

ХОЛОДИЛЬНА ТЕХНІКА ТА ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЇ

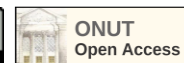
УДК 536.631:620.22-022

Особливості дослідження ефективної теплоємності порошків наночастинок CuO методом монотонного нагрівання в адіабатному калориметрі

Б. А. Квасницький¹, Д. О. Івченко²✉, В. Ф. Халак³, В. П. Желєзний⁴¹⁻⁴Одеський національний технологічний університет, вул. Канатна 112, м. Одеса, 65039, Україна✉ e-mail: ²dmirtiy.ivchenko@gmail.comORCID: ¹<https://orcid.org/0009-0003-5556-396X>; ²<https://orcid.org/0000-0003-4710-3827>;³<https://orcid.org/0000-0003-2046-4139>; ⁴<https://orcid.org/0000-0002-0987-1561>

Дана робота присвячена комплексному експериментальному дослідженню питомої теплоємності порошків наночастинок оксиду міді (CuO) в температурному діапазоні від 20 до 120 °C. Актуальність дослідження продиктована розвитком технологій сонячної енергетики та необхідністю створення високоефективних термоакумулявальних матеріалів, властивості яких критично залежать від достовірності даних про теплоємність нанорозмірних включень. В якості об'єкта дослідження використано промисловий порошок наночастинок CuO із середнім діаметром частинок менше 50 нм і питомою поверхнею 65,38 м²/г. Експериментальні вимірювання виконані методом монотонного нагрівання в спеціально модернізованому адіабатному калориметрі об'ємом 165,54 см³, оснащеному системою вимірювання радіального градієнта температури зразка. Ключовою особливістю експериментальної установки є наявність капіляра, що дозволяє проводити вакуумну десорбцію домішок безпосередньо в процесі калориметричного досвіду. У роботі детально проаналізовано вплив сорбованої вологи на вимірювану «ефективну» теплоємність. Встановлено, що навіть при незначній вологості порошку (0,16%) процеси десорбції води викликають виражені ендотермічні ефекти, які в традиційних калориметричних дослідженнях (DSC) можуть бути помилково інтерпретовані як справжня теплоємність матеріалу. Проведено порівняння теплової поведінки зразків у відкритій термодинамічній системі (з безперервним вакуумним відкачуванням) і в замкнутій системі (герметичний калориметр). Показано, що в герметичних умовах вище 102 °C встановлюється квазірівноважний стан між зволоженим порошком і паром, що стабілізує значення швидкості нагрівання. Результати серії експериментів у відкритій системі продемонстрували, що багаторазова термічна дегазація дозволяє істотно знизити вплив побічних теплових ефектів. Виявлено, що в міру видалення вологи ефективна теплоємність нанопорошку CuO закономірно знижується, прагнучи до значень, характерних для об'ємного матеріалу (грубозернистого порошку), при цьому відхилення в фінальних тестах не перевищують сумарну похибку вимірювань, яка оцінена в 2-4%. Сформульовано висновок про те, що попередня високо-температурна дегідратація є обов'язковим етапом для отримання відтворюваних і фізично обґрунтованих даних про теплофізичні властивості нанопорошків.

Ключові слова: Експеримент; Порошок; Наночастинок CuO ; Калорійні властивості; Ефективна теплоємність; Десорбція води

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v62i1.3423>

1. Вступ

Розвиток технологій сонячної енергетики вимагає створення нових матеріалів і теплоносіїв, здатних накопичувати теплову енергію в термоаккумуляторах і передавати її з мінімальними втратами в середньо- і високотемпературному діапазоні ($\approx 100 \dots 400$ °C). Ефективність таких термоаккумуляторних систем значною мірою визначається теплофізичними властивостями термоаккумуляторних матеріалів і теплоносіїв. Зокрема, їх здатністю акумулювати і переносити теплову енергію, яка кількісно характеризується питомою теплоємністю, теплотою фазових переходів, теплопровідністю і температуропровідністю. Для традиційних рідких теплоносіїв і нанотеплоносіїв на їх основі, таких як органічні рідини, мінеральні оливи та водно-гліколеві суміші, відсутність інформації про теплофізичні властивості часто є обмежуючим фактором, що знижує ефективність процесів акумулювання тепла і збільшує вартість вироблення електроенергії в системах концентрованої сонячної енергетики (CSP) і сонячних теплових установках [1, 2].

Сучасний підхід до поліпшення теплофізичних характеристик теплоносіїв і термоаккумуляторних матеріалів заснований на використанні невеликих концентрацій наночастинок в базових рідинах або розплавах, що володіють особливими властивостями внаслідок високого відношення площі поверхні до об'єму і виражених міжфазних ефектів [3, 4, 5]. Численні дослідження показують, що введення металевих і оксидних наночастинок може істотно впливати на процеси теплопередачі та акумулювання теплової енергії. Однак вплив наночастинок на значення теплоємності, теплопровідності та температуропровідності базових теплоносіїв або термоаккумуляторних матеріалів залишається неоднозначним і значною мірою залежить від матеріалу частинок, їх розміру, концентрації та умов проведення експериментів. [5, 6, 7].

Серед різних наноматеріалів оксид міді (CuO) привертає значну увагу завдяки своїй хімічній і термічній стабільності, відносно низькій вартості і помірній теплопровідності, що робить його перспективним матеріалом для систем акумулювання теплової енергії і нанотеплоносіїв, що використовуються в CSP-системах (Concentrated Solar Power systems) [7, 8].

Нанофлюїди на основі наночастинок оксиду міді (CuO) зазвичай використовують у сонячно-

теплових і фототермічних застосуваннях завдяки поліпшеним оптичним властивостям порівняно з традиційно застосовуваними теплоносіями. Зокрема, здатність CuO-нанофлюїдів ефективно поглинати випромінювання у видимій та ближній інфрачервоній областях спектру є ключовим фактором для їх використання в прямих абсорбційних сонячних колекторах [9, 10, 11, 12].

Сучасні оглядові публікації, присвячені нанофлюїдам для прямих абсорбційних сонячних колекторів [12], відносять наночастинок CuO до числа найбільш перспективних оксидних матеріалів. Це обумовлено їх високою оптичною густиною, хімічною стабільністю і здатністю ефективно посилювати поглинання випромінювання у видимій та інфрачервоній областях спектру. Проведені дослідження вказують, що посилення поглинання світла супроводжувалося підвищенням ефективності фототермічного нагрівання в порівнянні з базовим теплоносієм, що підтверджує ефективність наночастинок CuO як широкопasmових поглиначів.

Зазначені властивості роблять CuO-нанофлюїди перспективними для застосування в сонячно-теплових і фототермічних енергетичних системах.

Однак слід зазначити, що експериментальні дослідження теплоємності наночастинок демонструють суперечливі результати, які значною мірою залежать від розміру частинок, морфології, концентрації та методів вимірювання [6].

Тому експериментальні дані щодо теплоємності нанопорошків CuO залишаються обмеженими, особливо для температурних діапазонів, актуальних для середньотемпературних сонячних теплових технологій [6].

Якість нанотеплоносіїв з домішками наночастинок CuO, а також проблеми розробки моделей розрахунку теплоємності, теплопровідності та температуропровідності нанотеплоносіїв і нанопідсиленних термоаккумуляторних матеріалів вимагають достовірної інформації про теплофізичні властивості наночастинок. З урахуванням викладеного, для оцінки застосовності наночастинок CuO при розробці нових наноматеріалів для акумулювання теплової енергії в сонячних енергетичних системах необхідні експериментальні дослідження теплоємності порошків наночастинок CuO.

Метою представленої статті є експериментальне дослідження теплоємності порошку наночастинок CuO методом монотонного нагрівання.

Завдання дослідження включають:

– розробку експериментальної методики дослідження теплоємності наночастинок CuO, заснованої на монотонному нагріванні;

– визначення температурної залежності теплоємності наночастинок CuO;

– вивчення впливу домішок, сорбованих на поверхні наночастинок, на значення теплоємності наночастинок в інтервалі температур від 20 до 120 °C.

2. Загальна характеристика об'єктів дослідження

Для правильної інтерпретації результатів дослідження теплоємності наночастинок необхідно коректно враховувати характерні особливості об'єктів дослідження. Зокрема, зупинимось на дефініції терміна «наночастинки». В даний час існує кілька формальних визначень поняття наночастинки. У літературі відсутній консенсус, і багато що залежить від контексту виконуваних досліджень (синтез, застосування, властивості). Розглянемо кілька формальних визначень наночастинок:

1. Частинок оксидів розміром менше 100 нм.

Це найзагальніше і найпоширеніше визначення наночастинок [13]. Якщо розмір наночастинок менше 1 нм, то частіше говорять про кластерні форми («атомні кластери») [14].

2. Молекулярні кластери розміром менше 100 нм.

Термін «nanocluster» (нанокластер) зазвичай позначає набагато менші об'єкти – часто від декількох атомів до декількох десятків або сотень атомів, що відповідає розмірам $\ll 10$ нм, а не до 100 нм. [15].

3. Агрегати з молекулярних кластерів різних розмірів менше 10 нм

Це більш складна структура наночастинок: агрегати кластерів. У ряді робіт дійсно обговорюються «nanoclusters», зібрані в агрегати [16]. Більш того, сучасні дослідження [17] розбирають різницю між «single atoms», «sub-nanoclusters (SNCs)» і «quantum-sized small particles (QSSPs)» у оксидів металів, що показує, що існує тонка межа між кластером і частинкою (nanoparticle) в діапазоні малого розміру. MDPI [17]. Таким чином, агрегати кластерів не відповідають загальному визначенню терміну «наночастинка оксиду».

Крім того, необхідно зазначити, що наявні в продажу наночастинки, як правило, є агрегатами різних розмірів, що мають велику пористість і

питому поверхню, яка зі збільшенням температури може змінюватися. Навіть при нетривалому контакті з вологим повітрям в порах агрегатів наночастинок сорбується значна кількість води. Повне видалення домішок води з пористої структури наночастинок є досить складним завданням [18].

При проведенні експериментальних досліджень теплоємності порошків наночастинок методами диференціальної скануючої калориметрії (DSC) і термогравіметричного аналізу (TGA) присутність сорбованої води на поверхні частинок призводить до додаткових ентальпійних ефектів (ендотермічні піки, пов'язані з видаленням води), які можуть вносити вклад у вимірювану теплоємність і ускладнювати інтерпретацію істинної питомої теплоємності чистої твердої фази [19].

Під впливом вологи адсорбовані молекули води можуть:

- викликати ендотермічні піки при видаленні води під час нагрівання, які помилково можуть бути інтерпретовані як частина питомої теплоємності матеріалу;

- модифікувати теплові процеси оксидзації/гідратації на поверхні, що призводить до додаткових теплових ефектів (екзо- та ендоефекти), які не відносяться до теплоємності твердого матеріалу [19].

Тому для того, щоб отримати достовірні дані по теплоємності порошку наночастинок, необхідно:

- проводити попередню дегідратацію зразка (накопичення/видалення води) до вимірювань;

- враховувати ефекти адсорбції/десорбції води в аналізі DSC/TG;

- використовувати додаткові методи (TGA, BET) для оцінки вмісту сорбованої вологи.

В іншому випадку внесок сорбованої води в тепловий відгук може перевищити внесок твердої фази, особливо для матеріалів з великою питомою поверхнею.

3. Проблеми дослідження теплоємності порошків наночастинок

З урахуванням викладеного очевидно, що експериментальні вимірювання теплоємності порошків наночастинок є складним завданням. Труднощі експериментального дослідження теплоємності обумовлені як фізичними особливостями нанопорошків, так і обмеженнями існуючих калориметричних методів. Однією з ключових проблем є мала маса досліджуваних зразків, яка часто вияв-

ляється нижчою за поріг чутливості стандартних диференційних скануючих калориметрів (DSC), що призводить до зростання експериментальної похибки та зниження відтворюваності результатів. [20, 25].

Істотну роль у збільшенні похибки вимірювання наночастинок відіграють поверхневі та розмірні ефекти. При зменшенні розміру частинок зростає внесок поверхневих атомів і дефектів у термодинамічні властивості матеріалу, що призводить до відхилення теплоємності нанопорошків від значень, характерних для масивних аналогів. Експериментально і теоретично показано, що теплоємність наноматеріалів може як збільшуватися, так і зменшуватися залежно від розміру частинок, морфології та стану поверхні [21, 24].

Додаткові складнощі вимірювання теплоємності наночастинок пов'язані з неоднорідністю порошків наночастинок. Реальні зразки, як правило, характеризуються широким розподілом за розмірами наночастинок, наявністю агрегатів і різним ступенем кристалічності. Це призводить до усереднення теплових характеристик і ускладнює інтерпретацію експериментальних даних, особливо при порівнянні результатів, отриманих різними авторами [22].

Не менш важливим фактором є також обмежений тепловий контакт між частинками і калориметричною коміркою. Високий тепловий опір на міжчастинкових контактах і між порошком і тиглем може викликати локальні температурні градієнти, що особливо критично при високих швидкостях нагрівання або малій масі зразка [25].

Крім того, на результати вимірювань істотно впливає взаємодія наночастинок з навколишнім середовищем, включаючи адсорбовану вологу, гази і домішки. Ці ефекти особливо виражені для оксидних і сольових нанопорошків, де поверхневі процеси можуть вносити додатковий внесок у вимірювану теплоємність [23].

У сукупності зазначені фактори показують, що дослідження теплоємності порошків наночастинок вимагає суворого контролю умов експерименту, ретельної підготовки зразків і застосування спеціалізованих методів калориметрії.

4. Об'єкт дослідження та підготовка порошку наночастинок

Ряд авторів [26-28] вказують, що видалення адсорбованої/сорбованої вологи (та інших домі-

шок) з поверхні наночастинок: зменшує ризик агрегації частинок при диспергуванні, покращує стабільність нанофлюїдів, запобігає небажаним хімічним реакціям, які можуть змінити поверхню частинок, їх склад або поверхневий заряд. Таким чином, десорбція води з поверхні наночастинок сприяє відтворюваності характеристик нанофлюїду (теплопровідність, в'язкість, електрофізичні властивості). Тому сушіння нанопорошків наночастинок є стандартним обов'язковим етапом у двоступеневому методі приготування нанофлюїдів. Волога на поверхні наночастинок: підсилює агрегацію, зменшує ζ -потенціал, порушує змочування і диспергування, знижує відтворюваність властивостей. Присутність вологи особливо критична для оксидів металів, а також для вуглецевих наноструктур. Зазвичай сушіння порошків наночастинок здійснюється при температурах від 110 до 130 °C протягом тривалого часу (до доби) [26-28].

Найбільш повно вплив домішок води на результати калориметричних вимірювань розглянуто в роботах [26-28], які або містять експериментальні вимірювання питомої теплоємності порошків наноматеріалів, або обговорюють вплив вологи/сорбованої води на термічні властивості.

З урахуванням викладеного, для того щоб отримати достовірні дані щодо теплоємності порошків наночастинок, необхідно:

- використовувати додаткові методи для оцінки вмісту сорбованої вологи.
- маса досліджуваних зразків повинна бути значною (більшою, ніж у методах диференціальної скануючої калориметрії (DSC));
- проводити попередню дегідратацію зразка перед проведенням дослідження теплоємності;
- враховувати ефекти адсорбції/десорбції води в аналізі даних калориметричного експерименту;

В іншому випадку внесок сорбованої води в тепловий відгук від досліджуваного зразка може перевищити внесок твердої фази, особливо для матеріалів з великою питомою поверхнею [26, 27, 29, 30].

В якості об'єкта дослідження був використаний порошок наночастинок CuO, що випускається промисловістю. Порошок наночастинок був вироблений SIGMA-ALDRICH CHEMIEG mbH, чистота зразка 99,5%; діаметр наночастинок $50 \leq \text{nm}$; CAS:1317-38-0 CuO MW: 79,55 г/моль; питома поверхня 65,38 м²/г.

Перед проведенням експериментальних досліджень теплоємності була визначена максимальна адсорбційна здатність порошку наночастинок CuO. З

цією метою порошок наночастинок піддавався вакуумному сушінню при температурі 180 °С протягом 8 годин. Після процедури десорбції води зразок порошку наночастинок масою 148,297 г протягом 9000 хвилин констатував з вологим повітрям при температурі 16 °С і середній вологості повітря 80%. Вимірювання маси зразка з часом демонструє рисунок 1.

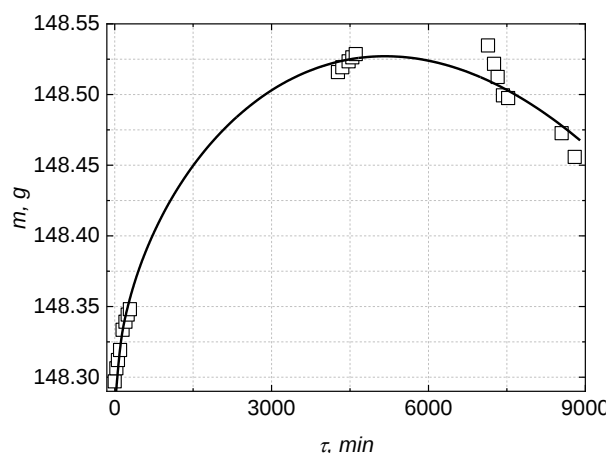


Рисунок 1 – Зміна маси зразка порошку наночастинок CuO в часі

З наведеної на рисунку інформації випливає, що сухий порошок інтенсивно сорбує пари води з повітря. Максимальне значення маси води, сорбованої зразком порошку наночастинок CuO, становило 0,2377 г, що відповідає вологості порошку 0,16 %. Слід зазначити, що максимальна швидкість адсорбції води на поверхні аночастинок CuO спостерігається до 7140 хвилини. З отриманих даних випливає, що для виключення попадання парів води на поверхню наночастинок, десорбцію зразків порошків наночастинок необхідно проводити безпосередньо в калориметрі перед проведенням калориметричного дослідження.

5. Результати експериментального дослідження

Дослідження ефективної теплоємності порошку наночастинок CuO було виконано методом монотонного нагрівання в калориметрі змінної температури, докладний опис якого наведено в [30]. У цю установку були внесені конструктивні зміни, які дозволили істотно зменшити величину теплових втрат за рахунок поліпшення системи створення адіабатних умов при проведенні експерименту. Особливістю калориметричної посудини, в якій проводилися дослідження теплоємності по-

рошку наночастинок CuO, є її великий об'єм 165,54 см³ та наявність диференціальної термопары 5, 6, яка дозволяє вимірювати радіальний градієнт температури зразка протягом усього експерименту (див. рисунок 2).

Крім того, на кришці калориметричного посуду є мідна трубка 11 діаметром 2 мм. Через цю трубку можна проводити вакуумну десорбцію води з порошку наночастинок безпосередньо під час калориметричного експерименту.

Заправлений в калориметричний посуд зразок порошку наночастинок завжди буде гідратований. Тому дослідження динаміки зміни теплоємності порошку наночастинок в процесі десорбції представляє науковий і методичний інтерес.

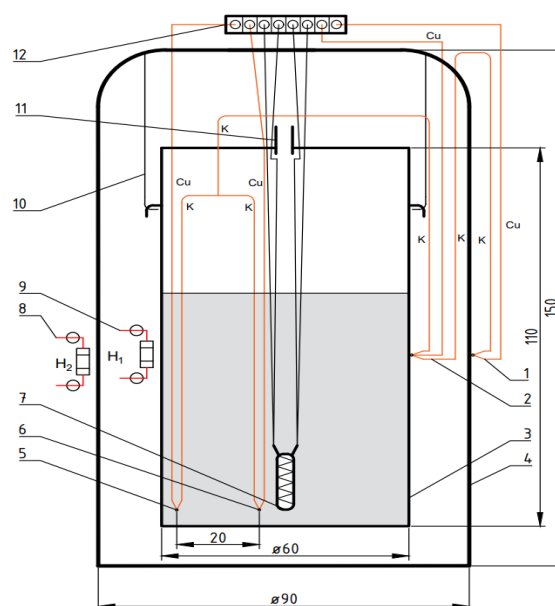


Рисунок 2 – Принципова схема вимірювальної комірки для дослідження теплоємності порошку наночастинок: 1, 2 – диференціальна термопара між коміркою та адіабатною оболонкою; 3 – калориметрична посудина (контейнер); 4 – адіабатна оболонка; 5, 6 – спай диференціальної термопары; 7 – платиновий термометр опору; 8 – нагрівач адіабатної оболонки; 9 – калориметричний нагрівач; 10 – підвіска з шовкової нитки; 11 – капіляр; 12 – колодка мультиметра.

Методика дослідження теплоємності порошку наночастинок CuO полягала в проведенні багаторазових тестів при відсутності контакту з вологим повітрям в міжтестовий період. У першій серії експериментів були отримані експериментальні дані про температурну залежність теплоємності у відкритій термодинамічній системі (через відкри-

тий капіляр безперервно проводилася вакуумна десорбція зразків порошку наночастинок).

У другій серії експериментів (при запаяному капілярі) проводилося дослідження температурної

залежності порошку наночастинок CuO в замкнутій термодинамічній системі (порошок в калориметричній посудині констатував з вологим повітрям всередині калориметра).

Таблиця 1 – Основні характеристики об'єктів дослідження теплоємності порошоків наночастинок

№	дата	Маса зразка, г	Потужність калориметричного нагрівача, Вт	Інтервал температур, °C	Умова між-тестового зберігання	Час експерименту, мин	Запаяний капіляр
1	01.12.2025	140,5837	0,75	20-120	10 днів сорбція повітря	357	НІ
2	02.12.2025	140,5837	0,75	20-120	Зразок був під гелієм	309	НІ
3	03.12.2025	140,5837	0,75	20-120	Зразок був під гелієм	264	НІ
4	04.12.2025	140,5837	0,75	20-120	Зразок був під сухим повітрям	291	НІ
5	05.12.2025	140,5837	0,75	20-96	Зразок був під сухим повітрям	224	ТАК
6	08.12.2025	140,5837	0,75	20-120	Зразок був під сухим повітрям	314	ТАК

Результати проведених калориметричних досліджень наведені на рисунках 3-9.

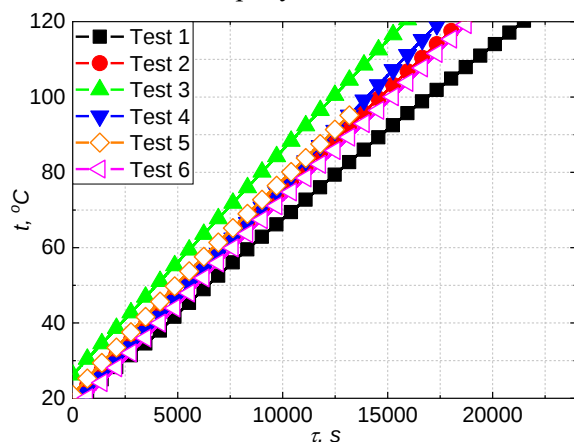


Рисунок 3 – Термограми тестів 1-4 при відкритому калориметрі та тестів 5-6 при закритому калориметрі

Аналіз наведених на рисунку 3 термограм показує істотну різницю в зміні температури зразків порошкоподібних наночастинок для відкритої термодинамічної системи (з відкритим капіляром) і замкнутої термодинамічної системи. При відкритому капілярі швидкість зміни температури збільшується в міру десорбції води з пористої структури наночастинок в різних тестах. При проведенні досліджень між тестами повторна сорбція

води з вологого повітря була усунена за рахунок заповнення всієї вакуумної системи інертним газом (гелієм) або попередньо осушеним повітрям. При запаяному капілярі (закрита термодинамічна система) термограми в декількох тестах практично збігалися, незважаючи на те, що порошки наночастинок перед проведенням досліджень не піддавалися процедурі десорбції. Цей результат вказує на практично ідентичний механізм десорбції води з пористої структури в парову фазу в герметичному калориметрі.

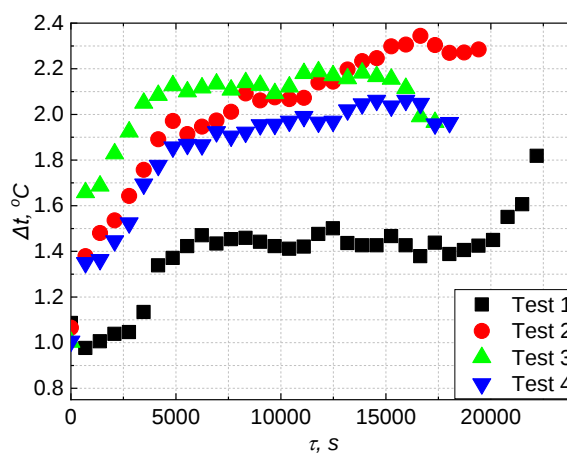


Рисунок 4 – Термограми тестів 1-4 при відкритому калориметрі та тестів 5-6 при закритому калориметрі

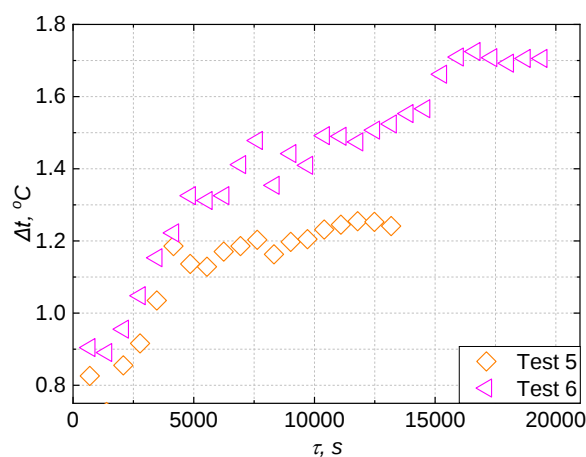


Рисунок 5 – Зміна радіальної різниці температур зразка порошку наночастинок CuO від часу в закритому калориметрі

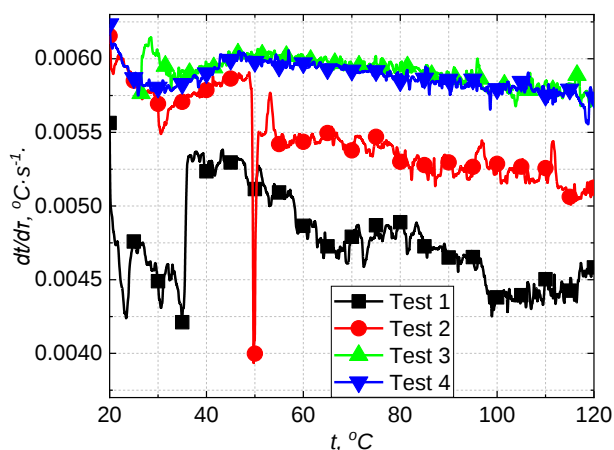


Рисунок 6 – Зміна радіальної різниці температур зразка порошку наночастинок CuO від часу в закритому калориметрі

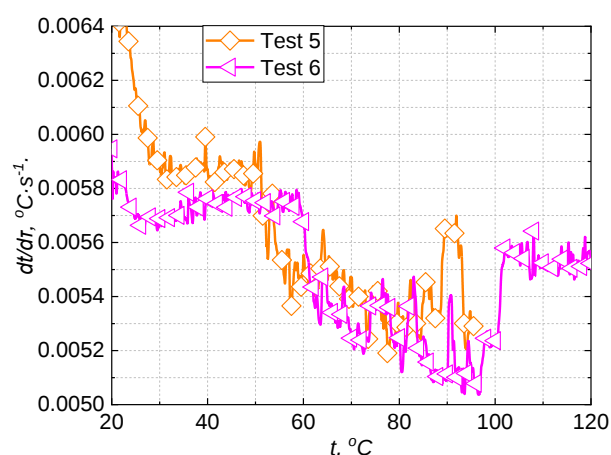


Рисунок 7 – Температурна залежність швидкості зміни температури зразка порошку наночастинок CuO у відкритому калориметрі

Проведені дослідження ефективної теплоємності порошоків наночастинок CuO показують, що

інтенсивний процес дегідратації в початковий період проведення тестів (до 5000 с) супроводжувався збільшенням радіальної різниці температур у зразку порошку наночастинок. Причому цей ефект простежується як для відкритої, так і замкнутої термодинамічної систем (див. рис. 4 і 5).

Слід звернути увагу, що швидкості зміни температури зразків порошку наночастинок CuO для відкритої і замкнутої термодинамічних систем істотно відрізняються (див. рисунки 6 і 7). При відкритому калориметрі швидкість зміни температури з кожним наступним тестом збільшувалася за рахунок дегідратації зразка порошку наночастинок CuO. Навпаки, в герметичному калориметрі (запаяний капіляр) при температурах вище 50 °C швидкість зміни температури практично залишалася незмінною з тенденцією зменшення абсолютного значення. Вище температури 102 °C швидкість зміни температури залишається практично постійною через встановлення в калориметрі квазірівноважного стану між зволженим порошком наночастинок і вологим паром у газовій фазі.

Інформація про температурні залежності теплоємності порошоків наночастинок CuO відображає розглянуту картину тепловолігісних процесів у калориметрі (див. рисунки 8 і 9). Так, з інформації, наведеної на рисунку 8, випливає, що до температури 50 °C ефективне значення теплоємності нанопорошків у відкритому калориметрі істотно вище теплоємності оксиду міді для великих частинок (об'ємного матеріалу) [32] за рахунок випаровування незв'язаної води з поверхні наночастинок. У кожному наступному тесті значення ефективної теплоємності ставало меншим у зв'язку зі зменшенням концентрації води в порошку наночастинок (десорбцією води з пор порошоків наночастинок). Слід зазначити, що повністю видалити домішки води з пор у наночастинок CuO, ефективний діаметр яких може бути менше нанометра, практично неможливо [31]. Разом з тим, в останніх тестах (1-4, рисунок 8) значення ефективної теплоємності порошоків наночастинок CuO стає меншим за теплоємність об'ємного матеріалу [32]. Однак ці відхилення не перевищують сумарну похибку порівнюваних значень теплоємності. При цьому слід враховувати, що складність дослідження теплофізичних властивостей порошоків наночастинок полягає в тому, що неможливо видалити всю воду без укрупнення і фазових трансформацій об'єктів дослідження. Як показує проведений експеримент, можна видалити більшу частину води шляхом ба-

гаторазової дегазації при підвищених температурах в умовах вакуумування зразків (див. тести 1-4, рисунок 8), при яких частинки не зазнають фазових трансформацій.

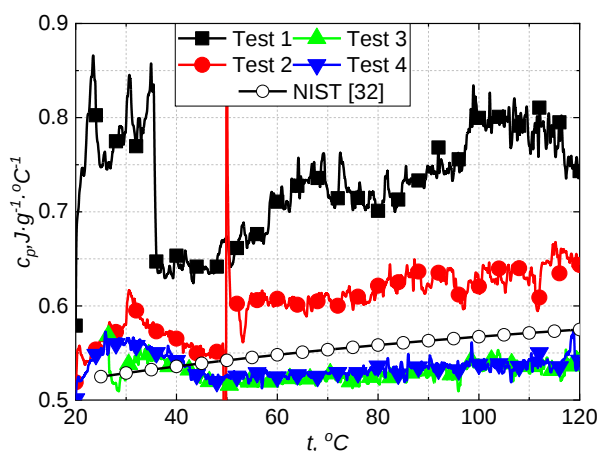


Рисунок 8 – Температурна залежність швидкості зміни температури зразка порошку наночастинок CuO в закритому калориметрі

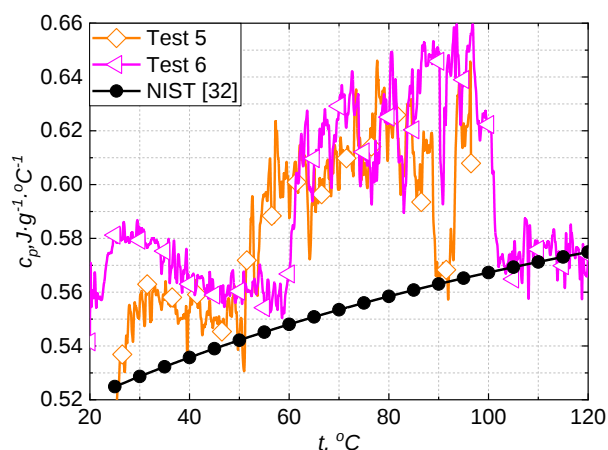


Рисунок 9 – Температурна залежність теплоємності порошку наночастинок від температури у відкритому калориметрі

Однак, як показано в роботах [33, 34], складно врахувати вплив на теплоємність в експериментальних дослідженнях таких ефектів як:

- злипання або агрегація наночастинок, яке може відбуватися при підвищенні температури через посилення міжчастинкових взаємодій. Цей ефект може призвести до зниження питомої поверхні і, як наслідок, до змін значення теплоємності. Зі зменшенням поверхні наночастинок стають більш схожими на об'ємні матеріали, і їх теплоємність може наближатися до значення, характерного для більших частинок або об'ємних зразків;

- при температурах вище 120 °C можуть відбуватися зміни в структурі і фазовому стані наночастинок, що теж може вплинути на теплоємність. Наприклад, при високих температурах можна очікувати перехід з аморфної або полікристалічної структури в більш стабільну фазу з меншою поверхневою енергією.

Оцінка невизначеності отриманих експериментальних даних була виконана відповідно до методики, рекомендованої в [30, 32]. Однак слід мати на увазі, що дана методика не враховує ряд зазначених вище методичних похибок, які виникають при вимірюванні теплоємності наночастинок. Проведені таровані досліді та досвід дослідження теплоємності термоакумулювальних матеріалів [30] показали, що невизначеність отриманих експериментальних даних на експериментальній установці, детальний опис якої наведено в роботах [30], зазвичай не перевищує 0,31% (0,0068 Дж/г·К). Однак, наявність методичних шумових ефектів може істотно збільшити цю похибку до значень 3-4%. На жаль, в літературі практично відсутні прямі експериментальні дані по теплоємності порошку наночастинок CuO. Найбільш близьке за тематикою дослідження теплоємності наночастинок наведено в роботі [35]. У цій роботі автори використовували модельні уявлення, які були підігнані під експериментальні дані для наночастинок оксиду міді. Авторами цієї статті вказано, що модель описує внесок поверхні і розміру в теплоємність. На відміну від цитованої роботи, автори використовували промисловий зразок порошку наночастинок CuO, який відрізняється полідисперсністю, що змінюється при збільшенні температури. У свою чергу, зміна дисперсності наночастинок відбивається на значеннях ефективної теплоємності порошку наночастинок. Тому автори оцінюють невизначеність отриманих експериментальних даних по ефективній теплоємності в 2-4%.

Температурна залежність гідратованого порошку наночастинок (закрита термодинамічна система) істотно відрізняється від температурних залежностей ефективної теплоємності в процесі десорбції у відкритій термодинамічній системі (тести 1-4, див. рисунок 9). Значення ефективної теплоємності гідратованого зразка порошку наночастинок у закритій термодинамічній системі істотно вище значення теплоємності CuO крупнозернистих порошків [32] в інтервалі температур від 20 до 100 °C. Причому процес десорбції з гідратованого порошку наночастинок відбувається в

два етапи. На першому етапі (до 60 °C) незв'язана вода десорбується з поверхні наночастинок, які не утворюють міцних зв'язків на поверхні наночастинок. На другому етапі (від 60 до 100 °C) відбувається десорбція адсорбованої води в порах наночастинок. Після встановлення квазістаціонарного стану порошку наночастинок вище 100 °C ефективно значення теплоємності порошку наночастинок CuO практично збігається з значенням теплоємності CuO крупнозернистих порошоків [32]

Аналізуючи отриману інформацію про температурні залежності порошоків наночастинок CuO, можна дійти висновку, що гідратація відіграє важливу роль у стабілізації наночастинок у порошках і є основним джерелом похибок, що виникають при вимірюванні теплоємності порошоків наночастинок.

6. Висновки

У статті наведено результати дослідження ефективної теплоємності порошку наночастинок CuO в інтервалі температур від 20 до 120 °C. Експериментальні дослідження для гідратованих зразків порошку наночастинок CuO проведені методом монотонного нагрівання в адіабатному калориметрі. Складність з такими зразками полягає в тому, що неможливо видалити всю воду без укрупнення і фазових перетворень в порошку наночастинок. Виконані дослідження ефективної теплоємності порошку наночастинок показують, що більшу частину сорбованої води можна видалити шляхом багаторазової деаерації. Причому деаерація повинна виконуватися при підвищених температурах в діапазоні температур, в якому наночастинки не злипаються в більші утворення.

Виконані дослідження ефективної теплоємності порошоків наночастинок CuO показують, що адсорбована вода на поверхні наночастинок може спотворювати результати вимірювання істинної теплоємності оксидів металів, яка враховує: фонний внесок (коливань атомів решітки); внесок поверхневих мод, які в наночастинах відіграють значну роль. При проведенні дослідження ефективної теплоємності порошоків наночастинок методом монотонного нагрівання в адіабатному калориметрі присутність сорбованої води на поверхні частинок призводить до додаткових ентальпійних ефектів (ендотермічні піки, пов'язані з десорбцією води). Домішки, сорбовані на поверхні наночастинок води, можуть вносити вклад у вимірюану

ефективну теплоємність і ускладнювати інтерпретацію істинної питомої теплоємності чистої твердої фази [19]. Ці ефекти особливо виражені у матеріалів з високою питомою поверхнею [19].

Домішки адсорбованої води на поверхні наночастинок CuO в промисловому порошокі змінюють теплові ефекти, які були досліджені методом монотонного нагрівання в адіабатному калориметрі, можуть сприяти отриманню помилкових значень досліджуваної теплоємності. При дегідратації порошку наночастинок CuO адсорбовані молекули води на наночастинках можуть: викликати ендотермічні піки при десорбції води при нагріванні. Такі отримані експериментальні дані можуть бути помилково інтерпретовані як частина питомої теплоємності матеріалу. Домішки адсорбованої води можуть впливати на теплові процеси при десорбції з поверхні пор наночастинок, що призводить до додаткових теплових ефектів (екзо- та ендоефекти), які не відносяться до власного значення теплоємності твердого матеріалу [19].

У проведених експериментах відзначається, що при тривалому зберіганні нанопорошків наночастинок в умовах високої вологості сорбована вода може викликати: втрату вихідної теплової активності вихідного порошку; утворення гідроксидних фаз, що відбивається в теплових ефектах, що фіксуються в адіабатному калориметрі. Отже, вода, що сорбується на поверхні наночастинок, здатна радикально змінити результати вимірювань питомої теплоємності порошку наночастинок, якщо попередньо не виконується дегідратаційний режим. Аналогічні висновки були отримані в роботі [31].

Робота виконана в рамках реалізації гранту № 2025.07/0417 «Вирішення фундаментальних проблем створення нового покоління термоаккумулятивних наноматеріалів для накопичення теплової сонячної енергії та теплових відходів (теплові фізичні властивості, теплообмін)»

Особистий внесок авторів CRediT

Желєзний В.П.: адміністрування, концептуалізація, методологія, аналіз даних. **Квасницький Б.А.:** проведення експерименту, інформаційний пошук, аналіз та узагальнення даних. **Івченко Д.О.:** математична обробка результатів, обробка результатів, програмне забезпечення. **Халак В.Ф.:** інформаційний пошук, участь в проведенні розрахунків.

Література

1. **Gil A., Medrano M., Martorell I., Lázaro A., Dolado P., Zalba B., Cabeza L. F.** State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 – Concepts, materials and modellization // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2010. – Vol. 14(1). – P. 31-55. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.035>
2. **Tian Y., Zhao C. Y.** A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 104. – P. 538-553. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.051>
3. **Taylor R. A., Phelan P. E., Otanicar T. P., Adrian R. J., Buongiorno J.** Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol. 6(1). – P. 225. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-225>
4. **Das S. K., Choi S. U., Yu W., Pradeep T.** *Nanofluids: Science and technology*. – John Wiley & Sons, 2007. – 397 p.
5. **Zhelezny V., Ivchenko D., Hlek Y., Khliyeva O., Zajdel P., Shestopalov K., Khliiev N., Grosu Y.** Effect of fullerene C60 on phase transition enthalpy of paraffin wax: Calorimetry and structural analysis // *Journal of Energy Storage*. – 2023. – Vol. 72. – P. 108713. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108713>
6. **Zhou L. P., Wang B. X., Peng X. F., Du X. Z., Yang Y. P.** On the specific heat capacity of CuO nanofluid // *Advances in mechanical engineering*. – 2010. – Vol. 2. – P. 172085. doi:10.1155/2010/172085
7. **Mahian O., Kianifar A., Kalogirou S. A., Pop I., Wongwises S.** A review of the applications of nanofluids in solar energy // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2023. – Vol. 57(2). – P. 582-594. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.10.037>
8. **Al Shdaifat M. Y., Zulkifli R., Sopian K., Salih, A. A.** Thermal and hydraulic performance of CuO/water nanofluids: a review // *Micromachines*. – 2020. – Vol. 11(4). – P. 416. <https://doi.org/10.3390/mi11040416>
9. **Wang L., Wu M., Wu D., Zhang C., Zhu Q., Zhu H.** Optical absorption and photo-thermal conversion properties of CuO/H₂O nanofluids // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 15(4). – P. 3178-3181. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9657>
10. **Chen N., Ma H., Li Y., Cheng J., Zhang C., Wu D., Zhu H.** Complementary optical absorption and enhanced solar thermal conversion of CuO-ATO nanofluids // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2017. – Vol. 162. – P. 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.12.049>
11. **Fang J., Xuan Y.** Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids // *RSC advances*. – 2017. – Vol. 7(88). – P. 56023-56033. <https://doi.org/10.1039/C7RA12022B>
12. **Moghaieb H. S., Amendola V., Khalil S., Chakrabarti S., Maguire P., Mariotti, D.** Nanofluids for direct-absorption solar collectors – DASCs: a review on recent progress and future perspectives // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13(7). – P. 1232. <https://doi.org/10.3390/nano13071232>
13. **Negrescu A. M., Killian M. S., Raghu S. N., Schmuki P., Mazare A., Cimpean A.** Metal oxide nanoparticles: review of synthesis, characterization and biological effects // *Journal of Functional Biomaterials*. – 2022. – Vol. 13(4). – P. 274. <https://doi.org/10.3390/jfb13040274>
14. **Joudeh N., Linke D.** Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists // *Journal of nanobiotechnology*. – 2022. – Vol. 20(1). – P. 262. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>
15. **Schmid G., Fenske D.** Metal clusters and nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2010. – Vol. 368(1915). – P. 1207-1210. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0281>
16. **Ayesh A. I.** Metal/Metal-Oxide Nanoclusters for Gas Sensor Applications // *Journal of Nanomaterials*. – 2016. – Vol. 2016(1). – P. 2359019. <https://doi.org/10.1155/2016/2359019>
17. **Spyrou A. V., Zodhiates K., Deligiannakis Y.** Comparison of Single Atoms vs. Sub-Nanoclusters as Co-Catalysts in Perovskites and Metal Oxides for Photocatalytic Technologies // *Nanomaterials*. – 2025. – Vol. 15(3). – P. 226. <https://doi.org/10.3390/nano15030226>
18. **Ahsan F., Razmi J., Ladani L.** Experimental measurement of thermal diffusivity, conductivity and specific heat capacity of metallic powders at room and high temperatures // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 374. – P. 648-657. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.07.043>
19. **Guo L., Li Y., Song W., He B., Yang M., Zhu L.** Effect of humidity on the thermal properties of aluminum nanopowders with different surface coatings // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12(8). – P. 1147. <https://doi.org/10.3390/coatings12081147>

doi.org/10.3390/coatings12081147

20. **Cabaleiro D., Gracia-Fernández C., Legido J. L., Lugo L.** Specific heat of metal oxide nanofluids at high concentrations for heat transfer // *International journal of heat and mass transfer*. – 2015. – Vol. 88. – P. 872-879. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.04.107>
21. **Mondragón R., Juliá J. E., Cabedo L., Navarrete N.** On the relationship between the specific heat enhancement of salt-based nanofluids and the ionic exchange capacity of nanoparticles // *Scientific reports*. – 2018. – Vol. 8(1). – P. 7532. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25945-0>
22. **Riazi H., Murphy T., Webber G. B., Atkin R., Tehrani S. S. M., Taylor R. A.** Specific heat control of nanofluids: A critical review // *International journal of thermal sciences*. – 2016. – Vol. 107. – P. 25-38. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2016.03.024>
23. **Dudda B., Shin D.** Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications // *International journal of thermal sciences*. – 2013. – Vol. 69. – P. 37-42. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.02.003>
24. **Shahrul I. M., Mahbulul I. M., Khaleduzzaman S. S., Saidur R., Sabri M. F. M.** A comparative review on the specific heat of nanofluids for energy perspective // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 2014. – Vol. 38. – P. 88-98. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.081>
25. **Schick C., Androsch R.** Fast scanning calorimetry // *Thermal Analysis of Polymeric Materials: Methods and Developments*. – 2022. – Vol. 1. – P. 75-168. <https://doi.org/10.1002/9783527828692.ch3>
26. **Espinosa S., Díaz S., Fornari T.** Extension of the group contribution associating equation of state to mixtures containing phenol, aromatic acid and aromatic ether compounds // *Fluid phase equilibria*. – 2005. – Vol. 231(2). – P. 197-210. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.02.007>
27. **Das P. K., Santra A. K., Ganguly R., Dash S. K., Muthusamy S., Sha M., Sadasivuni K. K.** An extensive review of preparation, stabilization, and application of single and hybrid nanofluids // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2024. – Vol. 149(17). – P. 9523-9557. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13449-1>
28. **Kole M., Dey T. K.** Viscosity of alumina nanoparticles dispersed in car engine coolant // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2010. – Vol. 34(6). – P. 677-683. <https://doi.org/10.1016/j.exptthermflusci.2009.12.009>
29. **Zhelezny V., Borysov V., Kvasnytskyi B., Shumskyi O., Ivchenko D.** Influence of fullerene C60 impurities on spectral light absorption coefficients in technical fluids // *Physics of Aerodisperse Systems*. – 2024. – Vol. 62. – P. 48-56. <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2024.62.318548>
30. **Zhelezny V., Hlek Y., Grosu Y., Kvasnytskyi B., Ivchenko D.** Effect of Fullerene Additives on the Optical and Thermodynamic Properties of Eicosane // *2024 IEEE 14th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*. – 2024. – P. 1-4. <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739675>
31. **Navrotsky A.** Calorimetry of nanoparticles, surfaces, interfaces, thin films, and multilayers // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2007. – Vol. 39(1). – P. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.09.011>
32. National Institute of Standards and Technology. (n.d.). Trimethylethylene. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Retrieved 24 October 2023 from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1317380&Mask=2>
33. **Chen J., Zhao C. Y., Wang B. X.** Effect of nanoparticle aggregation on the thermal radiation properties of nanofluids: an experimental and theoretical study // *International Journal of heat and mass transfer*. – 2020. – Vol. 154. – P. 119690. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119690>
34. **Singh M., Lara S. O., Tlali S.** Effects of size and shape on the specific heat, melting entropy and enthalpy of nanomaterials // *Journal of Taibah University for Science*. – 2017. – Vol. 11(6). – P. 922-929. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.09.011>
35. **Wang B. X., Zhou L. P., Peng X. F.** Surface and size effects on the specific heat capacity of nanoparticles // *International journal of thermophysics*. – 2006. – Vol. 27(1). – P. 139-151. <https://doi.org/10.1007/s10765-006-0022-9>

Отримана в редакції 11.02.2026, прийнята до друку 03.03.2026

Features of investigation of the effective heat capacity of CuO nanoparticle powders by the monotonic heating method in an adiabatic calorimeter

Bohdan Kvasnytskyi¹, Dmytro Ivchenko^{2✉}, Viacheslav Khalak³, Vitalii Zhelezny⁴

¹⁻⁴Odesa National University of Technology, 112 Kanatna str., Odesa, 65039, Ukraine

✉ e-mail: ²dmirtiy.ivchenko@gmail.com

ORCID: ¹<https://orcid.org/0009-0003-5556-396X>; ²<https://orcid.org/0000-0003-4710-3827>;

³<https://orcid.org/0000-0003-2046-4139>; ⁴<https://orcid.org/0000-0002-0987-1561>

This paper is devoted to a comprehensive experimental study of the specific heat capacity of copper oxide (CuO) nanoparticle powders in the temperature range from 20 to 120 °C. The relevance of the research is driven by the development of solar energy technologies and the need to create highly efficient thermal energy storage materials, whose properties critically depend on the reliability of data regarding the heat capacity of nanoscale inclusions. The object of the study is a commercial CuO nanoparticle powder with an average particle diameter of less than 50 nm and a specific surface area of 65.38 m²/g. Experimental measurements were carried out using the monotonic heating method in a specially modernized adiabatic calorimeter with a volume of 165.54 cm³, equipped with a system for measuring the radial temperature gradient of the sample. A key feature of the experimental setup is the presence of a capillary that allows for vacuum desorption of impurities directly during the calorimetric experiment. The paper provides a detailed analysis of the influence of sorbed moisture on the measured "effective" heat capacity. It was established that even with a low powder humidity (0.16%), water desorption processes cause pronounced endothermic effects, which in traditional calorimetric studies (DSC) can be misinterpreted as the true heat capacity of the material. A comparison was made between the thermal behavior of samples in an open thermodynamic system (with continuous vacuum pumping) and in a closed system (hermetic calorimeter). It is shown that in hermetic conditions above 102 °C, a quasi-equilibrium state is established between the moistened powder and the vapor, which stabilizes the heating rate values. The results of a series of experiments in an open system demonstrated that repeated thermal degassing significantly reduces the contribution of side thermal effects. It was revealed that as moisture is removed, the effective heat capacity of the CuO nanopowder naturally decreases, tending toward the values characteristic of the bulk material (coarse-grained powder), while the deviations in the final tests do not exceed the total measurement uncertainty, estimated at 2–4%. It is concluded that preliminary high-temperature dehydration is a mandatory step for obtaining reproducible and physically justified data on the thermophysical properties of nanopowders.

Keywords: Experiment; Powder; CuO nanoparticles; Caloric properties; Effective heat capacity; Water desorption

References

1. Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B., & Cabeza, L. F. (2010). State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 – Concepts, materials and modellization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 31-55.
2. Tian, Y., & Zhao, C. Y. (2013). A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Applied Energy*, 104, 538-553.
3. Taylor, R. A., Phelan, P. E., Otanicar, T. P., Adrian, R. J., & Buongiorno, J. (2011). Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 225.
4. Das, S. K., Choi, S. U., Yu, W., & Pradeep, T. (2007). Nanofluids: Science and technology. John Wiley & Sons, 397.
5. Zhelezny, V., Ivchenko, D., Hlek, Y., Khliyeva, O., Zajdel, P., Shestopalov, K., Khliiev, N., & Grosu, Y. (2023). Effect of fullerene C60 on phase transition enthalpy of paraffin wax: Calorimetry and structural analysis. *Journal of Energy Storage*, 72, 108713.
6. Zhou, L. P., Wang, B. X., Peng, X. F., Du, X. Z., & Yang, Y. P. (2010). On the specific heat capacity of CuO nanofluid. *Advances in mechanical engineering*, 2, 172085.
7. Mahian, O., Kianifar, A., Kalogirou, S. A., Pop, I., & Wongwises, S. (2013). A review of the applications of nanofluids in solar energy. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 57(2), 582-594.
8. Al Shdaifat, M. Y., Zulkifli, R., Sopian, K., & Salih, A. A. (2020). Thermal and hydraulic performance of CuO/water nanofluids: a review. *Micromachines*, 11(4), 416.
9. Wang, L., Wu, M., Wu, D., Zhang, C., Zhu, Q., & Zhu, H. (2015). Optical absorption and photo-thermal conversion properties of CuO/H₂O nanofluids.

- Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(4), 3178-3181. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9657>
10. **Chen, N., Ma, H., Li, Y., Cheng, J., Zhang, C., Wu, D., & Zhu, H.** (2017). Complementary optical absorption and enhanced solar thermal conversion of CuO-ATO nanofluids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 162, 83-92.
 11. **Fang, J., & Xuan, Y.** (2017). Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids. *RSC advances*, 7(88), 56023-56033.
 12. **Moghaieb, H. S., Amendola, V., Khalil, S., Chakrabarti, S., Maguire, P., & Mariotti, D.** (2023). Nanofluids for direct-absorption solar collectors – DASCs: a review on recent progress and future perspectives. *Nanomaterials*, 13(7), 1232.
 13. **Negrescu, A. M., Killian, M. S., Raghu, S. N., Schmuki, P., Mazare, A., & Cimpan, A.** (2022). Metal oxide nanoparticles: review of synthesis, characterization and biological effects. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(4), 274.
 14. **Joudeh, N., & Linke, D.** (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of nanobiotechnology*, 20(1), 262.
 15. **Schmid, G., & Fenske, D.** (2010). Metal clusters and nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1915), 1207-1210.
 16. **Ayesh, A. I.** (2016). Metal/Metal-Oxide Nanoclusters for Gas Sensor Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2016(1), 2359019.
 17. **Spyrou, A. V., Zoghiates, K., & Deligiannakis, Y.** (2025). Comparison of Single Atoms vs. Sub-Nanoclusters as Co-Catalysts in Perovskites and Metal Oxides for Photocatalytic Technologies. *Nanomaterials*, 15(3), 226.
 18. **Ahsan, F., Razmi, J., & Ladani, L.** (2020). Experimental measurement of thermal diffusivity, conductivity and specific heat capacity of metallic powders at room and high temperatures. *Powder Technology*, 374, 648-657.
 19. **Guo, L., Li, Y., Song, W., He, B., Yang, M., & Zhu, L.** (2022). Effect of humidity on the thermal properties of aluminum nanopowders with different surface coatings. *Coatings*, 12(8), 1147.
 20. **Cabaleiro, D., Gracia-Fernández, C., Legido, J. L., & Lugo, L.** (2015). Specific heat of metal oxide nanofluids at high concentrations for heat transfer. *International journal of heat and mass transfer*, 88, 872-879.
 21. **Mondragón, R., Juliá, J. E., Cabedo, L., & Navarrete, N.** (2018). On the relationship between the specific heat enhancement of salt-based nanofluids and the ionic exchange capacity of nanoparticles. *Scientific reports*, 8(1), 7532.
 22. **Riazi, H., Murphy, T., Webber, G. B., Atkin, R., Tehrani, S. S. M., & Taylor, R. A.** (2016). Specific heat control of nanofluids: A critical review. *International journal of thermal sciences*, 107, 25-38.
 23. **Dudda, B., & Shin, D.** (2013). Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications. *International journal of thermal sciences*, 69, 37-42.
 24. **Shahrul, I. M., Mahbubul, I. M., Khaleduzzaman, S. S., Saidur, R., & Sabri, M. F. M.** (2014). A comparative review on the specific heat of nanofluids for energy perspective. *Renewable and sustainable energy reviews*, 38, 88-98.
 25. **Schick, C., & Androsch, R.** (2022). Fast scanning calorimetry. *Thermal Analysis of Polymeric Materials: Methods and Developments*, 1, 75-168.
 26. **Espinosa, S., Díaz, S., & Fornari, T.** (2005). Extension of the group contribution associating equation of state to mixtures containing phenol, aromatic acid and aromatic ether compounds. *Fluid phase equilibria*, 231(2), 197-210.
 27. **Das, P. K., Santra, A. K., Ganguly, R., Dash, S. K., Muthusamy, S., Sha, M., & Sadasivuni, K. K.** (2024). An extensive review of preparation, stabilization, and application of single and hybrid nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 149(17), 9523-9557.
 28. **Kole, M., & Dey, T. K.** (2010). Viscosity of alumina nanoparticles dispersed in car engine coolant. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34(6), 677-683.
 29. **Zhelezny V., Borysov V, Kvasnytskyi B., Shumskyi O., Ivchenko D.** (2024). Influence of fullerene C60 impurities on spectral light absorption coefficients in technical fluids. *Physics of Aerodisperse Systems*, 62, 48-56.
 30. **Zhelezny, V., Hlek, Y., Grosu, Y., Kvasnytskyi, B., & Ivchenko, D.** (2024). Effect of Fullerene Additives on the Optical and Thermodynamic Properties of Eicosane. *2024 IEEE 14th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 1-4.
 31. **Navrotsky, A.** (2007). Calorimetry of nanoparticles, surfaces, interfaces, thin films, and multilayers. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(1), 1-9.
 32. National Institute of Standards and Technology.

(n.d.). Trimethylethylene. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Retrieved 24 October 2023, from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1317380&Mask=2>

33. **Chen, J., Zhao, C. Y., & Wang, B. X.** (2020). Effect of nanoparticle aggregation on the thermal radiation properties of nanofluids: an experimental and theoretical study. *International Journal of heat and mass transfer*, 154, 119690.

34. **Singh, M., Lara, S. O., & Tlali, S.** (2017).

Effects of size and shape on the specific heat, melting entropy and enthalpy of nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*, 11(6), 922-929.

35. **Wang, B. X., Zhou, L. P., & Peng, X. F.** (2006). Surface and size effects on the specific heat capacity of nanoparticles. *International journal of thermophysics*, 27(1), 139-151.

Received 11 February 2026

Approved 03 March 2026

Available in Internet 31 March 2026