system is an important variable. The base fluid used in this work is clearly different to other typically used due to the low polarity, and therefore the interactions between the components depends on the nature of the base fluid. Also, the formation of aggregates affects to the properties of the nanofluids prepared. As reported previously, effective hear conduction through nanoparticle agglomerates leads to enhanced thermal conductivity.[53] Also, the increase in thermal conductivity for Ag nanofluids can be explained using several

Fig. 3. (A) Isobaric specific heat and (B) thermal conductivity values for Ag and Au nanofluids. Values of base fluid reported by the supplier have been included for comparison purposes. (C) Values of the ratio of the heat transfer coefficient obtained for Ag and Au nanofluids.

factors. First, the high thermal conductivity of Ag nanoparticles with respect to the base fluid. Second, other important reason is the presence of nanoparticles themselves because of the interactions between the particles, which were also observed by means of the viscosity results shown above. Third, the interactions between nanoparticles and the molecules of the base fluid could be the origin of the Brownian motion, as reported previously.[54]

3.6. Performance of the Nanofluids

To analyze the efficiency of the nanofluids in heat transfer applications, the ratio between the heat transfer coefficient of nanofluids and the base fluid is estimated by the Dittus-Boelter correlation (see Eq. (1)). Values for this ratio above 1 ($h_{nf}/h_{bf} > 1$) imply an enhancement in the efficiency of the nanofluid with regard to base fluid. The ratio of heat transfer coefficient was estimated at temperature at which isobaric specific heat and thermal conductivity were measured. Density and viscosity values were estimated using the evolution of the values reported by the supplier and considering the values measured for the nanofluids at around temperature. Thus, Figure 3(B) shows the values obtained for Ag and Au nanofluids. For Ag nanofluids, an enhancement up to 6% was obtained for the nanofluid with the highest nanoparticle mass concentration. However, Au-nanofluid did not showed a significant improvement in no case.

Therefore, Ag nanofluids would be consider as an interesting alternative to the typical fluid used as heat transfer fluid in CSP plants. Ag-nanofluids improve the thermal properties without causing modifications in nature of base fluid. Au-nanofluids do not present an improvement in the heat transfer coefficient, consequently, their application in CSP would not be logical. However, recent publications[55] report a greatest enhancement of heat transfer coefficient when Au-nanofluids are stabilizers by a surfactant. In any way, presence of surfactant allows an effective stabilization of gold nanoparticles that provides an improvement in their thermal properties. As a result, the role of surfactant is very important in the stabilization of nanofluids and it open the possibility to applicate Au-nanofluids in CSP systems.

3.7. Theoretical Analysis: Structural Properties

The study at molecular level of the nanofluidic systems was achieved by Molecular Dynamics, in order to

Fig. 4. Radial distribution functions between the Ag–O, Ag–CO, Ag–C and Ag–H pairs in Ag-nanofluid system.

obtain information about how the base fluid molecules are arranged around the metallic nanoparticle and the interactions between them. Radial distribution functions (RDF) and spatial distribution functions (SDF) are powerful tools to gain greater knowledge about the nanofluid systems at molecular scale. Through an extracted information of these function is possible to identify the interaction between the metal frameworks and the base fluid. For comparing both nanofluids, performing calculations at 300 K was chosen.

Interactions between metallic nanoparticle and molecules of base fluid were analyzed from radial distribution functions, in particular those interactions between silver and gold with four different atoms of the base fluid molecules: O atoms of diphenyl oxide, C atoms of biphenyl oxide linked to an O atom, C atoms of aromatic ring and aromatic H atoms. Figure 4 shows the analysis of the RDFs of the Ag–O, Ag–CO, Ag–C and Ag–H pairs. For Ag–O interactions, the analysis of his RDF shows an intense peak centered around 2.2 Å, which integrates for two O atoms belonging to two diphenyl oxide molecules. The small width of the peak means clearly that two molecules of diphenyl oxide are localized very close to the Ag atom. Consequently, the peak of the interaction between Ag and C linked to O in diphenyl oxide molecules is located at 3.2 Å and it integrates to four atoms; that is, two C atoms for each molecule of diphenyl oxide. For Ag–C interactions, three peaks are observed in the RDF results. The first peak is intense and it appears around 2.9 Å. It corresponds with eight C atoms. The other two peaks appear at 4.2 and 5.2 Å, and they integrate to 16 and 8 C atoms, respectively. Finally, in the case of Ag–H, another three peaks can be distinguished: a very intense peak centered at 3.8 Å and two smoother peaks at 2.4 and 5.4 Å. The integration of these peaks corresponds to 32 H atoms. With all this information, a first layer of base fluid around the silver nanoparticles may be described as two molecules of diphenyl oxide and one molecule of biphenyl around the Ag nanoparticle.

This arrangement can be better understood by the analysis of the SDF. Figure 5(A) shows the SDFs for the Ag-nanofluid system at a distance of 4.0 Å, with the silver atom in the center (green color). Red and blue spatial distributions correspond to O atoms and C atoms linked to O atoms, while C atoms from aromatic rings were assigned

Fig. 5. Spatial distribution functions for the Ag-nanofluid (A) and Au-nanofluid (C). Structures around the Ag (B) and Au (D) in the nanofluidic systems.

ARTICLE

with sky-blue color. H atoms were not included in order to clarify the image. Figure 5(B) shows a representation of the SDF in order to clarify the position of the atoms and molecules. Figures 5(A) and (B) show two molecules of diphenyl oxide oriented towards Ag atom, being O atoms close to Ag, and a molecule of biphenyl located around Ag. These molecules build a cluster that possibly stabilizes the system and causes an enhancement on thermal properties of the nanofluid due to the directionality of movement that may favor a heat transport.

For Au nanofluids, Figure 6 shows the results of RDFs for Au–O, Au–CO, Au–C and Au–H interactions. The intense peak observed on the Au–O pair is also centered at 2.2 Å, but it integrates only an O atom belonging to one diphenyl oxide molecule. A weak peak appears at 5.7 Å, which corresponds to an O atom from another diphenyl oxide molecule. For the interaction of Au–CO, the peak integrates two C atoms, corresponding to one diphenyl oxide molecule. Besides, a weak peak from 5.8 Å is observed, and it is assigned to the second molecule of diphenyl oxide. On the other hand, Ag–C interaction shows a intense peak at 2.9 Å that integrates eight C atoms and two less intense peaks at 4.2 and 5.7 Å, which correspond to 16 and 10 C atoms, respectively. Finally, an analysis of the RDF of the Ag–H interaction reveals a weak signal at 2.9 Å and a wide peak at 3.5 Å. Both integrate 1 and 15 H atoms that is a total of 16 H atoms. Last peak at 5.8 Å corresponds to other 16 H atoms.

Although the analysis of RDF for Ag and Au-nanofluid systems were calculated until 6.0 Å, in the case of Au-nanofluid is interesting to discuss the signals appearing around 5.5–6.0 Å to verify the existence of a second molecule of diphenyl oxide. Describing the atoms with the same colors previously assigned, Figures 5(C) and (D) show the SDF for the Au-nanofluid system and a representation of the molecules in a radius of 6.0 Å with the Au atom in the center (golden color). In this case, only one molecule of diphenyl oxide and one molecule of biphenyl are located around the Au atom, constituting the first layer around the metal. This layer is not totally closed, so a second molecule of diphenyl oxide appears close to this layer.

This arrangement is not enough to approximate a ratio of 2:1 of diphenyl oxide/biphenyl for Au-nanofluid as it was for the Ag-nanofluid. For that, the first layer around de Au does not cause an enhancement in thermal properties due to the number of molecules of diphenyl oxide. Literature reports that thermal properties of nanofluids have increased considerably when the distribution of molecules of base fluid around the metal nanoparticle is 3:1 of diphenyl oxide/biphenyl, which is the same proportion of the eutectic mixture that composes the base fluid.[56] In our case, Ag-nanofluids show a ratio of 2:1 and improve moderately the thermal properties of base fluid. In turn, Au-nanofluid present an intermediate ratio between 1:1 and 2:1 and it does not cause significant modifications in thermal properties of base fluid.

For instance, isobaric specific heat was calculated by Molecular Dynamics from 50 to 600 K for both nanofluids and for the base fluid, by means of the plot of the total energy versus temperature (Fig. 7). The values estimated from the slopes in these plots were $2.15 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1} for the Ag-nanofluid; $2.01 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1} for the Au-nanofluid and $1.94 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1} for the base fluid. These results are in accordance with the experimental results obtained, so that follow the same qualitative

Fig. 6. RDFs between the Au–O, Au–CO, Au–C and Au–H pairs in Au-nanofluid system.

Fig. 7. Plot of the total energy versus temperature for the base fluid (black), Au nanofluid (red) and Ag nanofluid (blue).

tendency, $C_{p(\text{Ag-nanofluid})} > C_{p(\text{Au-nanofluid})} > C_{p(\text{basefluid})}$, and this is an evidence of the possible participation from diphenyl oxide molecules in the enhancement of thermal properties.

Moreover, most recent studies show the importance of the use of surfactants in this type of systems, not only from a stability point of view but also from its capability to reorganize the system and improve thermal processes. In fact, Au-nanofluid shows a remarkable improvement on thermal properties regard to the base fluid when surfactant is added in the preparation process.[55]

4. CONCLUSIONS

In this study, nanofluids based on a heat transfer fluid composed of a eutectic mixture of diphenyl oxide and biphenyl with Ag and Au nanoparticles were prepared. Both sets of nanofluids were analyzed from an experimental and theoretical perspective.

The addition of metallic nanoparticles did not cause chemical changes in the base fluid. An increase in density and viscosity was observed for all the nanofluids prepared. Regarding to the thermal properties, Ag-nanofluids showed an increase in both isobaric specific heat and thermal conductivity. It was obtained an improve by up to 6% of heat transfer coefficient for Ag-nanofluid with regard to the base fluid according to an *FoM* based on the Dittus-Boelter correlation. Consequently, the nanofluids based on Ag nanoparticles enhance heat transfer efficiency, and therefore the application of this kind of nanofluids as HTF in CSP plants can be promising. However, Au-nanofluids did not produce neither increase in the thermal properties cited above, so its application such as HTF would be dismissed.

By the study of the radial distribution functions (RDF) and spatial distribution functions (SDF), the structural analysis around the Ag nanoparticle showed the existence of a first-layer structure composed of two diphenyl oxide molecules and one biphenyl molecule. Only a molecule of diphenyl oxide and two molecules of biphenyl were found around the Au nanoparticle. These different structures could explain the enhancement of thermal properties in the case of Ag-nanofluids, due to the better re-ordering of base fluid around the metal atom that seems to be favored and leads to an increase of thermal properties.

NOMENCLATURE

ρ Density $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
μ Dynamic viscosity $\text{mPa} \cdot \text{s}$
h Heat transfer coefficient a.u.
k Thermal conductivity $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
D Thermal diffusivity $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
C_p Isobaric specific heat $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T Temperature K.

Subscripts

bf Base fluid
nf Nanofluid.

ABBREVIATIONS

HTF Heat Transfer Fluid
CSP Concentrating Solar Power
RDF Radial Distribution Function
SDF Spatial Distribution Function
FoM Figure of Merit
DLS Dynamic Light Scattering
TMDSC Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry
LFA Light Flash Analysis.

Acknowledgments: We thank the Ministerio de Economia y Competitividad (MINECO) of the Spanish Government for funding under Grant No. ENE2014-58085-R. We thank Torresol Energy Investments, S.A. for their support. Calculations were made through CICA—Centro Informático Científico de Andalucía (Spain).

References and Notes

1. J. Khan and M. H. Arsalan, *Renew. Sust. Energy Rev.* 55, 414 **(2016)**.
2. A. H. Elsheikha, S. W. Sharshirc, Mohamed E. Mostafad, F. A. Essac, and Mohamed Kamal Ahmed Alif, *Renew. Sust. Energy Rev.* 82, 3483 **(2018)**.
3. V. Devabhaktuni, M. Alam, SSSR. Depuru, R. C. Green, D. Nims, and C. Near, *Renew. Sust. Energy Rev.* 19, 555 **(2013)**.
4. A. E. Barkaoui, S. Boldyryev, N. Duic, G. Krajacic, and Z.Guzović, *Appl. Energy* 184, 1343 **(2016)**.
5. M. Mussard, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74, 733 **(2017)**.
6. A. A. Prasad, R. A. Taylor, and M. Kay, *Appl. Energy* 190, 354 **(2017)**.
7. K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsu, and A. M. Kannan, *Appl. Energy* 146, 383 **(2015)**.

ARTICLE

8. Y. El Mghouchi, A. El Bouardi, Z. Choulli, and T. Ajzoul, *Renew. Sust. Energy Rev.* 56, 87 (**2016**).
9. U. Desideri, F. Zepparelli, V. Morettini, and E. Garroni, *Appl. Energy* 102, 765 (**2013**).
10. J. P. Bijarniya, K. Sudhakar, and P. Baredar, *Renew. Sust. Energy Rev.* 63, 593 (**2016**).
11. A. Fernandez-Garcia, E. Zarza, L. Valenzuela, and M. Perez, *Renew-SustEnergy Rev.* 14, 1695 (**2010**).
12. H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degreve, and G. Caceres, *Renew. Sust. Energy Rev.* 22, 466 (**2013**).
13. D. Barlev, R. Vidu, and P. Stroeve, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 2703 (**2011**).
14. S. Lee, S. U. S. Choi, S. Li, and J. A. Eastman, *J. Heat Trans.-T Asme* 121, 280 (**1999**).
15. W. H. Yu, D. M. France, J. L. Routbort, and S. U. S. Choi, *Heat Transfer Eng.* 29, 432 (**2008**).
16. S. U. S. Choi, *J. Heat Trans.-T Asme* 131, 033106 (**2009**).
17. J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* 78, 718 (**2001**).
18. T. Cho, I. Baek, J. Lee, and S. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* 11, 400 (**2005**).
19. D. H. Yoo, K. S. Hong, and H. S. Yang, *ThermochimActa* 455, 66 (**2007**).
20. G. Colangelo, E. Favale, P. Miglietta, A. de Risi, M. Milanese, and D. Laforgia, *Appl. Energy* 154, 874 (**2015**).
21. D. Beretta, F. C. Loveless, and W. Nudenberg, Use of synthetic hydrocarbon oils as heat transfer fluids, US Patent 4239638 (**1980**).
22. D. Singh, E. V. Timofeeva, M. R. Moravek, S. Cingarapu, W. H. Yu, and T. Fischer, *Sol. Energy* 105, 468 (**2014**).
23. C. X. Wang, J. Yang, and Y. L. Ding, *Prog. Nat. Sci. Mater.* 23, 338 (**2013**).
24. Y. J. Li, J. E. Zhou, S. Tung, E. Schneider, and S. Q. Xi, *Powder Technol.* 196, 89 (**2009**).
25. F. W. Dittus and L. M. K. Boelter, Pioneers in Heat Transfer-Heat Transfer in Automobile Radiators of the Tubular Type, University California Publications Eng. (**1930**), Vol. 2, pp. 443–61.
26. W. Yu, D. M. France, E. V. Timofeeva, D. Singh, and J. L. Routbort, *Appl. Phys. Lett.* 96, 213109 (**2010**).
27. N. Rai and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B* 111, 10790 (**2007**).
28. N. Rai and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B* 117, 273 (**2013**).
29. F. Duarte, P. Bauer, A. Barrozo, B. A. Amrein, M. Purg, and J. Aqvis, *J. Phys. Chem. B* 118, 4351 (**2014**).
30. Q. H. Liao, S. C. L. Kamerlin, and B. Strodel, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 2657 (**2015**).
31. W. Smith and T. R. Forester, *J. Mol. Graphics* 14, 136 (**1996**).
32. J. M. Martinez and L. Martinez, *J. ComputChem.* 24, 819 (**2003**).
33. M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon, Oxford (**1989**).
34. H. Chang and M. H. Tsai, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18, 736 (**2008**).
35. Y. Hwang, J. K. Lee, C. H. Lee, Y. M. Jung, S. I. Cheong, and C. G. Lee, *ThermochimActa* 455, 70 (**2007**).
36. Y. Y. Song, H. K. D. H. Bhadeshia, and D. W. Suh, *Powder Technol.* 272, 34 (**2015**).
37. M. Chandrasekar, S. Suresh, and T. Senthilkumar, *Renew. Sust. Energy Rev.* 16, 3917 (**2012**).
38. P. K. Namburu, D. P. Kulkarni, A. Dandekar, and D. K. Das, *Micro Nano Lett.* 2, 67 (**2007**).
39. M. Hadadian, S. Samiee, H. Ahmadzadeh, and E. K. Goharshadi, *Phys. Chem. Res.* 1, 1 (**2013**).
40. A. Einstein, Investigation on the Theory of Brownian Movement, Dover, New York (**1956**).
41. D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernandez, J. L. Legido, and L. Lugo, *Int. J. Heat Mass Transfer* 88, 872 (**2015**).
42. N. S. S. Mousavi and S. Kumar, *Int. J. ThermSci.* 84, 267 (**2014**).
43. M. M. Elias, I. M. Mahbubul, R. Saidur, M. R. Sohel, I. M. Shahrul, and S. S. Khaleduzzaman, *IntCommun. Heat Mass* 54, 48 (**2014**).
44. A. K. Starace, J. C. Gomez, J. Wang, S. Pradhan, and G. C. Glatzmaier, *J. Appl. Phys.* 110, 124323 (**2011**).
45. H. M. Nieh, T. P. Teng, and C. C. Yu, *Int. J. ThermSci.* 77, 252 (**2014**).
46. B. Barbes, R. Paramo, E. Blanco, and C. Casanova, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115, 1883 (**2014**).
47. M. N. Pantzali, A. G. Kanaris, K. D. Antoniadis, A. A. Mouza, and S. V. Paras, *Int. J. Heat Fluid Flow* 30, 691 (**2009**).
48. C. A. N. de Castro, S. M. S. Murshed, M. J. V. Lourenco, F. J. V. Santos, M. L. M. Lopes, and J. M. P. Franca, *Int. J. ThermSci.* 62, 34 (**2012**).
49. H. O'Hanley, J. Buongiorno, T. McKrell, and L. W. Hu, *AdvMechEng.* 181079 (**2012**).
50. D. Shin and D. Banerjee, *J. Heat Trans.-T Asme* 135, 032801 (**2013**).
51. D. Shin and D. Banerjee, *Int. J. Heat Mass Transfer* 74, 210 (**2014**).
52. L. S. Sundar, M. H. Farooky, S. N. Sarada, and M. K. Singh, *Int-Commun. Heat Mass* 41, 41 (**2013**).
53. J. Philip, P. D. Shima, and B. Taj, *Appl. Phys. Lett.* 91 (**2007**).
54. T. Aguilar, J. Navas, A. Sanchez-Coronilla, E. I. Martın, J. J. Gallardo, P. Martinez-Merino, R. Gomez-Villarejo, J. C. Piñero, R. Alcantara, and C. Fernandez-Lorenzo, *ApplEnergy* 211, 677 (**2018**).
55. R. Gomez-Villarejo, J. Navas, E. I. Martın, A. Sanchez-Coronilla, T. Aguilar, J. J. Gallardo, D. De los Santos, R. Alcantara, C. Fernandez-Lorenzo, and J. Martin-Calleja, *J. Mater. Chem. A* 5, 12483 (**2017**).
56. J. Navas, A. Sanchez-Coronilla, E. I. Martin, M. Teruel, J. J. Gallardo, and T. Aguilar, *Nano Energy* 27, 213 (**2016**).

Conformidad de los coautores

Los coautores, abajo firmantes, del artículo científico titulado "*Ag-based nanofluidic system to enhance heat transfer fluids for concentrating solar power: Nano-level insights*", y publicado en la revista Applied Energy, bajo la referencia *Appl Energ, 194, (2017), 19-29;* declaran que D. **Roberto Gómez Villarejo** ha sido parte activa en la realización y elaboración del citado artículo, llevando a cabo las siguientes aportaciones:

- Diseño y preparación de los nanofluidos de plata.
- Seguimiento temporal de la estabilidad de los nanofluidos de plata preparados.
- Caracterización experimental de los nanofluidos de plata preparados atendiendo a propiedades reológicas y térmicas.
- Estimación de la eficiencia de los nanofluidos de plata preparados para su aplicación como fluidos transferentes de calor.
- Estudio teórico mediante simulaciones de Dinámica Molecular del sistema nanofluídico para el cálculo de propiedades térmicas y de transporte.
- Estudio teórico mediante simulaciones de Dinámica Molecular de propiedades estructurales para el análisis de la organización y distribución del sistema nanofluídico a nivel molecular.

Y manifiestan su conformidad para que el citado artículo constituya parte de la Tesis Doctoral titulada ***"Nanofluidos basados en nanopartículas metálicas con propiedades térmicas optimizadas para su aplicación en la industria termosolar"*** y de forma expresa y formal, renuncian a que el citado artículo sea presentado como parte de otra Tesis Doctoral.

Cádiz, a 12 de diciembre de 2018.

Dra. Dª. Elisa Isabel Martín Fernández

Dr. D. Francisco Javier Navas Pineda

Dr. D. Antonio Sánchez Coronilla

Dra. Dª. María Teresa Aguilar Sánchez

Dr. D. Juan Jesús Gallardo Bernal

Dr. D. Rodrigo Alcántara Puerto

Dra. Dª. Desiré De los Santos Martínez

D. Iván Carrillo Berdugo

Dra. Dª. Concepción Fernández Lorenzo

Los coautores, abajo firmantes, del artículo científico titulado "*Preparation of Au nanoparticles in a non-polar medium: obtaining high-efficiency for Concentrating Solar Power. An experimental and theoretical perspective*" y publicado en la revista Journal of Materials Chemistry A, bajo la referencia *J. Mater. Chem. A, 5, (2017), 12483;* declaran que, D. **Roberto Gómez Villarejo** ha sido parte activa en la realización y elaboración del citado artículo, llevando a cabo las siguientes aportaciones:

- Síntesis y caracterización de nanoparticulas de oro.
- Diseño y preparación de los nanofluidos de oro.
- Seguimiento temporal de la estabilidad de los nanofluidos de oro preparados.
- Estudio de posibles alteraciones físico-químicas en los nanofluidos de oro preparados tras la aplicación de ciclos térmicos.
- Caracterización experimental de los nanofluidos de oro preparados atendiendo a propiedades térmicas y reológicas.
- Estimación de la eficiencia de los nanofluidos de oro preparados para su aplicación como fluidos transferentes de calor.
- Estudio teórico mediante simulaciones de Dinámica Molecular del sistema nanofluídico para el cálculo de propiedades térmicas y de transporte.
- Estudio teórico mediante simulaciones de Dinámica Molecular de propiedades estructurales para el análisis de la organización y distribución del sistema nanofluídico a nivel molecular, con especial atención al papel que desempeña el surfactante.

Y manifiestan su conformidad para que el citado artículo constituya parte de la Tesis Doctoral titulada ***"Nanofluidos basados en nanopartículas metálicas con propiedades térmicas optimizadas para su aplicación en la industria termosolar"*** y de forma expresa y formal, renuncian a que el presente artículo sea citado como parte de otra Tesis Doctoral.

Cádiz, a 12 de diciembre de 2018.

Dr. D. Francisco Javier Navas Pineda Dra. Dª. Elisa Isabel Martín Fernández

Dr. D. Antonio Sánchez Coronilla

Dra. Dª. María Teresa Aguilar Sánchez

Dr. D. Juan Jesús Gallardo Bernal

Dra. Dª. Desiré De los Santos Martínez

Dr. D. Rodrigo Alcántara Puerto

Dra. Dª. Concepción Fernández Lorenzo

Dr. D. Joaquín Martín Calleja

Los coautores, abajo firmantes, del artículo científico titulado "*Towards the improvement of the global efficiency of concentrating solar power plants by using Pt-based nanofluids: The internal molecular structure effect*" y publicado en la revista Applied Energy, bajo la referencia *Appl.Energ, 228, (2018), 2262-2274;* declaran que, D. **Roberto Gómez Villarejo** ha sido parte activa en la realización y elaboración del citado artículo, llevando a cabo las siguientes aportaciones:

- Síntesis y caracterización de nanoparticulas de platino.
- Diseño y preparación de los nanofluidos de platino.
- Seguimiento temporal de la estabilidad de los nanofluidos de platino preparados, atendiendo a los posibles efectos de los surfactantes y del tratamiento con ultrasonidos.
- Caracterización experimental de los nanofluidos de platino preparados atendiendo a propiedades térmicas y reológicas.
- Estimación de la eficiencia de los nanofluidos de platino preparados para su aplicación como fluidos transferentes de calor.
- Estudio teórico mediante simulaciones en Dinámica Molecular de propiedades estructurales para el análisis de la organización y distribución del sistema nanofluidico a nivel molecular, con especial atención del papel que desempeña cada surfactante.

Y manifiestan su conformidad para que el citado artículo constituya parte de la Tesis Doctoral titulada ***"Nanofluidos basados en nanopartículas metálicas con propiedades térmicas optimizadas para su aplicación en la industria termosolar"*** y de forma expresa y formal, renuncian a que el citado artículo sea presentado como parte de otra Tesis Doctoral.

Cádiz, a 12 de diciembre de 2018.

Dra. Dª. Elisa Isabel Martín Fernández Dr. D. Antonio Sánchez Coronilla

Dra. Dª. María Teresa Aguilar Sánchez

Dr. D. Juan Jesús Gallardo Bernal

Dª. Paloma Martínez Merino

D. Iván Carrillo Berdugo

Dr. D. Rodrigo Alcántara Puerto

Dra. Dª. Concepción Fernández Lorenzo

Dr. D. Francisco Javier Navas Pineda

Los coautores, abajo firmantes, del artículo científico titulado "*Experimental characterization and theoretical modelling of Ag and Au-nanofluids: a comparative study of their thermal properties"* y publicado en la revista Journal of Nanofluids, bajo la referencia *J.Nanofluids, 7, (2018), 1-10;* declaran que, D. **Roberto Gómez Villarejo** ha sido parte activa en la realización y elaboración del citado artículo, llevando a cabo las siguientes aportaciones:

- Síntesis de nanoparticulas de oro.
- Diseño y preparación de los nanofluidos de oro.
- Seguimiento temporal de la estabilidad de los nanofluidos preparados.
- Caracterización experimental de los nanofluidos preparados atendiendo a propiedades reológicas y térmicas.
- Estimación de la eficiencia de los nanofluidos preparados para su aplicación como fluidos transferentes de calor.
- Estudio teórico mediante simulaciones en Dinámica Molecular del sistema nanofluídico de oro para la estimación de propiedades térmicas.
- Estudio teórico mediante simulaciones en Dinámica Molecular de propiedades estructurales para el análisis de la organización y distribución del sistema nanofluídico a nivel molecular.

Y manifiestan su conformidad para que el citado artículo constituya parte de la Tesis Doctoral titulada ***"Nanofluidos basados en nanopartículas metálicas con propiedades térmicas optimizadas para su aplicación en la industria termosolar"*** y de forma expresa y formal, renuncian a que el citado artículo sea presentado como parte de otra Tesis Doctoral.

Cádiz, a 12 de diciembre de 2018.

Dra. Dª. Elisa Isabel Martín Fernández Dr. D. Antonio Sánchez Coronilla

Dra. Dª. María Teresa Aguilar Sánchez

Dª. Miriam Teruel Sibón

Dr. D. Rodrigo Alcántara Puerto

D. Iván Carrillo Berdugo

Dra. Dª. Concepción Fernández Lorenzo

Dr. D. Francisco Javier Navas Pineda