

POLITECNICO DI TORINO

SCUOLA INTERPOLITECNICA DI DOTTORATO

Doctoral Program in Energetics

Final Dissertation

Heat and Mass Transfer of Water at Nanoscale Solid-Liquid Interfaces



Matteo Fasano

Tutor
Prof. Pietro Asinari
Dr. Eliodoro Chiavazzo

Co-ordinator of the Research Doctorate Course
Prof. Barbara Bonelli

5th March 2015

Dissertation Politecnico di Torino number : xxxxx

Heat and Mass Transfer of Water at Nanoscale Solid-Liquid Interfaces

A dissertation submitted to

Politecnico di Torino

for the degree of

Doctor of Sciences (Dr. sc. Politecnico di Torino)

presented by

Matteo Fasano

Dipl.-Ing. Politecnico di Torino

born 14th June 1987

citizen of Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Pietro Asinari, examiner

Dr. Eliodoro Chiavazzo, co-examiner

Prof. Dr. Barbara Bonelli, co-examiner

Torino, 2015

Copyright © Torino, 2015 Matteo Fasano
Scuola Interpolitecnica di Dottorato, Dipartimento Energia
Politecnico di Torino
All rights reserved.

Heat and Mass Transfer of Water at Nanoscale Solid-Liquid Interfaces

Published and distributed by:

Scuola Interpolitecnica di Dottorato
Dipartimento Energia
Politecnico di Torino
Corso Duca degli Abruzzi, 24
10129 Torino
Italy
<http://www.polito.it/>

Printed in Italy by:

Scuola Interpolitecnica di Dottorato
Dipartimento Energia
Politecnico di Torino
Corso Duca degli Abruzzi, 24
10129 Torino
Italy

To Europe, my Mind
To Italy, my Heart
To Serramena, my Blood

Acknowledgements

I like to consider my doctorate years as a once-in-the-life privilege to explore the Beauty and greatness of Nature without too much caring about the immanent and dull everyday problems of human beings. Therefore, I am sincerely honored to contribute with this thesis unveiling a new small piece of knowledge about water properties, because water is a fundamental element for Life and it has been studied for thousands years by physicists, philosophers, engineers, chemists from all over the World. But this thesis is also the result of many experiences I have encountered at Politecnico and beyond, from dozens of remarkable individuals who I wish to acknowledge.

First and foremost I want to thank my advisors Pietro Asinari and Eliodoro Chiavazzo. In the last five years, they contributed to frame my mind to pursue rigorous, multidisciplinary, passionate and high-impact innovation, while being an honest and responsible Citizen and Scientist at the same time. I appreciate all their contributions of time, ideas and funding to make these three years of doctorate the most stimulating period of my life. I am extremely grateful to Paolo Decuzzi for giving me the opportunity to work at the Houston Methodist Research Institute, where I learned to face the complexity of interdisciplinary research. Moreover, I am indebted to Evelyn Wang and Tom Humplik for the scientific and logistic support during the research stay at Massachusetts Institute of Technology, as well as to Fernando Bresme, who collaborated from Imperial College with our research group.

The members of the SMaLL group have contributed immensely to my personal and professional time at Politecnico di Torino. I am especially grateful with Uktam Salomov, Luigi Ventola, Annalisa Cardellini and Masoud Bigdeli for being a source of friendships as well as good advices and collaboration. Moreover, I am also thankful with Domenico Ferrero, Valerio Novaresio, Davide Papurello, Gustavo Ortigoza and Marta Gandiglio for being fair colleagues. My time at Houston Methodist was made enjoyable in large part due to the many friends and colleagues that became a part of my life: Jeyarama Ananta, Santosh Ayril, Antonio Cervadoro, Daniele

Di Mascolo, Sara Esposito, Ayrat Gizzatov, Carmen Iodice, Anna Lisa Palange, Jaehong Key, Jaykrishna Singh, Cinzia Stigliano, Eszter Voros from the Decuzzi's Laboratory, and the other Italian fellows at the Houston Methodist Research Institute (Jacopo Secco, Giacomo Bruno, Thomas Geninatti and Marco Farina among others).

Other past and present group members that I have had the pleasure to work with and tutor are the undergraduate students Alessio Bevilacqua, Daniele Borri, Gianmarco Ciorra, Michele Galletta, Mustafa Hamad, Alessio Lombardo, Lorenzo Masoero, Antonino Monteleone, Matteo Morciano, Maria Elena Ortolani, Paride Ottaviani, Gabriele Persichilli, Mohammad Sereshk, Anna Sofia Tascini and Manuele Zanini. The daily mentoring that I had the opportunity to practice with all of them was one of the most rewarding activity of the whole doctorate, and I am sincerely thankful for that.

I gratefully acknowledge the funding sources that made my doctorate possible, in particular the Ph.D. scholarship from MIUR. I would like to acknowledge the THERMALSKIN (FIRB 2010, RBFR10VZUG) and the NANO-BRIDGE (PRIN 2012, 2012LHPSJC) research grants for travel and material support. I also acknowledge travel support from the Scuola Interpolitecnica di Dottorato - SCUDO, MITOR (Compagnia di Sanpaolo), Princeton University and Tel Aviv University. I thank the CINECA (Isra C projects MD4SPIO and DISCALIN) and the HPC@POLITO initiative for the availability of high-performance computing resources and support.

I owe a debt of gratitude to my family for all their love and encouragement: my father Ennio, for teaching me the ethical value of Work; my mother Rita, for instilling me the need for perfectionism in every activity that I carry out; my aunts Lalla, Marisa and Marcello, for inspiring me the curiosity for other cultures and countries; my grandmother Enrichetta, for being an endless source of affection; my other uncles, aunts, cousins and Antonio in particular, who helped me to find my way to Ph.D..

Lastly, I also have the pleasure to mention here the loyal friends who supported me in the last three years: "Nelli" Mattia, for reminding me the need for Beauty in every human activity, Fabio, Marco, Giovanni, Alessandro, Stefano, Gianluca, Francesco, Stefano, Catia, Giulia and Ilaria, among others. I am also deeply grateful to all those who made me feel Houston as my second home and Texas my second homeland, especially the "Colquitt company" (Sydney, "Mariolino" Marius, Guillaume, Timo, Heidi, Adam, Stephania, Chris, Juliane, Claudia, Glenn&Chris).

I am lucky to have met Carlotta, and I thank her for her love.

Ad maiora,

Matteo Fasano
5 March 2015, Torino

Ringraziamenti

Mi piace considerare questi anni di dottorato come un privilegio, unico nella vita, di poter studiare la Bellezza e grandezza della Natura, senza doversi preoccupare eccessivamente degli immanenti problemi della vita mondana. Sono dunque sinceramente onorato che questa tesi possa contribuire a svelare una nuova piccola porzione di conoscenza sulle proprietà di uno degli elementi fondamentali per la Vita che, proprio per questo, è stato oggetto di millenari studi di fisici, filosofi, ingegneri e chimici da ogni parte del mondo: l'acqua. Tuttavia, questa tesi è anche il frutto delle numerose esperienze che ho vissuto al Politecnico e altrove nel mondo durante gli ultimi tre anni, grazie all'incontro con diverse persone eccezionali che qui voglio ringraziare.

Prima e più di tutto sono grato ai miei supervisor Pietro Asinari ed Elio-doro Chiavazzo che, nei passati cinque anni, mi hanno insegnato ad andare in cerca di un'innovazione rigorosa, multidisciplinare, appassionata e con significativo impatto sulla società, cercando di diventare un bravo Scienziato e Cittadino allo stesso tempo. Ho apprezzato tutti i loro contributi in termini di tempo, idee e finanziamento, che hanno reso questi tre anni di dottorato i più intellettualmente stimolanti della mia vita. Sono estremamente riconoscente a Paolo Decuzzi per aver da lui ricevuto l'opportunità di lavorare allo Houston Methodist Research Institute, dove ho imparato ad affrontare le complesse dinamiche di una ricerca interdisciplinare. Sono inoltre in debito con Evelyn Wang e Tom Humprik per il supporto scientifico e logistico durante la permanenza presso il Massachusetts Institute of Technology, e ringrazio anche Fernando Bresme (Imperial College) per la sua collaborazione con il nostro gruppo di ricerca (SMaLL).

I membri dello SMaLL hanno migliorato la qualità del tempo che ho passato al Politecnico di Torino. In particolare, sono riconoscente a Uktam Salomov, Luigi Ventola, Annalisa Cardellini e Masoud Bigdeli per esser stati ottimi amici nonché fonti di suggerimenti e collaborazioni. Voglio inoltre ringraziare Domenico Ferrero, Valerio Novaresio, Davide Papurello, Gustavo Ortigoza e Marta Gandiglio per questi anni passati insieme.

Il periodo passato allo Houston Methodist è stato personalmente e scientificamente indimenticabile grazie ai tanti amici e colleghi là incontrati: Jeyarama Ananta, Santosh Ayrat, Antonio Cervadoro, Daniele Di Mascolo, Sara Esposito, Ayrat Gizzatov, Carmen Iodice, Anna Lisa Palange, Jaehong Key, Jaykrishna Singh, Cinzia Stigliano, Eszter Voros del laboratorio di Paolo Decuzzi, e gli altri colleghi italiani presso l'istituto (Jacopo Secco, Giacomo Bruno, Thomas Geninatti e Marco Farina in primis).

Sono anche felice di menzionare tutti gli studenti che ho seguito come relatore durante la loro attività di tesi: Alessio Bevilacqua, Daniele Borri, Gianmarco Ciorra, Michele Galletta, Mustafa Hamad, Alessio Lombardo, Lorenzo Masoero, Antonino Monteleone, Matteo Morciano, Maria Elena Ortolani, Paride Ottaviani, Gabriele Persichilli, Mohammad Sereshk, Anna Sofia Tascini e Manuele Zanini. Questa attività di tutoraggio è stata una delle più gratificanti dell'intero dottorato per merito del grande talento di questi ragazzi e ragazze, a cui non riuscirò mai ad esprimere la mia gratitudine a sufficienza.

Sono grato alle varie fonti di finanziamento che hanno reso il mio dottorato economicamente sostenibile, la borsa di dottorato del MIUR in primis. Inoltre, voglio citare il supporto dei fondi di ricerca THERMALSKIN (FIRB 2010, RBFR10VZUG) e NANO-BRIDGE (PRIN 2012, 2012LHP-SJC), e i fondi per la mobilità messi a disposizione dalla Scuola Interpolitecnica di Dottorato - SCUDO, dal MITOR (Compagnia di Sanpaolo), da Princeton University e Tel Aviv University. Ringrazio CINECA (MD4SPIO e DISCALIN, Iscra C) e l'iniziativa HPC@POLITO per il supporto computazionale.

Ho un debito di gratitudine con la mia famiglia per l'amore e incoraggiamento ricevuti in questi anni: mio padre Ennio, per avermi insegnato il valore del lavoro; mia madre Rita, per aver instillato in me l'ossessione per la perfezione in ogni attività; le zie Lalla e Marisa e lo zio Marcello, per avermi inoculato il virus della curiosità per il mondo e le sue culture; la nonna Enrichetta, per essere un'inesauribile fonte di affetto; gli altri zii, zie, cugini e Antonio in particolare, per avermi aiutato a trovare la strada che portava al dottorato.

Ho infine il piacere di menzionare gli amici che mi hanno supportato in questi anni, nonostante non avessero grande idea di cosa stessi facendo: "Nelli" Mattia, per avermi sempre ricordato la necessità di Bellezza che ogni attività merita, Fabio, Marco, Giovanni, Alessandro, Stefano, Gianluca, Francesco, Stefano, Catia, Giulia e Ilaria, tra gli altri. Sono anche

profondamente debitore con tutte le persone che mi hanno fatto sentire Houston come una seconda casa e il Texas come una seconda patria, specialmente la compagnia di "Casa Colquitt" (Sydney, "Mariolino" Marius, Guillaume, Timo, Heidi, Adam, Stephania, Chris, Juliane, Claudia, Glenn&Chris).

Sono fortunato ad avere incontrato Carlotta, e la ringrazierò sempre per il suo amore.

Ad maiora,

Matteo Fasano
5 Marzo 2015, Torino

Contents

Acknowledgements	v
Ringraziamenti	ix
Abstract	xvii
Sommario	xix
1. Introduction	1
1.1. Clean Water and Energy: (Still) Plenty of Room at the Bottom	1
1.2. Mass transfer of water at the nanoscale	4
1.2.1. Mass transfer coefficients at the nanoscale	5
1.2.2. Supercooled regime	6
1.2.3. Nanoconfined conditions	8
1.3. Heat transfer phenomena at the nanoscale	12
1.3.1. Solid-solid heat transfer	13
1.3.2. Solid-liquid heat transfer	14
1.4. Outline of the thesis	16
2. Scaling mass transport of nanoconfined water	19
2.1. Introduction to nanoconfined water	19
2.2. Molecular Dynamics methods	20
2.2.1. Geometries	20
2.2.2. Force field	29
2.2.3. Simulation protocol	31
2.3. Molecular Dynamics results	32
2.3.1. Simulated cases	33
2.3.2. Convergence of simulations	33
2.3.3. Density of water at the interface	38
2.3.4. Self-diffusivity of nanoconfined water	42
2.4. Scaling self-diffusivity of nanoconfined water	43
2.4.1. Characteristic length of nanoconfinement	44

2.4.2. Scaling law	47
2.5. Thermodynamics insights	53
2.6. Conclusions	57
3. Scaling heat transport of nanoconfined water	59
3.1. Introduction to nanofluids	59
3.2. Thermophysical properties of nanofluids	62
3.2.1. Thermal conductivity	63
3.2.2. Specific heat capacity	69
3.2.3. Viscosity	69
3.2.4. Thermal boundary conductance	72
3.3. Thermal boundary conductance of solvated LJ nanoparticles	73
3.3.1. Molecular Dynamics methods	74
3.3.2. Molecular Dynamics results	77
3.4. Thermal boundary conductance of solvated coated nanopar-	
ticles	87
3.4.1. Molecular Dynamics methods	89
3.4.2. Molecular Dynamics results	95
4. Nanoconfined water for environmental applications	107
4.1. Introduction to Carbon Nanotube Arrays	107
4.2. Diffusion at the nanoscale	109
4.2.1. Diffusivities at molecular level	109
4.2.2. Maxwell-Stefan equations	110
4.2.3. Correlations between diffusivities in nanoporous ma-	
terials	114
4.2.4. Water transport in carbon nanotube arrays	115
4.3. Carbon nanotube arrays for molecular sieves	116
4.3.1. Water nanoconfinement in Carbon Nanotube Arrays	117
4.3.2. Static and dynamic control of water self-diffusivity .	119
4.3.3. Carbon Nanotube Arrays as molecular sieve	124
4.4. Conclusions	125
5. Nanoconfined water for energy applications	127
5.1. Introduction to thermal storage	127
5.2. Mass transfer of water in zeolites	133
5.2.1. Molecular Dynamics of water infiltration in defected	
zeolites	135
5.2.2. Molecular Dynamics of water diffusion in defected	
zeolites	152
5.2.3. Conclusions	162

5.3.	Heat transfer in zeolite-based composites	164
5.3.1.	Molecular Dynamics of carbon networks	167
5.3.2.	Lumped parameters model	169
5.3.3.	Thermal conductivity of carbon nanotubes	170
5.3.4.	Thermal boundary resistance in carbon nanotube networks	175
5.3.5.	Guidelines for carbon fillers in composite materials .	178
6.	Nanoconfined water for biomedical applications	183
6.1.	Introduction to Magnetic Resonance Imaging	183
6.2.	Molecular Dynamics of Gd(DOTA)-based contrast agent . .	186
6.2.1.	Simulation methods	187
6.2.2.	Simulation results	192
6.2.3.	Interpreting the tumbling mechanism	203
6.3.	Enhanced longitudinal relaxivity by Gd(DOTA) nanocon- finement	209
6.3.1.	NMRD profiles by SBM model	209
6.3.2.	Gd(DOTA) in bulk water	213
6.3.3.	Gd(DOTA) bonded to silicon particles	214
6.3.4.	Modeling prediction of relaxivity	220
6.4.	Enhanced transverse relaxivity by SPIOs nanoconfinement .	226
6.4.1.	Outer sphere theory for iron oxides nanoparticles . .	227
6.4.2.	Interpretation of the relaxivity enhancement	228
6.5.	Conclusions	236
7.	Conclusions and outlook	237
8.	Nomenclature	241
9.	Curriculum Vitae	251
	Bibliography	255
	Appendix	317
A.	Alternative scaling parameters	319
B.	Detailed Molecular Dynamics results	323
C.	WANA software	331

D. GROTOLAM script	339
E. Details of Gd(DOTA) experiments	347

Abstract

A better physical understanding of heat and mass transfer of water at nanoscale solid interfaces is essential for the rational design of novel nanoconstructs for clean water and energy as well as for biomedical applications. Both nanoscale transfer phenomena are strongly influenced by solid-liquid nonbonded interactions occurring at the interface.

First, classical Molecular Dynamics (MD) is used for investigating water transport in the proximity of several inorganic and biological solid surfaces, according to different surface functionalizations (i.e. hydrophobic/hydrophilic) and physical conditions. Results show that the self-diffusion coefficient D of water in nanoconfined geometries is reduced respect to bulk conditions. In fact, D scales with the dimensionless parameter θ , i.e. the ratio between the volume of confined water, which is defined by the solvent accessible surface and a characteristic length of confinement δ depending on surface chemistry, and the total one. The $D(\theta)$ relationship is then interpreted within the thermodynamics of supercooled water.

Second, water diffusion in nanoconstructs also plays a fundamental role in nanoscale heat transfer phenomena. Non-equilibrium MD simulations are used to investigate the characteristic solid-liquid thermal boundary resistance of solvated nanoparticles with different degree of hydrophobicity, curvature or surface pegylation, where modeling guidelines are needed in order to optimize the design of nanofluids for novel coolants, solar collectors or ablation therapies. Results show that solid-liquid thermal boundary transmittance is proportional to the hydrophilicity of the nanoparticle surface.

Once a theoretical framework for the transport properties of nanoconfined water is established, the obtained scaling laws are applied to engineering and biomedical applications.

Atomistic simulations are used for investigating the critical limitations of zeolite-based materials for filtering or thermal storage purposes, namely the limited water flux within the subnanometer pores and the low thermal transmittance, respectively. Infiltration isotherms of water in defective

silicalite-I membranes are evaluated by MD simulations, and the water transport within the nanopores is interpreted in terms of solvent-structure and solvent-solvent nonbonded interaction energies. Large networks of carbon nanofillers, instead, may be introduced for enhancing the thermal transmittance of zeolite-based composite materials: non-equilibrium MD simulations show that CNTs with short overlap length and a few bonded interlinks already present a remarkable enhancement in the overall transmittance of the nanoconstructs, which also prove the importance of solid-solid interfaces for optimizing heat transfer at the nanoscale.

Finally, water self-diffusivity has also a strong influence on the performances of contrast agents for Magnetic Resonance Imaging (MRI). In fact, lower mobility of water molecules close to MRI contrast agents enhances their longitudinal and transverse relaxivities. Here, MD simulations and the $D(\theta)$ relationship are shown to accurately predict the relaxometric responses of Gd(DOTA) or SPIO_n MRI contrast agents confined within hydrated nanopores, proving that the $D(\theta)$ scaling law can help in tailoring nanostructures with precise modulation of water mobility.

Sommario

Una migliore comprensione del trasporto di calore e massa dell'acqua nei pressi di interfacce solide alla nanoscala è fondamentale per la realizzazione di nanostrutture innovative per applicazioni nel campo della purificazione dell'acqua, dell'energia o della biomedicina. Entrambi questi fenomeni di trasporto alla nanoscala sono fortemente influenzati dalle relazioni intermolecolari presenti all'interfaccia solido-liquido.

Per prima cosa, simulazioni di Dinamica Molecolare (DM) sono impiegate per studiare il trasporto di massa dell'acqua in prossimità di diverse superfici solide, sia inorganiche che biologiche, valutando l'effetto di differenti funzionalizzazioni superficiali (idrofiliche o idrofobiche) e condizioni termodinamiche. I risultati ottenuti mostrano che il coefficiente di diffusione Browniano (D) dell'acqua in configurazioni nanoconfinata è minore rispetto alle condizioni standard. Infatti, D è funzione del parametro adimensionale θ , il quale può essere definito come il rapporto tra il volume di acqua nanoconfinata, dato dal prodotto tra la superficie accessibile all'acqua e la lunghezza di nanoconfinamento (δ) dipendente dalle proprietà chimiche superficiali, e quello complessivo. La relazione $D(\theta)$ è quindi dimostrata teoricamente sfruttando le caratteristiche proprietà termodinamiche dell'acqua sottoraffreddata.

In secondo luogo, la diffusione dell'acqua in strutture nanometriche ha anche un ruolo fondamentale nel trasporto di calore alla nanoscala. Simulazioni DM di non-equilibrio sono impiegate per studiare la caratteristica resistenza termica all'interfaccia solido-liquido per nanoparticelle in acqua, a seconda di differenti gradi di idrofilicità superficiale, curvatura o funzionalizzazione con catene di PEG. Tali simulazioni hanno il fine di ottenere delle linee guida per la progettazione di nanofluidi innovativi per applicazioni di raffreddamento, raccolta di calore solare o ablazione termica. I risultati ottenuti dimostrano che la resistenza termica all'interfaccia solido-liquido è proporzionale all'idrofilicità superficiale delle nanoparticelle.

Dopo aver studiato sul piano teorico le proprietà di trasporto dell'acqua nanoconfinata, le relazioni fisiche ottenute sono quindi applicate a problemi di tipo ingegneristico e biomedico.

Le criticità che limitano l'impiego di materiali a base zeolitica per il filtraggio dell'acqua o l'accumulo termico, ossia i ridotti flussi di acqua trattabili e la scarsa trasmittanza termica, sono successivamente studiate tramite simulazioni atomistiche. Le curve d'infiltrazione isoterma dell'acqua in membrane a base di zeoliti (silicalite-I) con quantità variabili di difetti idrofilici sono quindi calcolate grazie a simulazioni DM, mentre la dinamica di trasporto dell'acqua all'interno dei nanopori è interpretata alla luce delle interazioni intermolecolari tra l'acqua e la superficie del poro. Inoltre, col fine di ottenere un incremento della trasmittanza termica complessiva di materiali compositi a base zeolitica, le proprietà di trasporto conduttivo all'interno di reticoli di nanotubi di carbonio sono studiate tramite simulazioni DM di non-equilibrio. In dettaglio, sia una limitata sovrapposizione che la presenza di alcuni legami covalenti tra i nanotubi portano a un significativo miglioramento della trasmittanza termica nel reticolo.

Infine, il coefficiente di diffusione Browniano dell'acqua ha anche un'importante influenza sulle prestazioni degli agenti di contrasto per la risonanza magnetica. La ridotta mobilità delle molecole di acqua in prossimità degli agenti di contrasto, infatti, migliora la loro rilassività longitudinale e trasversale. In questa tesi, simulazioni DM e la relazione $D(\theta)$ sono sinergicamente impiegate per predire con accuratezza la rilassività di agenti di contrasto a base di Gd(DOTA) o SPION confinati all'interno di nanopori idratati. I risultati ottenuti dimostrano che la relazione $D(\theta)$ è in grado di fornire delle linee guida per la progettazione di nanostrutture con precise proprietà di trasporto dell'acqua al loro interno.