Mgr inż. Paulina Roksana Rolka

Instytut Maszyn Przepływowych
im. Roberta Szewalskiego
Polskiej Akademii Nauk

AKUMULACJA ENERGII W MAGAZYNACH WYKORZYSTUJĄCYCH MATERIAŁY ZMIENNOFAZOWE Z DOMIESZKAMI

Rozprawa doktorska przedłożona
Radzie Naukowej
Instytutu Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego
Polskiej Akademii Nauk

Promotor rozprawy:
Dr hab., prof. IMP PAN Marcin Lackowski

Promotor pomocniczy:
Dr inż. Roman Kwidziński

Gdańsk, *luty 2026r.*

Serdeczne podziękowania składam mojemu promotorowi
dr hab., prof. IMP PAN Marcinowi Lackowskiemu,
za wsparcie merytoryczne, porady, cenne wskazówki
oraz możliwość rozwoju.

Dziękuję również mojemu promotorowi pomocniczemu,
dr inż. Romanowi Kwidzińskiemu,
za pomoc i konsultacje merytoryczne w trakcie badań i realizacji mojego doktoratu.

Prof. dr hab. inż. Janowi Kicińskiemu,
pragnę podziękować za otrzymaną szansę i możliwość realizacji doktoratu, a także życzliwość i dobre słowo.

Dr inż. Tomaszowi Przybylińskiemu
i inż. Jarosławowi Niewiadomskiemu
dziękuję za wsparcie oraz nieocenioną pomoc przy projektowaniu i budowie stanowisk badawczych.

Dr Jarosławowi Karwackiemu, mgr inż. Adamowi Tomaszewskiemu,
dr inż. Grzegorzowi Mizerze i dr inż. Oktawii Dolnej z Zakładu Wymiany Ciepła
dziękuję za współpracę w miłej atmosferze, dzielenie się swoimi doświadczeniami, wsparcie i wszelką pomoc w trakcie realizacji mojego doktoratu.

Mamie Teresie, dziękuję za trud wychowania, opiekę, przekazanie najważniejszych wartości oraz wspieranie na każdym kroku mojej edukacji i moich pasji.

Mężowi Piotrowi, dziękuję za ogromne wsparcie na każdym kroku, troskę, wiarę we mnie i zrozumienie.

„Szukajcie prawdy jasnego płomienia !
Szukajcie nowych, nieodkrytych dróg…”
- Adam Asnyk
(fragment wiersza pt. „Do Młodych”)

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń **7**

Wykaz skrótów i akronimów **8**

Streszczenie **9**

Abstract **11**

1. Wstęp **13**

2. Aktualny stan wiedzy **18**

2.1. Sposoby magazynowania energii cieplnej 18

2.2. Charakterystyka materiałów zmiennofazowych (PCMs) 21

2.2.1. Definicja materiału zmiennofazowego 21

2.2.2. Właściwości materiałów zmiennofazowych 23

2.2.3. Rodzaje materiałów zmiennofazowych i ich klasyfikacja 25

2.3. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych 27

2.4. Konstrukcje zmiennofazowych magazynów energii (LHTES) 30

2.5. Ograniczenia PCMów oraz aktualne kierunki badań w dziedzinie magazynowania energii cieplnej 37

2.6. Zwiększanie przewodności cieplnej PCMów przez domieszki nanomateriałów o wysokiej przewodności cieplnej – osiągnięcia i wyzwania 40

2.7. Podsumowanie aktualnego stanu wiedzy – wnioski 47

3. Cel, teza i zakres rozprawy doktorskiej **50**

4. Badania własności termofizycznych PCM i NEPCM **52**

4.1. Metodyka badań własności termofizycznych PCM i NEPCM 52

4.1.1. Metody określania pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej 52

4.1.2. Metody określania przewodności cieplnej 56

4.2. Stanowisko do badań pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej przy użyciu metody DSC 61

4.3. Stanowisko do badań pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej metodą T-history 64

4.4. Stanowisko do badań przewodności cieplnej PCM i NEPCM 67

4.4.1. Metoda rurowego aparatu Poensgena 67

4.4.2. Metoda gorącego drutu..... 70

5. Wyniki badań eksperymentalnych bazowych PCMów 72

5.1. Badania pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej bazowych PCMów ... 72

5.1.1 Wyniki badań metodą DSC..... 72

5.1.2 Wyniki badań metodą T-history..... 77

5.2. Badania przewodności cieplnej bazowych PCMów 83

5.2.1 Wyniki badań metodą rurowego aparatu Poensgena 83

5.2.2 Wyniki badań metodą gorącego drutu 85

5.3. Podsumowanie badań własności termofizycznych bazowych PCMów..... 87

6. Wyniki badań eksperymentalnych PCMów z domieszkami (NEPCMów)..... 90

6.1. Przygotowanie nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych (NEPCMów) i rezultaty badań wstępnych..... 90

6.2. Badania przewodności cieplnej NEPCM z surfaktantem 95

6.2.1 Wyniki badań metodą rurowego aparatu Poensgena 95

6.2.2 Podsumowanie badań przewodności cieplnej NEPCM z surfaktantem..... 100

6.3. Wyniki badań pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej NEPCM z surfaktantem metodą DSC..... 103

6.4. Podsumowanie wyników badań własności termofizycznych NEPCM..... 113

7. Badania wizualne stabilności NEPCMów 116

7.1. Problem sedymentacji – badania wizualne próbki PCM z domieszkami bez stabilizatora 116

7.2. Badania wizualne stabilności próbki PCM z domieszkami i stabilizatorem 119

8. Propozycja nowej metody do przeciwdziałania sedymentacji nanocząstek z NEPCM 124

8.1. Zastosowanie barbotażu do przeciwdziałania sedymentacji nanocząstek z NEPCM. 124

8.2. Wytyczne dla magazynu energii z materiałami zmiennofazowymi z domieszkami .. 129

9. Podsumowanie i wnioski 131

Bibliografia 134

Zestawienie publikacji autorki rozprawy oraz dotychczasowa działalność naukowa... 144

Załączniki 148

Wykaz ważniejszych oznaczeń

C	–	pojemność cieplna, J/K
c_p	–	ciepło właściwe, kJ/kgK
d	–	średnica, m
h	–	entalpia właściwa, kJ/kg
m	–	masa, kg
l	–	długość, m
L_t	–	ciepło utajone, kJ/kg
P	–	moc, W
Q	–	ciepło, J
$\dot{Q}$	–	strumień ciepła, W
R_{th}	–	całkowity opór cieplny połączenia przewodzącego, K/W
T	–	temperatura, °C
T_m	–	temperatura topnienia, °C
T_s	–	temperatura zestalania, °C
t	–	czas, s

Oznaczenia greckie:

α	–	dyfuzyjność cieplna, m^2/s
β	–	szybkość ogrzewania lub chłodzenia, K/min
δ	–	grubość, m
λ	–	współczynnik przewodności cieplnej, W/m·K
ρ	–	gęstość, kg/m^3

Indeksy:

0	–	początek
a	–	otoczenie
e	–	koniec
l	–	ciecz
p	–	materiał zmiennofazowy (PCM)
r	–	referencja, odniesienie
s	–	próbka lub ciało stałe
t	–	probówka
w	–	wewnątrz lub woda
z	–	zewnątrz

Wykaz skrótów i akronimów

DSC	–	różnicowa kalorymetria skaningowa, z j. ang. ***D**ifferential **S**canning **C**alorimetry*
GNP	–	nanopłytki (nanocząstki) grafenu, z j. ang. ***G**raphene **Nano**platelets (Nanoparticles)*
HD	–	metoda gorącego dysku, z j. ang. ***H**ot **D**isc method*
HVAC	–	ogrzewanie, wentylacja, klimatyzacja, z j. ang. ***H**eating, **V**entilation, **A**ir **C**onditioning*
HTF	–	nośnik ciepła, z j. ang. ***H**eat **T**ransfer **F**luid*
LFA	–	metoda błysku laserowego, z j. ang. ***L**aser **F**lash **A**nalysis technique*
LHTES	–	magazyn/magazynowanie energii z wykorzystaniem ciepła utajonego, zmiennofazowy magazyn energii, z j. ang. ***L**atent **H**eat **T**hermal **E**nergy **S**torage,*
MTPS	–	zmodyfikowana metoda nieustalonego płaskiego źródła ciepła, z j. ang. ***M**odified **T**ransient **P**lane **S**ource*
NEPCM	–	nano-domieszkowane materiały zmiennofazowe, z j. ang. ***N**ano-**E**nhanced **P**hase **C**hange **M**aterials*
OZE	–	**O**dnawialne **Ź**ródła **E**nergii
PCM	–	materiał zmiennofazowy, z j. ang. ***P**hase **C**hange **M**aterial*,
PV	–	fotowoltaika, z j. ang. ***P**hoto**v**oltaics*
SDBS	–	dodecylobenzenosulfonian sodu
SHTES	–	magazyn/ magazynowanie energii z wykorzystaniem ciepła jawnego, z j. ang. **S**ensible **H**eat **T**hermal **E**nergy **S**troage
TCE	–	materiał zwiększający przewodność cieplną, z j ang. ***T**hermal **C**onductivity **E**nhancer*
TES	–	magazyn/magazynowanie ciepła, termiczny magazyn energii, z j. ang. ***T**hermal **E**nergy **S**torage,*
THM	–	metoda T-history, z j. ang. T-history method, **T**emperature **H**istory **M**ethod
THW	–	metoda gorącego drutu, z j. ang. ***T**ransient **H**ot–**W**ire*
TPS	–	metoda nieustalonego płaskiego źródła ciepła, z j. ang. ***T**ransient **P**lane **S**ource*)
3LC	–	kalorymetr trójwarstwowy, z j. ang. ***3**-**L**ayer-**C**alorimetry*, three-layer-calorimeter

Streszczenie

Celem rozprawy doktorskiej jest zwiększenie przewodności cieplnej niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych (PCM) poprzez dodanie do nich nano-domieszek. Ponadto w pracy doktorskiej skupiono również uwagę na określenie wpływu domieszek na zdolność do akumulacji energii cieplnej badanych materiałów, a także ocenę możliwości praktycznego zastosowania nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych (NEPCM) w magazynach energii. Analiza dotychczasowych osiągnięć w tematyce magazynowania energii przy użyciu PCM wykazała, że ważnym ograniczeniem w implementacji zmiennofazowych magazynów energii (LHTES) jest niska przewodność cieplna PCM (zwłaszcza organicznych), która wydłuża czas ładowania i rozładowania magazynów, a w konsekwencji eliminuje możliwość zastosowania tych magazynów w niektórych instalacjach grzewczych i chłodniczych. Dotychczas podejmowane działania w kierunku intensyfikacji wymiany ciepła poprzez propozycje różnych konstrukcji LHTES skutkują również zmniejszeniem ilości materiału akumulacyjnego w magazynie. To spowodowało, że w ostatnich latach rozpoczęto prace nad bezpośrednim zwiększaniem przewodności cieplnej PCM w wyniku dodawania do nich domieszek o wysokiej przewodności cieplnej. Jak wskazują dotychczasowe badania, dodawanie nanomateriałów do PCMów pozwala na potencjalne zwiększanie ich przewodności cieplnej, ale efekt ten nie jest osiągany zawsze. Ponadto na podstawie dotychczasowych badań opisanych w literaturze trudno jest wprost określić lub przewidywać wpływ poszczególnych nanomateriałów i ich udziału masowego na przewodność cieplną i inne własności termofizyczne wybranych grup związków chemicznych stanowiących materiały zmiennofazowe. Powoduje to, że wymagane są indywidualne badania. Oprócz tego tylko w pojedynczych pracach dostrzega się problem stabilności nano-domieszkowanych materiałów, co może stanowić przeszkodę w ich zastosowaniu w magazynach energii i wymaga podjęcia dalszych działań badawczych. Dlatego w rozprawie doktorskiej podjęto prace nad wyznaczeniem charakterystyk przewodnictwa cieplnego i pojemności cieplnej wybranych niskotemperaturowych organicznych PCM z domieszkami, z uwzględnieniem zawartości wagowej zastosowanych dodatków (nanocząstek). Podjęto także badania prowadzące do określenia stabilności nano-domieszkowanych PCM i ich stosowalności w magazynach energii.

Rozdział pierwszy stanowi wstęp, wprowadzający w kontekst konieczności magazynowania energii oraz przedstawia pokrótce technologie magazynowania energii termicznej, a także uzasadnia potrzebę rozwoju magazynowania energii z wykorzystaniem materiałów zmiennofazowych.

Rozdział drugi prezentuje aktualny stan wiedzy na temat własności materiałów zmiennofazowych i ich użycia do akumulacji energii, pokazuje obszary zastosowań i dotychczasowe rozwiązania konstrukcyjne magazynów energii z materiałami zmiennofazowymi, a także przestawia ograniczenia, wyzwania i aktualne kierunki rozwoju badań nad ulepszaniem materiałów zmiennofazowych i zmiennofazowych magazynów energii.

Rozdział trzeci przedstawia cel, tezę i zakres rozprawy doktorskiej.

Rozdział czwarty opisuje przyjętą w pracy doktorskiej metodykę badań eksperymentalnych własności termofizycznych bazowych i nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych, uzasadnia wybrane metody pomiarowe, prezentuje budowę stanowisk badawczych oraz specjalistycznych przyrządów pomiarowych użytych podczas realizacji badań.

Rozdział piąty przedstawia wyniki eksperymentalnych badań własności termofizycznych wybranych bazowych niskotemperaturowych materiałów zmiennofazowych o nazwach RT22 HC i RT28 HC. Porównuje wyniki pomiarów pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej otrzymane trzema różnymi metodami (T-history i DSC – otrzymane w efekcie własnych badań eksperymentalnych, 3LC – pomiary producenta PCM), a także wyniki własnych pomiarów przewodności cieplnej przy pomocy dwóch metod (gorącego drutu i rurowego aparatu Poesngena), aby dokładnie określić własności badanych materiałów zmiennofazowych przed dodaniem do nich domieszek.

Rozdział szósty prezentuje sposób przygotowania materiałów zmiennofazowych z wybranymi domieszkami (nanocząstkami grafenu lub tlenku tytanu (IV) plus surfaktant SDBS) i wyniki własnych badań eksperymentalnych ich własności termofizycznych. Rezultatem badań nad poprawą przewodnictwa cieplnego są charakterystyki współczynnika przewodności cieplnej nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych w zależności od zawartości wagowej domieszek. Opisano też wpływ zastosowanych domieszek na zdolność akumulacji energii i pokazano charakterystyki częściowej i całkowitej zmagazynowanej energii w zależności od udziału wagowego użytych domieszek oraz charakterystyki współczynnika przewodności cieplnej nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych w zależności od zmagazynowanej energii, co pozwala na dobór zawartości wybranych domieszek.

Rozdział siódmy obejmuje badania wizualne stabilności zawiesiny w nano-domieszkowanych materiałach zmiennofazowych, w których wykazano problem sedymentacji w materiałach zmiennofazowych z domieszkami oraz osiadania nanocząstek.

Rozdział ósmy skupia się na przedstawieniu nowej metody przeciwdziałania skutkom sedymentacji nanocząstek z nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych – opisano zastosowanie procesu barbotażu i określono jego skuteczność. Ponadto w tym rozdziale opracowano wytyczne dla magazynów energii z nano-domieszkowanymi materiałami zmiennofazowymi i zaproponowano nową konstrukcję magazynu energii cieplnej.

Rozdział dziewiąty stanowi podsumowanie, w którym przedstawiono najważniejsze wyniki badań i wnioski z realizowanych prac badawczych, wyszczególniono wkład autorki rozprawy doktorskiej do stanu wiedzy i określono zakres prac do realizacji w przyszłości.

Abstract

The aim of the doctoral thesis is to increase the thermal conductivity of low-temperature organic phase change materials (PCM) by adding nano-admixtures to them. In addition, the doctoral thesis also focuses on determining the impact of admixtures on the ability to store thermal energy of the tested materials, as well as assessing the possibility of using nano-enhanced phase change materials (NEPCM) in energy storage in practice. The analysis of current achievements in the field of thermal energy storage using PCMs has shown that the limitation in the implementation of latent heat thermal energy storage (LHTES) is the low thermal conductivity of PCMs (especially organic). The low conductivity prolongs the charging and discharging time of the storage, and consequently eliminates the possibility of using LHTES in some heating and cooling installations. Actions taken so far to intensify heat transfer through the proposals for various LHTES designs also result in a reduction of the amount of accumulation material in the energy storage. As a result, research was carried out to increase the thermal conductivity of PCM directly by adding admixtures with high thermal conductivity. As previous research have shown, adding nanomaterials to PCMs allows for a potential increase in their thermal conductivity but this effect is not always achieved. Moreover, based on previous research presented in the literature, it is difficult to predetermine or predict the impact of individual nanomaterials and their mass fraction on the thermal conductivity and other thermophysical properties of selected groups of chemical compounds being phase change materials. Therefore, individual tests are required for each case. In addition, only a few articles have paid attention to the problem of the stability of NEPCM, which may be an obstacle to their use in energy storage. This problem requires further scientific activities. Therefore, in the doctoral thesis, research was undertaken to determine the characteristics of thermal conductivity and heat capacity of selected low-temperature organic PCMs with admixtures, taking into account the weight content of the additives (nanoparticles). Research was also carried out to determine the stability of nano-enhanced PCMs (NEPCM) and their applicability in energy storages.

The first chapter is an introduction, explaining the need for energy storage and presenting a short description of thermal energy storage technology, as well as justifying the need for development of energy storage using phase change materials.

The second chapter presents the current state of knowledge on the properties of phase change materials and their use for energy accumulation, shows the application areas and the design solutions of latent heat thermal energy storages, and identifies limitations, challenges and present directions of research on the improvement of phase change materials and latent heat thermal energy storage systems.

Chapter three presents the aim, thesis and scope of the doctoral dissertation.

The fourth chapter describes the methodology adopted in the doctoral thesis for experimental research on the thermophysical properties of base and nano-enhanced phase change materials,

justifies the selected measurement methods, presents the experimental stands and dedicated measuring instruments used during the research.

Chapter five presents the results of experimental research of the thermophysical properties of selected base low-temperature phase change materials named RT22 HC and RT28 HC. It compares the measurements of heat capacity and phase transition temperature using three different methods (T-history and DSC – the author's own experimental tests, 3LC – manufacturer's tests), as well as the author's own results of thermal conductivity measurements using two methods (hot wire and tubular Poesngen apparatus), to precisely determine the properties of the tested phase change materials before adding admixtures to them.

Chapter six discusses the method of preparing phase change materials with selected admixtures (graphene or titanium dioxide nanoparticles with SDBS surfactant) and the results of own experimental tests of their thermophysical properties. It presents the effect of admixtures on improving the thermal conductivity and shows the dependence of the thermal conductivity coefficient of the nano-enhanced phase change materials on the weight fraction of the admixtures. It also describes the impact of the used admixtures on the stored energy, showing the heat capacity dependence on the weight fraction of the admixtures and the relationship between the thermal conductivity coefficient of nano-enhanced phase change materials and their heat capacity, which allows determining the appropriate content of the investigated admixtures.

The seventh chapter discusses visual tests of the suspension stability in the nano-enhanced phase change materials, showing the problem of sedimentation of the nanoparticles.

Chapter eight focuses on presenting a new method of counteracting the effects of sedimentation of nanoparticles from the nano-enhanced phase change materials – the use of the bubbling process is proposed and its effectiveness is studied. Moreover, in this chapter, guidelines for energy storage with nano-enhanced phase change materials are elaborated and a new design of energy storage is proposed.

The ninth chapter is a summary presenting the most important research results and conclusions from the research work carried out, detailing the contribution of the author of this doctoral thesis to the state of knowledge and defining the scope of work to be carried out in the future.

1. Wstęp

Raport Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change) z 2021 r. [1] wskazuje, że koncentracja dwutlenku węgla i innych gazów cieplarnianych w atmosferze w 2019 roku była najwyższa w ostatnich 800 tysiącach lat, a ich naturalne tempo wzrostu zostało znacznie przekroczone. Autorzy raportu wskazują, że wzrost stężenia gazów cieplarnianych jest spowodowany działaniami człowieka. Jak pokazuje raport IPCC [1] przyszłość klimatu jest w dużym stopniu uzależniona od ilości dalszych emisji CO_2 i innych gazów cieplarnianych. Ludzkość, chcąc uniknąć najbardziej dramatycznych skutków antropogenicznego globalnego ocieplenia, musi radykalnie zredukować emisje gazów cieplarnianych [2]. Realizacja tego zadania wymaga dekarbonizacji wszystkich sektorów gospodarki (produkcji energii, transportu, przemysłu, sektora budowlanego), a także w zmniejszeniu zapotrzebowania na energię [2].

W celu redukcji emisji dwutlenku węgla i innych gazów cieplarnianych uwalnianych do atmosfery w Unii Europejskiej (UE), ustanowiono pakiet aktów prawnych dotyczących stopniowego odejścia od paliw kopalnych, zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE) i ciepła odpadowego oraz zwiększenia efektywności energetycznej. Jednym z ostatnich obowiązujących pakietów reform jest pakiet „Fit for 40" mający na celu m. in. redukcję emisji gazów cieplarnianych o 40 % do 2030 r. – względem poziomu emisji z 1990 r., zwiększenie udziału energii z OZE do 32 % [3]. Jednak w 2020 r. Rada Europejska zatwierdziła decyzję o podwyższeniu redukcji emisji gazów cieplarnianych do 55 % (względem poziomu emisji z 1990 r.) proponując pakiet „Fit for 55" („Gotowi na 55"), mający na celu zwiększenie szansy na osiągnięcie przez UE neutralności klimatycznej w 2050 r. [3]. W pakiecie „Fit for 55" skoncentrowano się m. in. na zwiększeniu udziału energii z OZE z 32 % na 40 % do 2030 r., na zmianie norm emisji CO_2 i stosowaniu zrównoważonych paliw w transporcie, a także wskazano potrzebę ograniczenia zużycia energii do ogrzewania i chłodzenia budynków [3]. Wśród zmian zawartych w pakiecie „Fit for 55" znalazły się również 49 % udział OZE w ogrzewaniu i chłodzeniu budynków do 2030 r., bezemisyjność wszystkich nowych budynków od 2030 r. (w przypadku budynków publicznych – od 2027 r.), nowe minimalne normy charakterystyki energetycznej (podwyższenie klasy energetycznej o 15 % najbardziej energochłonnych zasobów budowlanych – do 2027 r. dla budynków niemieszkalnych i do 2030 r. dla budynków mieszkalnych), zobowiązanie do zmniejszenia zużycia energii przez obiekty użyteczności publicznej i instytucji publicznych [3]. Ponadto w wyniku aktualnej sytuacji geopolitycznej, w celu przeciwdziałania zależności UE od paliw kopalnych i zagwarantowania bezpieczeństwa energetycznego, ustanowiono plan REPowerUE, pozwalający na przyspieszenie transformacji energetycznej w UE w kierunku czystej energii. Plan REPowerUE oparty o realizację założeń w ramach pakietu „Fit for 55" i działań na rzecz bezpieczeństwa dostaw oraz magazynowania energii zakłada zwiększenie udziału energii odnawialnej z 40 % przedstawionej w pakiecie „Fit for 55" do 45 % w 2030 r., przy czym priorytetem jest

zwiększenie tempa i skali stosowania OZE w sektorze wytwarzania energii elektrycznej, przemyśle, budynkach i transporcie [4].

Jak wskazuje analiza Europejskiego Urzędu Statystycznego [5], największy udział w końcowym zużyciu energii w UE w 2018 r. miały transport (30.5 %), gospodarstwa domowe (26.1 %) oraz przemysł (25.8 %). Dlatego uzasadniona jest konieczność wprowadzania ograniczenia zużycia energii i transformacji energetycznej w tych sektorach gospodarki. Istotny wpływ na emisję gazów cieplarnianych do atmosfery ma sektor budowlany, w którym w 2010 r. zużycie energii w budynkach mieszkalnych i niemieszkalnych wynosiło 32 % światowego końcowego zużycia energii (24 % gospodarstwa domowe, 8 % budynki niemieszkalne) i odpowiadało za 30 % emisji CO_2 do atmosfery (związanej z energią) [6]. Przy czym, jak wskazują dane statystyczne [6], największe zużycie energii w budynkach wynika z potrzeby ich ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej (c.w.u.). Udział energii zużywanej na potrzeby ogrzewania i przygotowania c.w.u. wynosił w 2010 r. w gospodarstwach domowych 56 % (ogrzewanie 32 %, przygotowanie c.w.u. 24 %), a w budynkach niemieszkalnych 45 % (ogrzewanie 33 %, przygotowanie c.w.u. 12 %) w odniesieniu do całkowitej ilości energii zużywanej w budynkach na świecie [6]. Natomiast w 2018 r. w gospodarstwach domowych w UE zużycie energii na ogrzewanie wynosiło 63.6 %, a na przygotowanie c.w.u. 14.8 %, w odniesieniu do całkowitej ilości energii zużywanej w budynkach [5]. Przytoczone powyżej dane statystyczne wskazują na konieczność wprowadzenia działań na rzecz ograniczenia zużycia energii w budynkach, zwłaszcza, że według danych IEA [7] zużycie energii w budynkach wciąż będzie dynamicznie rosło. Ponadto sektor budowlany potrzebuje również zmian w kontekście zwiększenia wykorzystania OZE i ciepła odpadowego, gdyż większość zużywanej energii wciąż pochodzi z paliw kopalnych [6]. Okresowa i zmienna w czasie dostępność energii ze źródeł odnawianych, zależna od warunków atmosferycznych, i jej niestabilna moc powodują, że niezbędne jest wdrażanie urządzeń wykorzystujących technologie magazynowania energii oraz podejmowanie działań mających na celu ich rozwój i popularyzację.

W celu zwiększenia efektywności energetycznej, zwiększenia wykorzystania OZE i ciepła odpadowego oraz zaspokojenia szczytowego zapotrzebowania na chłodzenie lub ogrzewanie w budynkach, coraz częściej stosuje się magazyny energii termicznej (TES, Thermal Energy Storage), które mogą wykorzystywać ciepło jawne, ciepło utajone lub procesy termochemiczne. Chociaż najtańsza i najprostsza jest akumulacja energii cieplnej z wykorzystaniem ciepła jawnego (np. wykorzystanie zbiorników wodnych, akumulacja energii w złożach kamiennych), to wiąże się ona z małą gęstością magazynowanej energii oraz niekorzystną dla odbiorcy charakterystyką odbioru ciepła – zmniejszania się temperatury nośnika ciepła w trakcie rozładowywania magazynu (co dotyczy akumulatorów ze złożami stałymi lub sezonowych akumulatorów podziemnych) [8]. Z kolei największą gęstość magazynowania energii uzyskuje się w technologiach bazujących na wykorzystaniu procesów termochemicznych (odwracalnych reakcjach chemicznych i procesach sorpcyjnych). Jednak z uwagi na fakt, że ta technologia

wykorzystuje procesy wysokotemperaturowe [8] oraz napotyka na problemy stabilności wykorzystywanych materiałów, to jej wdrożenie jest ograniczone i wymaga dalszego rozwoju. Dlatego w ostatnich latach coraz bardziej popularne jest magazynowanie energii z wykorzystaniem ciepła utajonego, czyli technik opartych na wykorzystaniu przemian fazowych (zazwyczaj topnienia i krzepnięcia) w materiale zmiennofazowym (w skrócie PCM). Wykorzystanie ciepła utajonego pozwala na osiągnięcie względnie dużych gęstości akumulacji energii, ale z drugiej strony sprawia umiarkowane problemy konstrukcyjne i eksploatacyjne w porównaniu do technologii wykorzystującej procesy termochemiczne [8].

Badania eksperymentalne dotyczące własności termofizycznych materiałów zmiennofazowych i ich zastosowania, przeprowadzone w szczególności na przestrzeni ostatnich dwóch dekad, potwierdziły, że PCMy z powodzeniem mogą być używane w budownictwie. Materiały zmiennofazowe w systemach pasywnych, wkomponowane w przegrody budowlane (np. w ściany, podłogi, dachy, okna), powodują obniżenie dobowej amplitudy temperatury wewnątrz budynku. Z kolei w układach aktywnych wchodzą w skład magazynów energii, zwanych zmiennofazowymi magazynami energii cieplnej (w skrócie LHTES) i pozwalają akumulować ciepło z kolektorów słonecznych, ciepło odpadowe, energię wytworzoną z przydomowych elektrowni wiatrowych lub instalacji fotowoltaicznych, a także wspomagają pracę systemów ogrzewania i chłodzenia budynków (np. pomp ciepła, instalacji klimatyzacyjnych) oraz sieci ciepłowniczych. Efektywne wykorzystanie PCMów w instalacjach z OZE oraz w przegrodach budowlanych budynków niewątpliwie uwarunkowało ich powszechną dostępność na rynku komercyjnym. Na świecie działa kilka firm, które oferują materiały zmiennofazowe oraz gotowe zmiennofazowe magazyny energii (np. *Rubitherm, Axiotherm, Sunamp, Pluss Advanced Technologies Pvt. Ltd., PCM Products Ltd.*).

Chociaż badania nad wykorzystaniem materiałów zmiennofazowych w celu magazynowania energii przeprowadzono w bardzo szerokim zakresie, to wciąż nie ma wystarczających informacji na temat własności termofizycznych istniejących PCMów, m. in. przewodności cieplnej w stanie ciekłym i stałym, rozkładu ilości zmagazynowanej energii w określonym zakresie temperatur (obejmującym przemianę fazową), które stanowiłyby dla projektantów cenne wskazówki przy projektowaniu LHTES w instalacjach ogrzewania i chłodzenia. Brakuje również nowych materiałów zmiennofazowych, tańszych i pozwalających na akumulację większej ilości energii, które pozwoliłyby na obniżenie kosztów inwestycyjnych i rozpowszechnienie LHTES. Z drugiej strony kluczową kwestią pozostaje również niska przewodność cieplna wielu PCMów, która stanowi poważny problem w aspekcie wykorzystania tych materiałów jako magazynów energii w układach aktywnych. Niska przewodność PCMów jest źródłem dużego oporu cieplnego, co znacznie spowalnia proces wymiany ciepła i skutkuje wydłużeniem czasu ładowania i rozładowania LHTES, ograniczając ich wykorzystanie w niektórych systemach grzewczych lub chłodniczych. Informacje o tych parametrach są kluczowe do prowadzenia procesów projektowych nowych urządzeń. Choć w ostatnich latach podjęto wiele prób w celu poprawy wymiany ciepła w LHTES (np. poprzez

zwiększanie powierzchni wymiany ciepła, stosowanie enkapsulacji, wykorzystanie materiałów porowatych), to proponowane rozwiązania mają wady, takie jak zwiększenie masy i objętości układu magazynowego, zmniejszenie ilości PCM w magazynie, zmniejszenie pojemności cieplnej magazynu. Z tego powodu w ostatnich latach skupiono się na bezpośredniej poprawie przewodności cieplnej materiałów zmiennofazowych dodając do nich domieszki o wysokim współczynniku przewodności cieplnej. Jednak w większości opublikowanych badań skupiono się na określaniu poprawy przewodnictwa cieplnego pojedynczego materiału z określoną zawartością domieszek, przez co trudno jest w jednoznaczny sposób określić wpływ wybranych nanocząstek na dane grupy materiałów zmiennofazowych, czy też przewidzieć własności nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych. Tylko w nielicznych pracach zwraca się uwagę na problem sedymentacji domieszek, stawiający pod znakiem zapytania przydatność nano-domieszkowanych PCM w zastosowaniach praktycznych. Stanowi to w mojej ocenie jedno z kluczowych wyzwań konstrukcyjnych i eksploatacyjnych maszyn i urządzeń wykorzystujących te materiały. Na tej podstawie można sądzić, że poprawa przewodności cieplnej jest zagadnieniem wymagającym podejmowania dalszych działań naukowych i wprowadzenia nowych rozwiązań.

W świetle przedstawionych powyżej problemów i kierunków rozwoju obecnego sektora energetycznego – europejskiego i ogólnoświatowego, dążenia do niezależności od paliw kopalnych i osiągnięcia neutralności klimatycznej, pożądane są działania wprowadzające postęp w stosowaniu nowych urządzeń i technologii magazynowania energii, integrujących je z instalacjami OZE oraz istniejącymi systemami grzewczymi i chłodniczymi. Na szczególną uwagę zasługuje zastosowanie materiałów zmiennofazowych i zmiennofazowych magazynów energii, które wydają się być szansą na zwiększenie wykorzystania energii odnawialnej w systemach grzewczych i chłodniczych budynków oraz drogą prowadzącą do zmniejszenia emisji CO_2 w sektorze budowlanym. Ważnym obszarem zastosowań materiałów zmiennofazowych mogą być również problemy związane z przegrzewaniem się wielu urządzeń i maszyn podczas eksploatacji, w konsekwencji prowadzące do ich nieefektywnej pracy. Choć technologia zmiennofazowych magazynów energii została przebadana i obecnie następuje jej wdrażanie w jednostkowych instalacjach, to wciąż wymaga dopracowania, w szczególności w zakresie poprawy wymiany ciepła oraz uzupełnienia informacji na temat własności termofizycznych istniejących PCMów. Toteż aktualne prace badawcze prowadzone w tej tematyce powinny się koncentrować na opracowaniu nowych rozwiązań zapewniających poprawę przewodności PCM, skrócenie czasu ładowania i rozładowania LHTES, oraz nad dostarczeniem dokładnych informacji na temat własności termofizycznych PCM, co ułatwi proces projektowania i wdrażania LHTES w instalacjach oraz strukturach budynków. Mając na uwadze dalszy rozwój konstrukcji magazynów i technologii magazynowania energii z wykorzystaniem materiałów zmiennofazowych i zmiennofazowych magazynów energii, w niemniejszej rozprawie doktorskiej podjęto prace badawcze mające na celu poprawę przewodności cieplnej wybranych niskotemperaturowych organicznych PCMów. W rozprawie doktorskiej określono też wpływ zastosowanych domieszek na zdolność magazynowania

energii przez PCM oraz opracowano rozwiązanie pozwalające na zastosowanie nano-domieszkowanych PCM w konstrukcji magazynów energii.

2. Aktualny stan wiedzy

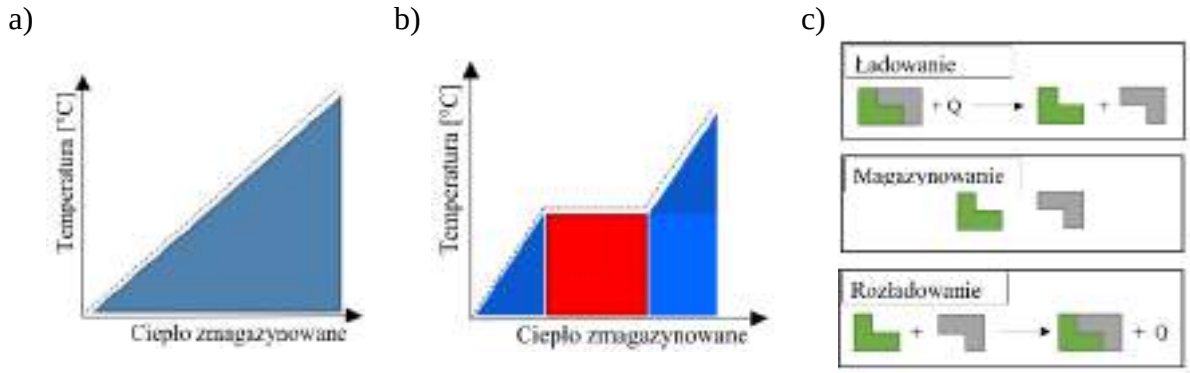
2.1. Sposoby magazynowania energii cieplnej

Konieczność magazynowania energii wynika z dwóch zasadniczych powodów: ograniczonej dostępności energii w danym miejscu i czasie oraz zmiennego w czasie zapotrzebowania na nią. Jeżeli popyt na energię nie jest spójny z jej podażą, czyli czasem wytwarzania energii i możliwością jej dostarczenia do odbiorcy, to w celu zrównoważenia bilansu energetycznego konieczne jest magazynowanie energii. Aktualnie magazynowanie energii jest zagadnieniem ważnym dla systemów energetycznych wykorzystujących energię odnawialną oraz tradycyjnych systemów bazujących na paliwach kopalnych. W przypadku pozyskiwania energii ze źródeł konwencjonalnych (paliw kopalnych) najkorzystniejsze jest jej dostarczanie w sposób ciągły. Jednak zmienne w czasie zapotrzebowanie na energię powoduje, że systemy te często pracują z niższą sprawnością lub w przypadku procesów technologicznych część ciepła oddawana jest do otoczenia, co powoduje istotne straty [9]. Ponadto magazynowanie energii w tradycyjnych systemach energetycznych opierających się na paliwach kopalnych jest ważne w celu uniknięcia tzw. blackoutów oraz zabezpieczenia przed stanem awaryjnym urządzeń i instalacji [8]. Magazynowanie energii ma szczególne znaczenie w przypadku wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE) ze względu na ich okresową i zmienną w czasie dostępność (uzależnioną od warunków atmosferycznych), która przeważnie nie pokrywa się z okresem zapotrzebowania na energię. Dlatego dla transformacji energetycznej magazynowanie energii w formie energii elektrycznej i w formie ciepła lub chłodu odgrywa kluczową rolę. Zastosowanie technik magazynowania energii cieplnej w instalacjach grzewczych i chłodniczych budynków, mających istotny wpływ na końcowe zużycie energii na świecie, zwiększa szanse na osiągniecie neutralności klimatycznej i niezależności energetycznej.

Magazynowanie energii cieplnej może się odbywać w oparciu o trzy podstawowe sposoby akumulacji: z wykorzystaniem ciepła jawnego substancji, z wykorzystaniem ciepła przemian fazowych substancji akumulującej (tzw. ciepła utajonego) lub z wykorzystaniem procesów termochemicznych (czyli odwracalnych reakcji chemicznych oraz procesów sorpcyjnych).

Magazynowanie ciepła lub chłodu z wykorzystaniem ciepła jawnego (z j. ang. sensible heat thermal energy storage, SHTES) jest najprostszym sposobem i polega na ogrzewaniu lub chłodzeniu substancji akumulującej, którym towarzyszą zmiany jej temperatury (rys 2.1a). Ilość zmagazynowanej energii jest proporcjonalna do zmian temperatury w trakcie procesu ogrzewania lub chłodzenia oraz zależy od ilości i rodzaju substancji akumulującej. Substancjami gromadzącymi energię z wykorzystaniem ciepła jawnego mogą być ciecze lub ciała stałe. Najczęściej stosowaną substancją jest woda, która jest wykorzystywana w magazynach krótkoterminowych (tj. gromadzących energię w cyklach dobowych lub kilkudniowych). Woda w porównaniu do innych substancji (stałych i ciekłych) charakteryzuje się względnie dużą pojemnością cieplną odniesioną do masy (ciepłem właściwym), jest tania

oraz można ją bezpośrednio wykorzystać do celów bytowych np. jako ciepłą wodę użytkową. Krótkoterminowe magazynowanie ciepła z wykorzystaniem ciepła jawnego jest także realizowane w siłowniach słonecznych CPS (z j. ang. Concentrated Solar Power), w których wykorzystuje się specjalne substancje pozwalające na pracę magazynu w temperaturach do 600°C [8]. Długoterminowe magazynowanie tzw. ciepła lub chłodu (w cyklu sezonowym/rocznym) odbywa się z wykorzystaniem pojemności cieplnej gruntu, warstw wodonośnych, złóż naturalnych (np. skał, piasków), wody w podziemnych zbiornikach naturalnych lub sztucznych. Magazynowanie energii z wykorzystaniem ciepła jawnego substancji akumulującej, w porównaniu do magazynowania przy użyciu ciepła utajonego lub procesów termochemicznych, charakteryzuje się małą gęstością magazynowania, co wpływa na rozmiar i objętość magazynów. Ponadto w przypadku użycia magazynów ze złożami stałymi i sezonowych akumulatorów podziemnych występuje niekorzystna dla odbiorcy charakterystyka odbioru ciepła, w której podczas rozładowania magazynu zmniejsza się temperatura nośnika ciepła [8].



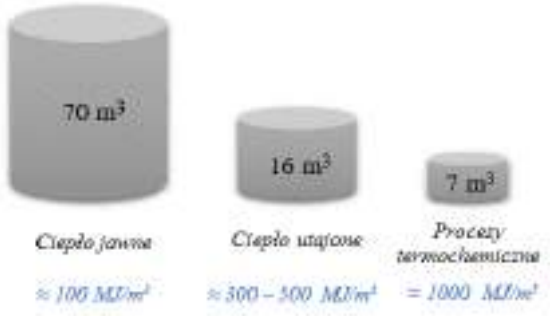
Rys. 2.1. Sposoby magazynowania energii cieplnej z wykorzystaniem: a) ciepła jawnego, b) ciepła utajonego, c) procesów termochemicznych (opracowanie własne na podstawie [10]).

Magazynowanie energii z wykorzystaniem ciepła przemian fazowych substancji akumulującej opiera się na ogrzewaniu lub chłodzeniu substancji akumulującej, która w określonej temperaturze (lub w określonym zakresie temperatur) zmienia swój stan skupienia – np. topi się lub krzepnie (rys. 2.1b). Podczas zmiany stanu skupienia substancji akumulującej, energia cieplna jest absorbowana lub uwalniana. Energia dostarczana lub uwalniana podczas przemiany fazowej jest określana mianem ciepła utajonego (ang. latent heat) lub entalpią przejścia fazowego. Substancje akumulujące ciepło z wykorzystaniem procesów przemiany fazowej nazywane są materiałami zmiennofazowymi (w j. ang. Phase Change Materials, PCMs). Magazynowanie energii z wykorzystaniem ciepła utajonego pozwala na osiągnięcie względnie dużych gęstości energii, większych niż w przypadku wykorzystania ciepła jawnego. Ponadto odznacza się niewielkimi zmianami temperatury czynnika roboczego przy większych ilościach zmagazynowanej energii w porównaniu do magazynowania w cieple jawnym [8].

W celu osiągnięcia największych gęstości magazynowania energii stosuje się procesy termochemiczne, w których wykorzystuje się efekty cieplne procesów sorpcyjnych i

odwracalnych reakcji chemicznych. W magazynach wykorzystujących procesy termochemiczne nie można wskazać jednej substancji akumulującej i uwalniającej ciepło. Odwracalne reakcje chemiczne zachodzą między pracującymi reagentami lub składnikami reaktywnymi (rys. 2.1c). Proces magazynowania rozpoczyna się od dostarczania ciepła do określonych par materiałów chemicznych. Po tym następuje odwracalna, endotermiczna reakcja oparta na procesach sorpcji lub/i reakcji chemicznej, podczas której ciepło jest pochłaniane. W trakcie tego procesu wiązania międzycząsteczkowe między parami materiałów mogą zostać zerwane i można je rozdzielić na poszczególne składniki reaktywne. Zjawisko to pozwala na przechowywanie energii przez dowolny czas. Z drugiej strony, ponowne połączenie tych samych pojedynczych składników reaktywnych, powoduje uwolnienie zmagazynowanej energii (w postaci ciepła) wskutek reakcji odwrotnej – reakcji egzotermicznej. Jeśli w trakcie tych procesów ma miejsce reakcja chemiczna, to substancje na początku reakcji mają inną entalpię niż na jej końcu. Ta różnica entalpii nazywana jest ciepłem reakcji.

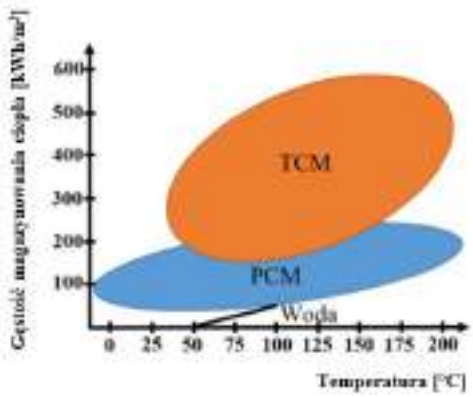
Entalpia reakcji chemicznych jest zazwyczaj większa od entalpii przemian fazowych, co skutkuje większą (nawet o rząd wielkości) gęstością magazynowania energii [8]. W praktyce oznacza to, że magazyny termochemiczne mogą mieć wielokrotnie mniejszą objętość niż magazyny wykorzystujące ciepło jawne. Przykład porównania objętości magazynów (rys. 2.2) pozwalających na zapewnienie rocznego zapotrzebowania na ciepło wynoszącego 6480 MJ w budynku pasywnym [11] przedstawia, że wymagana objętość magazynu termochemicznego jest dziesięciokrotnie mniejsza niż magazynu z ciepłem jawnym, a od magazynu z ciepłem utajonym ponad dwukrotnie mniejsza.



Rys. 2.2. Porównanie objętości magazynów ciepła, w zależności od sposobu magazynowania, spełniających roczne zapotrzebowanie budynku pasywnego na ciepło (opracowanie własne na podstawie [11]).

Wielkość tzw. magazynu ciepła lub chłodu ma istotne znaczenie w kontekście jego wykorzystania w instalacjach grzewczych lub chłodniczych budynków, w których występuje ograniczona przestrzeń. Dlatego pożądane są rozwiązania kompaktowe. Gęstość magazynowania energii jest największa w magazynach termochemicznych (patrz rys. 2. 3) [12], a ich stosowanie pozwala na długoterminowe przechowywanie energii, to użycie tej technologii wciąż ogranicza wysoka temperatura zachodzących procesów (niektóre reakcje chemiczne przebiegają w temperaturach na poziomie 1000 K [8]) oraz problemy eksploatacyjne – prowadzenie reakcji chemicznych, konieczność transportu i przechowywania reagentów,

niestabilność materiałów. Z tych powodów wprowadzenie magazynów termochemicznych do powszechnego użytkowania wymaga dłuższego czasu niż magazynów z ciepłem utajonym, które charakteryzują się umiarkowanymi problemami eksploatacyjnymi [8] przez to mają większe możliwości ich wdrożenia.



Rys. 2.3. Gęstość magazynowania ciepła w zależności od sposobu magazynowania oraz temperatury, oznaczenia: PCM – magazyny z materiałem zmiennofazowym, TCM – magazyny termochemiczne (opracowanie własne na podstawie [12]).

2.2. Charakterystyka materiałów zmiennofazowych (PCMs)

2.2.1. Definicja materiału zmiennofazowego

Magazynowanie energii cieplnej z wykorzystaniem przemian fazowych zachodzi w materiałach zmiennofazowych (PCMs). Materiały te podczas przejścia fazowego, czyli zmiany stanu skupienia, absorbują lub uwalniają energię. W trakcie przemiany z jednej fazy w drugą, która zachodzi w temperaturze przemiany fazowej (określonej stałej temperaturze lub stałym zakresie temperatur), występuje efekt cieplny, wskutek którego następuje zmiana entalpii bez znaczącej zmiany temperatury. Różnica między entalpią na początku i na końcu przemiany fazowej materiału jest określana, jako ciepło utajone lub entalpia zmiany fazy. Ciepło utajone określa ilość energii zmagazynowanej w materiale podczas przemiany fazowej.

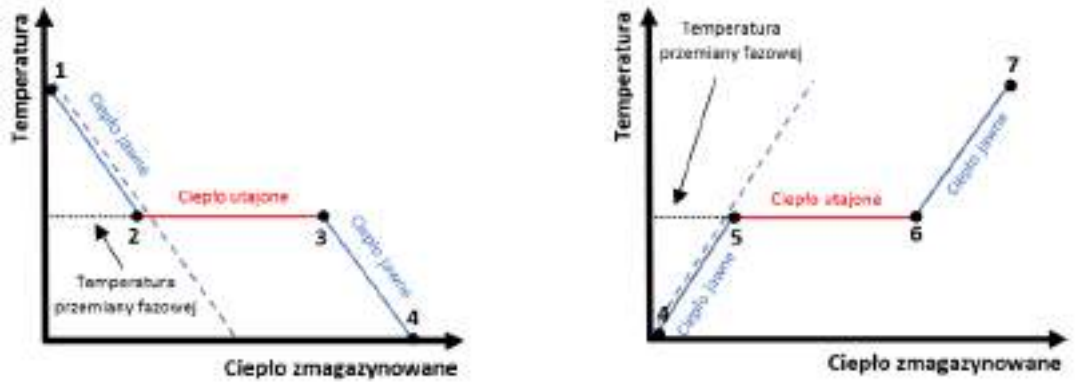
Do przemian fazowych należą zmiany stanu skupienia: ciało stałe – ciecz (topnienie – zestalanie), ciecz – gaz (parowanie – skraplanie), gaz – ciało stałe (sublimacja – resublimacja) oraz przemiany zachodzące w ciele stałym (ciało stałe – ciało stałe) [8, 13].

Spośród przemian fazowych największe ciepło utajone mają przejścia do fazy gazowej, następnie procesy topnienia/zestalania i przemiany zachodzące w ciele stałym związane ze zmianą struktury krystalicznej substancji [8]. Chociaż przemiany do fazy gazowej pozwalają na magazynowanie największej ilości energii, ich wykorzystanie w praktyce jest problematyczne z uwagi na znaczne zwiększenie objętości (nawet o trzy rzędy wielkości) [8]. Z tego powodu przyjmuje się, że największe znaczenie aplikacyjne ma magazynowanie z wykorzystaniem ciepła utajonego w oparciu o procesy topnienia – zestalania (krzepnięcia), charakteryzujące się małą zmianą objętości – zwykle mniej niż 10% [14].

Przemiana fazowa ciało stałe – ciecz lub odwrotnie (rys. 2.4) odbywa się wskutek dostarczania lub odbierania ciepła przy małej zmianie objętości, które w konsekwencji powodują odpowiednio topnienie lub zestalanie substancji magazynującej w temperaturze przemiany fazowej. Podczas przekazywania ciepła w trakcie przejścia fazowego temperatura materiału jest stała lub nieznacznie się zmienia. Wówczas energia cieplna jest pochłaniana lub uwalniana przez PCM. Ilość zgromadzonej energii jest opisana za pomocą równania (2.1):

$$\Delta Q = \Delta H = m \cdot \Delta h = m \cdot L_t \,, \tag{2.1}$$

gdzie Δh jest różnicą entalpii właściwej cieczy i ciała stałego.



Rys. 2.4 Schemat przedstawiający magazynowanie ciepła (ciepła/chłodu) z wykorzystaniem ciepła utajonego w przypadku materiałów zmiennofazowych z przejściem fazowym ciecz – ciało stałe i ciało stałe – ciecz (opracowanie własne na podstawie [14]).

W przypadku przemiany fazowej ciało stałe – ciecz, energia zgromadzona podczas przejścia fazowego jest nazywana ciepłem utajonym (ang. *latent heat*), entalpią przejścia fazowego (ang. *phase change enthalpy*), entalpią topnienia (ang. melting enthalpy) bądź ciepłem topnienia (ang. *heat of fusion*). Jeżeli topnienie lub krzepnięcie zostanie zakończone, to dalsze ogrzewanie lub chłodzenie powoduje gromadzenie energii w postaci ciepła jawnego.

Dla lepszego zrozumienia zjawiska przemiany fazowej ciało stałe – ciecz i ciecz – ciało stałe, na rys. 2.4. przedstawiono proces ogrzewania i chłodzenia materiału zmiennofazowego. Można wyróżnić w tych procesach trzy etapy. Etap pierwszy w procesie chłodzenia rozpoczyna się od obniżania temperatury materiału znajdującego się w stanie ciekłym z udziałem ciepła jawnego (punkty 1 – 2). Następnie materiał zmiennofazowy schłodzony do temperatury przemiany fazowej (lub początkowej temperatury przemiany fazowej) rozpoczyna etap drugi (punkty 2 – 3) – przejście fazowe z cieczy w ciało stałe i utrzymuje swoją stałą temperaturę (lub w bardzo wąskim zakresie zmian temperatury). W tym momencie materiał zmiennofazowy oddaje energię, którą wcześniej zmagazynował w postaci ciepła utajonego. Po osiągnięciu temperatury końca przemiany fazowej, temperatura ponownie zaczyna spadać (punkty 3 – 4), co jest związane z wykorzystaniem ciepła jawnego w materiale występującym już w postaci ciała stałego. Po ustaleniu równowagi termicznej temperatura materiału pozostaje niezmieniona,

kończąc trzeci etap. Podczas procesu ogrzewania w pierwszym etapie, temperatura materiału wzrasta z udziałem ciepła jawnego (punkty 4 – 5) aż do osiągnięcia temperatury przemiany fazowej (lub początkowej temperatury przemiany fazowej – punktu topnienia). Tutaj rozpoczyna się etap drugi – przemiana fazowa z ciała stałego w ciecz (punkty 5 – 6). PCM w tym czasie absorbuje energię w cieple utajonym. Jego temperatura przez pewien czas nie ulega zmianie (bądź ulega zmianie w wąskim zakresie temperatur). Po zakończeniu przemiany fazowej, czyli topnienia, rozpoczyna się etap trzeci. Temperatura materiału znów wzrasta z udziałem ciepła jawnego, aż do osiągnięcia równowagi termicznej (punkty 6 – 7).

2.2.2. Właściwości materiałów zmiennofazowych

Ilość energii zakumulowanej przez materiały zmiennofazowe oraz moment pochłaniania lub uwalniania ciepła są ściśle związane z ich własnościami termofizycznymi. Z kolei na ich użycie w praktyce mają duży wpływ własności chemiczne. Dlatego materiały zmiennofazowe są najczęściej charakteryzowane przez parametry takie, jak [8, 15, 16]:

- temperatura przemiany fazowej (lub temperaturowy zakres przemiany fazowej),
- pojemność cieplna – ciepło utajone (ciepło przemiany fazowej) i jawne ciepło właściwe,
- przewodność cieplna,
- gęstość,
- zmiana objętości podczas przemiany fazowej,
- szybkość krystalizacji,
- lepkość (w cieczy).

Dodatkowo występują cechy użytkowe takie jak:

- stabilność materiału w wielu cyklach przemian fazowych,
- efekt przechłodzenia,
- kompatybilność materiałowa,
- palność,
- toksyczność,

mające wpływ na zakres zastosowań tych materiałów.

Temperatura przemiany fazowej jest specyficzną własnością materiału, która może być określona stałą temperaturą lub zakresem temperatur, przy których następuje pochłanianie lub uwalnianie energii związane ze zmianą stanu skupienia. Na temperaturowy zakres przemiany fazowej ma wpływ skład chemiczny substancji. Substancje czyste (związki chemiczne) charakteryzują się bardzo wąskim zakresem przemiany fazowej. Natomiast w przypadku mieszanin zwykle ma miejsce rozmycie temperatury przemiany fazowej. Oznacza to, że przemiana fazowa odbywa się między temperaturą solidusa i likwidusa. Wyjątkiem są mieszaniny eutektyczne, dla których przejście fazowe jest izotermiczne [8]. Temperatura przemiany fazowej jest kluczowym parametrem w wyborze PCM dla konkretnego zastosowania.

Pojemność cieplna obok temperatury przemiany fazowej jest najważniejszym parametrem decydującym o użyciu danego materiału zmiennofazowego, gdyż opisuje, jaka ilość energii może być zgromadzona. Pojemność cieplna jest proporcjonalna do ciepła utajonego przemiany fazowej oraz jawnego ciepła właściwego materiału w obu stanach skupienia. Ciepło utajone głównie decyduje o możliwości magazynowania ciepła lub chłodu przez PCMy. Jednak należy pamiętać, że w praktyce duże znaczenie odgrywa również ciepło jawne w obu stanach skupienia, które wraz z ciepłem utajonym pozwala na określenie całkowitej pojemności cieplnej w całym zakresie temperatur pracy.

Przewodność cieplna materiałów zmiennofazowych jest parametrem mającym wpływ na intensywność wymiany ciepła, co oznacza, że ma ona wpływ na czas przekazywania energii cieplnej. Z punktu widzenia charakterystyk pracy aktywnych magazynów energii, przewodność cieplna PCMów ma duży wpływ na szybkość ładowania i rozładowania magazynów. Wysoka przewodność cieplna zwiększa intensywność ładowania i rozładowywania. Z kolei jej niska wartość powoduje odwrotny efekt. Organiczne materiały zmiennofazowe charakteryzują się zwykle niskim współczynnikiem przewodzenia ciepła, którego wartość odpowiada rzędowi dziesiętnych części W/m·K [8]. Niska wartość przewodzenia ciepła materiałów zmiennofazowych jest cechą, która powinna być rozpatrywana indywidualnie. Oznacza to, że w zależności od celów, jakie chce się uzyskać oraz od rodzaju zastosowania, może być wadą jak i zaletą PCM.

Stabilność materiałów zmiennofazowych w wielu cyklach przemian fazowych polega na zachowaniu przez PCM własności termofizycznych i stabilności chemicznej. Przemiana fazowa idealnego materiału zmiennofazowego powinna być odwracalna i nie powodować zmian własności PCM. Dlatego powinna zachodzić ciągle w tej samej temperaturze (lub w stale określonym zakresie temperatur) przejścia, z zachowaniem takiego samego efektu cieplnego w wielu cyklach przejść fazowych, np. cyklach topnienia i zestalania. Ten warunek spełniają materiały o prostej budowie, ale w przypadku materiałów o złożonej budowie cząsteczkowej (np. hydratów soli) może występować proces segregacji [8]. Hydraty soli, które w stanie stałym tworzą regularne struktury z uporządkowanym położeniem atomów soli i molekuł wody, w trakcie tzw. topnienia niekongruentnego (niespójnego), topią się wraz z rozkładem na wodę i mniej uwodnioną sól [17]. W efekcie ma miejsce segregacja, zachodząca w wyniku różnicy gęstości wody i soli. Mniej uwodniona sól zwykle opada na dno, ponieważ jej gęstość jest wyższa niż wody, a w górnej części dominuje woda. W związku z tym tylko cienka warstwa na wierzchu soli ponownie rekrystalizuje w procesie zamarzania. Niespójne topnienie (skutkujące segregacją) jest procesem nieodwracalnym i prowadzi do zmiany własności hydratów soli. W celu zapobiegania segregacji stosuje się: dodatki środków zagęszczających lub zawiesinowych, żelowanie z użyciem pochodnych celulozy (np. skrobi), dodaje się wodę do uwodnionej soli w celu otrzymania nasyconego roztworu soli w temperaturze topnienia, stosuje się modyfikację chemiczną – dodanie niewielkiej ilości soli izomorficznej, aby uzyskać roztwór stały [8, 17].

Kolejną cechą PCMów jest występowanie **efektu przechłodzenia,** polegającego na tym, że w czasie ochładzania materiału zmiennofazowego zestalanie nie rozpoczyna się w momencie osiągnięcia poziomu równowagowej temperatury przemiany fazowej, ale po dodatkowym, często znacznym obniżeniu temperatury. Dopiero wtedy, gdy w materiale pojawią się pierwsze zarodki fazy stałej, temperatura w całej objętości szybko wzrasta do poziomu temperatury przemiany fazowej i utrzymuje się na tym poziomie, aż do całkowitego zestalenia [8]. Ciepło utajone podczas przechłodzenia nie jest uwalniane aż do rozpoczęcia krystalizacji. Jeśli krystalizacja nie nastąpi, w materiale zostanie uwięzione ciepło utajone, a PCM będzie wykorzystywał tylko ciepło jawne [17]. Występowanie przechłodzenia w PCMach (głównie w materiałach nieorganicznych) jest zazwyczaj zjawiskiem niepożądanym, które może utrudnić ich efektywne zastosowanie w praktyce. Dlatego, aby ograniczyć przechłodzenie, stosuje się środki zarodkujące (inicjujące krzepnięcie) lub w magazynach z PCM wprowadza się zaburzenia o charakterze mechanicznym wymuszającym krzepnięcie, np. mieszanie [8].

Istotna jest również wiedza na temat **kompatybilności PCMów z innymi materiałami**. Materiały zmiennofazowe w zależności od sposobu ich wykorzystania mogą być umieszczane w specjalnych zasobnikach, opakowaniach lub kapsułach (w tym makro-, mikro- i nanokapsułkach). To sprawia, że mogą one oddziaływać z różnymi materiałami – głównie metalami lub tworzywami sztucznymi. Cześć PCMów może powodować degradację tworzyw sztucznych (pęcznienie, odkształcenie plastyczne) oraz korozję metali (utlenienie metali, korozję wżerową, korozję naprężeniową). W niektórych przypadkach występuje również absorpcja PCM przez kapsułę wykonaną z tworzywa sztucznego [18].

Charakteryzując materiał zmiennofazowy do magazynowania tzw. ciepła lub chłodu, określamy następujące własności: ciepło utajone i ciepło właściwe, przewodność cieplna, gęstość, niska zmianę objętości podczas przemiany fazowej, lepkość, stabilność chemiczna i termiczna podczas wielu cykli przejść fazowych, efekt przechłodzenia i szybkość krystalizacji, kompatybilność z innymi materiałami magazynu, bezpieczeństwo dla człowieka (nietoksyczność, niepalność, niewybuchowość) oraz podatność na biodegradowalność.

Kolejnym elementem ważnym w technicznych zastosowaniach materiałów zmiennofazowych jest ich koszt.

2.2.3. Rodzaje materiałów zmiennofazowych i ich klasyfikacja

Materiały zmiennofazowe tworzy/stanowi wiele rodzajów substancji chemicznych różniących się składem chemicznym oraz własnościami fizycznymi, chemicznymi i termicznymi.

Zasadniczo PCMy można sklasyfikować ze względu na:

- **rodzaj przemiany fazowej** (materiały z przemianą fazową ciało stałe – ciecz, ciecz – gaz, z przemianami zachodzącymi w ciele stałym,),
- **skład chemiczny** (materiały organiczne i nieorganiczne),

- **temperaturę przejścia fazowego** (materiały niskotemperaturowe, średniotemperaturowe, wysokotemperaturowe).

Podział materiałów zmiennofazowych ze względu na skład chemiczny pozwala na uporządkowanie różnych substancji w grupy związków chemicznych wykazujące podobne własności, natomiast podział ze względu na temperaturę przejścia fazowego pozwala na klasyfikację materiałów pod kątem ich zastosowania w praktyce.

PCMy ze względu na skład chemiczny dzielą się na materiały organiczne i nieorganiczne. Materiały organiczne stanowią parafiny (woski parafinowe, alkany), kwasy tłuszczowe, alkohole, polimery glikolu etylenowego, estry i inne pochodne węglowodorów, mieszaniny substancji organicznych (w tym mieszaniny eutektyczne). Z kolei wśród materiałów nieorganicznych wyróżnia się sole, hydraty soli, mieszaniny substancji nieorganicznych (w tym mieszaniny eutektyczne).

Związki nieorganiczne charakteryzują się wysokim ciepłem utajonym przypadającym na jednostkę objętości oraz wąskim zakresem temperatur przemiany fazowej [8, 15, 18]. Ich przewodność cieplna zawiera się w zakresie 0.5 – 1.2 W/m·K [8], są niepalne i stosunkowo tanie. Jednak mają wady: przy zestalaniu wykazują przechłodzenie (nawet kilkunastostopniowe [18]), mogą być niestabilne w procesach przejść fazowych (mogą ulegać segregacji), mają właściwości korozyjne z większością metali [16, 18]. Badania nieorganicznych PCMów (głównie hydratów soli) wskazują, że są one kompatybilne tylko ze stalą kwasoodporną, a ich kompatybilność z aluminium nie jest jednoznaczna – występuje skrajnie odmienne oddziaływanie korozyjne różnych hydratów ze stopami aluminium [8].

Organiczne PCMy w porównaniu z nieorganicznymi osiągają niższe wartości ciepła utajonego, ciepła jawnego, przewodności cieplnej i gęstości. Czyste i jednorodne chemicznie substancje osiągają duże wartości ciepła utajonego (rzędu 200 – 250 kJ/kg) i mają wąski zakres temperatury przejścia fazowego, natomiast mieszaniny wykazują mniejsze wartości ciepła przemiany fazowej (na poziomie stu kilkudziesięciu kJ/kg) [19]. Zaletami organicznych materiałów zmiennofazowych są stabilność w wielu cyklach przejść fazowych topnienia i zestalania, brak segregacji, rzadko spotykany efekt przechłodzenia, są także chemicznie obojętne i możliwe do recyklingu [16]. Organiczne PCMy są na ogół kompatybilne z innymi materiałami. Jednak istnieje kilka wyjątków. Kwasy tłuszczowe oddziałują korozyjne z metalami [16], a badania [20, 21] wskazują, że organiczne PCMy mogą także wchodzić w reakcje z miedzią. Organiczne materiały zmiennofazowe charakteryzuje również niska przewodność cieplna (w zakresie 0.15 – 0.3 W/m·K) [8], która w aspekcie ich zastosowania w aktywnych systemach magazynowania energii stanowi bardzo poważną wadę. Charakteryzują się również wysoką palnością (niwelowaną przez dodawanie do nich środków zmniejszających palność [16]), a także zmianą objętości w procesie topnienia [8, 19].

Z porównania zalet i wad organicznych oraz nieorganicznych PCMów (tab. 2.1) wynika, że materiały organiczne zapewniają zachowanie stabilności materiałowej (chemicznej i termicznej), czyli swoich własności. Z tego powodu, mimo mniejszej pojemności cieplnej i przewodności cieplnej, oraz wykazywania zmian objętości, są one preferowane w zastosowaniach praktycznych.

Tabela 2. 1. Zalety i wady materiałów zmiennofazowych (PCMs)

Klasyfikacja	Zalety	Wady
Materiały organiczne	Dostępność w szerokim zakresie temperatur Wysokie ciepło utajone Krzepnięcie z niewielkim przechłodzeniem lub brakiem przechłodzenia Brak segregacji faz Stabilność chemiczna i termiczna Niska prężność par Kompatybilność z większością materiałów Bezpieczne, niereaktywne Nadają się do recyklingu	Niska przewodność cieplna Łatwopalność Możliwy brak kompatybilności z tworzywami sztucznymi Stosunkowo duża zmiana objętości podczas przemiany fazowej Wysoka cena
Materiały nieorganiczne	Wysoka objętościowa pojemność magazynowania Wysokie ciepło utajone (wyższe niż materiałów organicznych) Tanie i łatwo dostępne Przemiana fazowa w wąskim zakresie temperatur Wyższa przewodność cieplna niż materiałów organicznych Niepalność Mała zmiana objętości Kompatybilność z tworzywami sztucznymi	Niespójne topnienie Występowanie separacji faz Problemy z stabilnością termiczną i chemiczną Występowanie efektu przechłodzenia Działanie korozyjne z większością metali Niewielka toksyczność

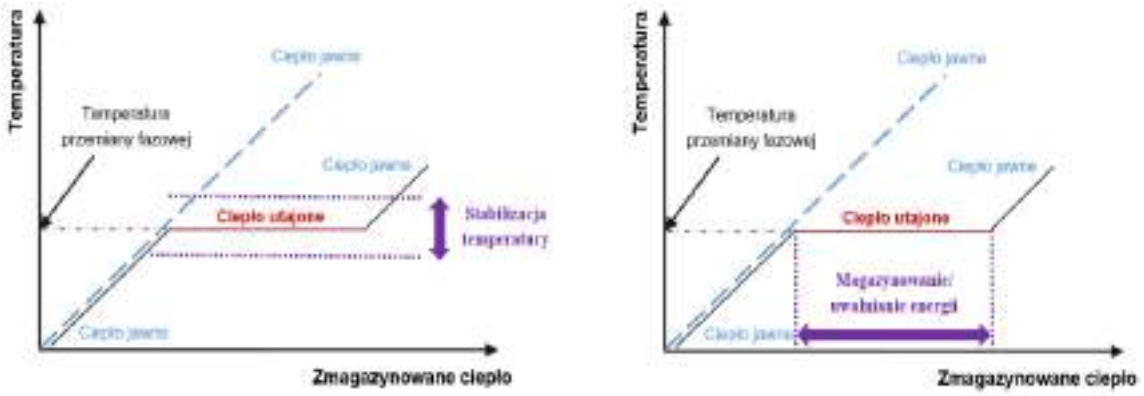
2.3. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych

Materiały zmiennofazowe znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu np. elektronice, technologii produkcji, itd. Ze względu na zastosowanie, materiały zmiennofazowe można podzielić na dwie grupy:

- **pasywne** – do stabilizacji temperatury (utrzymywania temperatury),
- **aktywne** – do magazynowania/dostarczania energii w postaci ciepła lub chłodu.

Użycie PCMów w sposób pasywny do stabilizacji temperatury polega na wykorzystaniu efektu braku zmiany temperatury przez pewien czas w trakcie przejścia fazowego w materiale, pomimo jego ogrzewania lub chłodzenia (rys. 2.5a). Wówczas zgromadzone wcześniej przez materiał ciepło lub chłód jest przekazywane w sposób niewymuszony, aby ograniczyć wahania temperatury. W efekcie PCM przez pewien okres czasu pozwala na utrzymanie stałej temperatury, mimo wzrostu lub spadku temperatury otoczenia.

a) b)



Rys. 2.5. Potencjalne obszary zastosowania PCM: a) regulacja temperatury, b) magazynowanie i uwalnianie energii cielnej z niewielką zmianą temperatury (opracowanie własne na podstawie [14]).

Natomiast zdolność PCMów do absorbowania lub uwalniania energii w trakcie przemiany fazowej powoduje, że można je również wykorzystywać do magazynowania i dostarczania dużych ilości ciepła/chłodu przy stosunkowo niewielkich zmianach temperatur (rys. 2.5b). Efekt ten jest wykorzystywany w systemach aktywnych, w których występuje wymuszona wymiana ciepła przy wykorzystaniu specjalnych systemów składających się z wymienników ciepła, układów hydraulicznych, pomp lub wentylatorów. Wymiana ciepła w przypadku zmiennofazowych magazynów energii odbywa się pomiędzy PCM a nośnikiem ciepła. Wtedy też następuje absorbowanie lub uwalnianie ciepła / chłodu przez PCM.

Materiały zmiennofazowe w sposób pasywny są wykorzystywane m. in. w celu:

a. Utrzymania temperatury produktów spożywczych i produktów medycznych (leków, szczepionek, krwi, organów wewnętrznych) podczas transportu poprzez użycie PCM w specjalnych wkładach umieszczanych w pojemnikach transportowych lub przy użyciu toreb i plecaków zawierających PCM.
b. Wywoływania hipotermii terapeutycznej u noworodków cierpiących na asfiksję porodową – PCM zastosowano w urządzeniu chłodzącym o nazwie MiraCradle®, aby obniżyć temperaturę ciała noworodka do 33°C – 34°C i zapewnić precyzyjne utrzymywanie tej temperatury przez okres 72 godzin [22].
c. Utrzymania temperatury ciała człowieka, w przemyśle tekstylnym, gdzie mikro- lub makro-kapsułowany PCM może być zintegrowany z odzieżą (w kurtkach, kombinezonach dla astronautów, kamizelkach dla strażaków, rękawicach, odzieży wierzchniej oraz bieliźnie termoaktywnej) lub w tkaninach stanowiących bandaże i opatrunki na rany oparzeniowe i odmrożeniowe [14, 23, 24].
d. Chłodzenia modułów fotowoltaicznych (PV), elektroniki i akumulatorów samochodów elektrycznych.

   Wyniki badań [25, 26] wskazują, że zastosowanie PCMów w układach chłodzenia procesorów może przynieść kilka korzyści: pozwala na ochronę procesorów przed

przegrzaniem (zwłaszcza podczas gwałtownych zmian obciążenia cieplnego), zmniejsza zużycie energii przez wentylator, a w sytuacji awarii wentylatora spowalnia tempo wzrostu temperatury i ogranicza ryzyko zniszczenia procesorów. Prace [27, 28] wskazują, że użycie odpowiedniej ilości PCM do chłodzenia akumulatorów litowo–jonowych stosowanych w samochodach elektrycznych lub hybrydowych pozwala obniżyć temperaturę do temperatury roboczej w trudnych warunkach, poprawić wydajności i żywotność baterii. Natomiast użycie PCM do chłodzenia modułów PV, jak wskazują liczne badania [29 – 32], może poprawić ich sprawność konwersji promieniowania słonecznego w energię elektryczną w przypadku, gdy temperatura ogniw PV wzrasta powyżej 25°C.

e. Poprawy komfortu cieplnego w budynkach, gdzie PCM może stanowić jeden ze składników materiałów budowlanych (np. cementu, gipsu, materiałów izolacyjnych) w wyniku bezpośredniego mieszania PCM z materiałem budowlanym, nasycania porowatych elementów budowlanych, stosowania mikrokapsułowanego PCM mieszanego z materiałem budowlanym. PCM może też być umieszczany w wolnych przestrzeniach budynków (np. sufitach podwieszanych, ścianach, dachach).
Przykładem dodawania do materiałów budowlanych mikrokapsułowanego PCM są badania Cabeza i in. [33] dotyczące ściany wykonanej z betonu z zawartością 5% wag. mikrokapsułowanego PCM (Micronal® firmy BASF, o temperaturze topnienia 26°C i cieple utajonym 110 kJ/kg), których wyniki wykazały, że modyfikowany beton z PCM pozwala na zmniejszenie wahań temperatury w pomieszczeniu (obniżenie temperatury maksymalnie o 4°C) i powoduje zwiększenie bezwładności cieplnej ściany, opóźniając wzrost temperatury o 2 godziny. Efekt zmniejszenia wahań temperatury w pomieszczeniu został również osiągnięty w wyniku zastosowania płyt ściennych z PCM, co opisano w pracach [34, 35]. Badania Kuznik i in. [34] wykazały, że użycie płyty ściennej firmy DuPont de Nemours Society (o grubości 5 mm, zawierającej w 60% wag. mikrokapsułkowanego PCM o temperaturze topnienia 22°C), zwiększa bezwładność cieplną pomieszczenia, która odpowiadałaby warstwie betonu o grubości ok. 8 cm. Natomiast badania Athienitis i in. [35] wskazują, że płyty gipsowo–kartonowe z 25% wag. stearynianu butylu powodują w słoneczne dni obniżenie temperatury powierzchni płyty o 4°C – 6°C, w porównaniu do standardowej płyty gipsowo–kartonowej. PCMy w postaci mikrokapsułek mogą być też stosowane w farbach przeznaczonych do elewacji budynków [36] i materiałach izolacyjnych (piankach poliuretanowych, izolacji celulozowej) [37], a PCMy zaaplikowane w matach, torebkach lub panelach mogą być umieszczane w wolnych przestrzeniach budynków (np. sufitach podwieszanych) lub integrowane z istniejącymi przegrodami budynków (np. ścianami, podłogami, stropami, dachami). Wyniki badań w pracach [38, 39] wskazują, że stosując np. maty z PCM następuje zmniejszenie przenikania ciepła w przegrodach oraz przesunięcie obciążenia cieplnego nawet o kilka godzin.

Materiały zmiennofazowe ze względu na swoją zdolność do pochłaniania i uwalniania energii, mogą być stosowane, jako materiał akumulacyjny w magazynach energii cieplnej. **Dlatego w systemach aktywnych, gdzie są zintegrowane z instalacjami grzewczymi lub chłodniczymi, mogą służyć do:**

a. Akumulacji energii słonecznej – magazynowania energii cieplnej z instalacji kolektorów słonecznych lub energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznych po jej konwersji na ciepło, a następnie wykorzystania zgromadzonego ciepła do ogrzewania budynku lub do przygotowania ciepłej wody użytkowej.
b. Akumulacji nadwyżek ciepła – ciepła odpadowego z procesów przemysłowych lub z serwerowni.
c. Wsparcia sieci ciepłowniczych.
d. Zwiększenia efektywności energetycznej systemów grzewczych/chłodzących z powietrznymi pompami ciepła, poprzez akumulację ciepła (lub chłodu) wytworzonego przez powietrzną pompę ciepła w okresach o wyższej sprawności urządzenia, a następnie wykorzystania go w okresach z niekorzystnymi warunkami pogodowymi.
e. Akumulacji chłodu w okresie letnim na skutek nocnej wentylacji powietrza w instalacjach HVAC i wykorzystania zgromadzonego chłodu w słoneczne dni.
f. Akumulacji ciepła/chłodu w okresach przejściowych (np. wiosna, wczesna jesień) w budynkach wyposażonych w systemy HVAC (np. biurowce) w celu utrzymania komfortu cieplnego i zmniejszenia zużycia energii.
g. W celu obniżenia kosztów ogrzewania lub chłodzenia, w wyniku magazynowania energii elektrycznej w postaci ciepła lub chłodu w okresach obowiązywania taryf o niższych cenach za zużycie energii elektrycznej.

Ze względu na różne możliwości zastosowania magazynów energii z PCMami, jako materiałami akumulacyjnymi, stawiane są im wymagania mogące różnić się w zakresie stosowanego nośnika ciepła (np. powietrza, glikolu, wody), wymaganej szybkości wymiany ciepła, pojemności magazynowania oraz temperaturowego zakresu roboczego pracy magazynów. Powoduje to, że w literaturze naukowej oraz na rynku komercyjnym wyróżnia się odmienne konstrukcje zmiennofazowych magazynów energii (LHTES), które szczegółowo omówiono w punkcie 2.4.

2.4. Konstrukcje zmiennofazowych magazynów energii (LHTES)

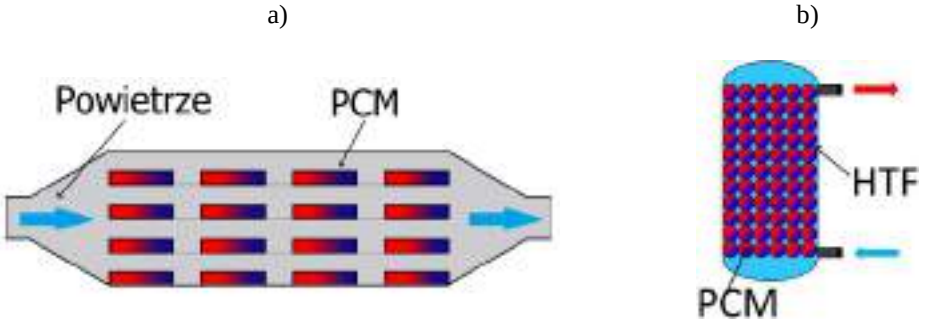
Aktualnie w literaturze naukowej oraz na rynku komercyjnym można wyróżnić trzy główne rodzaje magazynów zmiennofazowych (LHTES):

- magazyn LHTES z kapsułkowanym PCM (złoże upakowane),
- magazyn LHTES z pośrednią powierzchnią wymiany ciepła,
- magazyn LHTES z bezpośrednim kontaktem.

Magazyn LHTES z kapsułkowanym PCM (złoże upakowane)

W magazynie energii z kapsułkowanym PCM (złoże upakowane) zbiornik wypełniony jest zamkniętymi (najczęściej hermetycznie) kapsułami (patrz rys. 2.6), w których wnętrzu jest umieszczony PCM w sposób zapewniający swobodną zmianę objętości podczas przejścia fazowego przez, np. pozostawioną poduszkę powietrzną (gazową) lub umieszczony mały elastyczny pojemnik wypełniony gazem [8]. Kapsułki z PCM przybierają różne kształty – kuliste, prostopadłościenne, cylindryczne lub elipsoidalne. Są wykonane z tworzyw sztucznych lub metali, w zależności od kompatybilności materiałowej PCMów, aby uniknąć korozji lub defektów.

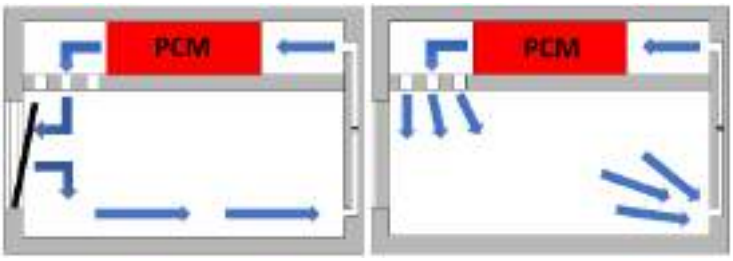
Wymiana ciepła w zbiorniku z makrokapsułkowanym PCM następuje podczas przepływu nośnika ciepła w wyniku jego bezpośredniego kontaktu z zewnętrzną ścianą kapsuły. Nośnikiem ciepła w takich magazynach może być powietrze lub ciecz (woda lub wodne roztwory glikolu), co ma wpływ na rozmieszenie kapsuł z PCM w magazynie oraz zastosowanie dodatkowego osprzętu stanowiącego elementy uzupełniające magazynu (np. wentylatory, pompy, armatura hydrauliczna). Magazyny z kapsułami z PCM charakteryzują się tym, że na początku rozładowania osiągają dużą moc ze względu na ilość wstępnie podgrzanego nośnika ciepła, która z czasem maleje [14], a ich wadą jest mniejsza ilość zastosowanego materiału akumulującego (PCM) w magazynie.



Rys. 2.6. Typy magazynów z kapsułkowanym PCM: a) przykładowa konstrukcja magazynu z powietrzem jako nośnikiem ciepła, b) przykładowa konstrukcja magazynu z cieczą jako nośnikiem ciepła.

Magazyny z kapsułkowanym PCM, w których nośnikiem ciepła jest powietrze, najczęściej składają się z prostopadłościennych skrzynek o przekroju zbliżonym do przekroju kanałów wentylacyjnych. W ich wnętrzu znajdują się półki, na których umieszczane są aluminiowe płyty lub torby wypełnione PCM (patrz rys. 2.6a).W tym rozwiązaniu dostarczanie lub uwalnianie ciepła/chłodu następuje w wyniku przepływu powietrza pomiędzy rzędami półek z kapsułowanym PCM. Tego typu akumulatory ciepła (magazyny) najczęściej przeznaczone są do zabudowy w instalacjach wentylacyjnych/klimatyzacyjnych, pozwalając na poprawę komfortu cieplnego w budynku i zmniejszenie zużycia energii, szczególnie w okresie letnim, dzięki gromadzeniu chłodu w nocy i jego użycia w ciągu dnia lub w okresach przejściowych (wiosna, jesień).

Testy magazynów z kapsułkowanym PCM w systemach wentylacyjnych są opisane w pracach [40–42]. W badaniach opisanych w pracach [40, 41], PCM został umieszczony w suficie z kanałem wentylacyjnym, w którym kontroluje się przepływem powietrza. Umieszczenie PCM w suficie podwieszanym z wentylacją mechaniczną powoduje, że w nocy zimne powietrze jest najpierw kierowane przez kanał, w którym znajduje się PCM, aby zmagazynować chłód. Następnie ogrzane powietrze jest odprowadzane na zewnątrz budynku (patrz rys. 2.7). Z kolei w ciągu dnia przepływ ciepłego powietrza z pomieszczenia odbywa się przez kanał wentylacyjny z PCM. Wówczas ciepło z powietrza jest przekazywane do PCM. Wskutek wymiany ciepła między powietrzem a materiałem zmiennofazowym, następuje odbiór ciepła przez PCM (zachodzi przemiana fazowa), a powietrze jest schładzane, po czym trafia z powrotem do pomieszczenia. W badaniach Yanbing i in. [40] zastosowano makrokapsułowany PCM (kwas tłuszczowy o temperaturze przemiany fazowej w zakresie 22°C – 26°C i cieple utajonym 190 kJ/kg) w postaci worków (torebek) o wymiarach 15 cm x 8 cm x 1 cm, o łącznej ilości 2000 sztuk i wadze 150 kg. Natomiast w pracy Zalba i in. [41] badano makrokapsułowany PCM (RT25 Rubitherm, o temperaturze przemiany fazowej 19°C – 24°C i cieple utajonym 164 kJ/kg) w postaci płaskich płyt wykonanych z polietylenu o wysokiej gęstości (PE-HD), o grubości 15 mm lub 25 mm i masie 3 kg. W badaniu [40] wykazano, że integracja PCM z systemem wentylacji mechanicznej ma wpływ na obniżenie temperatury w pomieszczeniu. Z kolei wyniki badań Zalba i in. [41] pokazują, że czas krzepnięcia PCM zintegrowanego z systemem wentylacji mechanicznej wynosi ok. 3 – 4 godziny przy przepływie powietrza (o temperaturze 16°C) wynoszącym 150 m^3/h bądź 100 m^3/h. Z kolei czas topnienia PCM przy przepływie powietrza równym 100 m^3/h i temperaturze 30°C wynosi ok. 5.5 godziny. Butala i in. [42] badali metalowy pojemnik (box) z żebrami, wypełniony 3.6 kg PCM – RT20 Rubitherm o temperaturze topnienia 22°C i możliwości magazynowania ciepła/chłodu 172 kJ/kg. Wyniki ich badań pokazują, że naładowanie nocą magazynu w wyniku przepływu powietrza o temperaturze 15°C pozwala na wykorzystanie chłodu przy przepływie powietrza od 1.5 m/s do 2.4 m/s przez 180 – 220 min. przy temperaturze wlotowej powietrza 26°C, albo przez 140 – 150 min. przy temperaturze wlotowej powietrza 36 °C, albo przez 100 – 110 min. przy temperaturze wlotowej powietrza 40°C. Przy czym strumień przekazywanego chłodu waha się w zakresie 10 – 145 W.



Rys. 2.7. Schemat ideowy wykorzystania materiałów zmiennofazowych w suficie w kanale wentylacyjnym z wentylacją mechaniczną.

Aktualnie na rynku komercyjnym są oferowane magazyny z kapsułkowanym PCM przeznaczone do systemów wentylacyjnych i HVAC np. magazyn „PhaseCube" firmy

Rubitherm, magazyn „airBoxx steel M" firmy kraftBoxx, magazyn „Cool-Phase" firmy Monodraught.

Magazyny z kapsułkowanym PCM, w których nośnikiem ciepła jest ciecz, najczęściej stanowią zbiorniki wypełnione kapsułkowanym PCM (patrz rys. 2.6b), które były badane eksperymentalnie w pracach [43–46]. Najczęściej w tego typu magazynach stosuje się sferyczne kapsuły z PCM, w których największa możliwa gęstość upakowania w zasobniku wynosi ok. 74% przy zastosowaniu kulek o tym samym rozmiarze [14]. Nallusamy i in. [43] badali magazyn wypełniony w 50% swojej objętości kapsułami kulistymi (o średnicy 55 mm) z parafiną (o temperaturze topnienia 60°C) w celu akumulacji ok. 2.8 kWh ciepła z instalacji kolektorów słonecznych, a następnie jego wykorzystania do przygotowania ciepłej wody użytkowej (c.w.u.). Wyniki badań Nallusamy i in. [43] pokazują, że w trakcie ciągłego rozładowania magazynu woda jest podgrzewana przez 30 min, a przy rozładowaniu partiami uzyskuje się 140 l ciepłej wody o temperaturze 45°C. Badania z wykorzystaniem akumulatora z kapsułami kulistymi zintegrowanego z instalacją kolektorów słonecznych do przygotowania c.w.u. przeprowadzono także w pracy [44], gdzie przedstawiono, że materiał kapsuł sferycznych nie ma istotnego wpływu na czas ładowania i rozładowania magazynu, gdyż różnica czasu ładowania/rozładowania wynosi jedynie 5% między magazynem wypełnionym kapsułami sferycznymi wykonanymi z aluminium a magazynem z kapsułami sferycznymi z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE). Mimo, iż przewodność cieplna aluminium jest znacznie wyższa niż HDPE, jej wpływ na wydajność systemu TES jest bardzo niski ze względu na cienką ściankę kapsułki (1 mm) oraz niską przewodność cieplną PCM. Sekret i in. [45] testowali magazyn o pojemności 200 l wypełniony w ok. 60% sferycznymi kapsułami z wodą, w celu akumulacji chłodu wytworzonego przez pompę ciepła. Wskazali oni, że magazyn osiąga pojemność chłodniczą w zakresie od 15.2 kWh do 16.9 kWh, w zależności od średnicy kapsułek kulistych, oraz sprawność magazynowania powyżej 90%. Z kolei Vérez i in. [46] do magazynowania chłodu zbudowali magazyn z prostokątnymi kapsułami (komercyjnymi kapsułami „FlatICE" i „ThinICE" firmy PCM Products Ltd) wypełnionymi materiałem PlusICE S15 (PCM Products Ltd). Badania Vérez i in. [46] przedstawiają, że sprawność magazynu z prostokątnymi kapsułami wynosi 85%, a szybsze ładowanie i rozładowanie zapewniają kapsuły „ThinICE". Badania Xu i in. [47] magazynu z cylindrycznymi kapsułami, zintegrowanego z systemem grzewczym, wskazują zaś, że konfiguracja położenia magazynu (pionowa lub pozioma) ma istotny wpływ na czas ładowania/rozładowania magazynu oraz jego pojemność cieplną. Orientacja pionowa pozwala na osiągnięcie przepływu warstwowego, który może skrócić czas ładowania o 20% w porównaniu do czasu osiąganego w orientacji poziomej. Jednak pozycja pionowa zmniejsza pojemność cieplną PCM o ok. 8% w wyniku prawdopodobnej separacji faz użytego w magazynie materiału zmiennofazowego Climsel C48. Natomiast badania Xu i in. [48] nad zastosowaniem magazynu z elipsoidalnymi kapsułami z materiałem ATP60 w celu przesunięcia szczytowego obciążenia cieplnego w domowych systemach grzewczych przedstawiają, że zastosowanie w zbiorniku elipsoidalnych kapsuł (o średnicy 69 mm i długości 750 mm) pozwala na skrócenie czasu rozładowania magazynu o

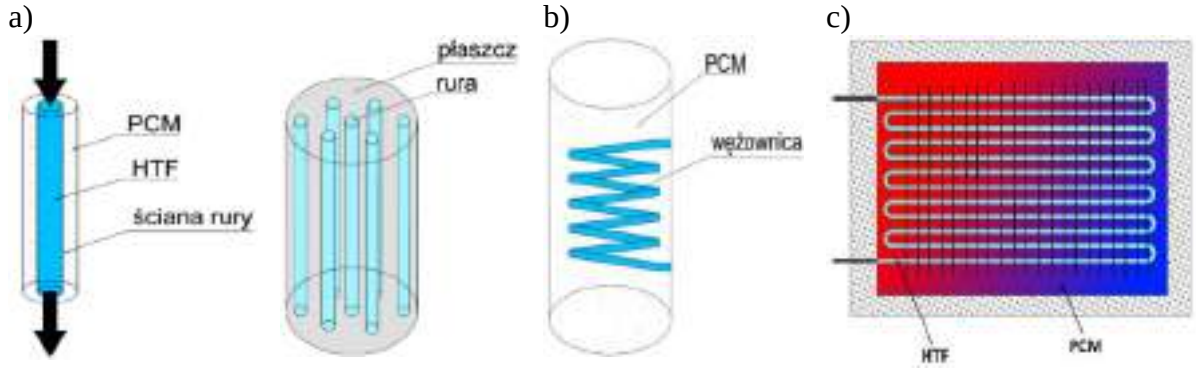
60% w stosunku do kapsuł cylindrycznych, ale prowadzi do zmniejszenia o 23% pojemności magazynowania, w wyniku zastosowania mniejszej ilości materiału zmiennofazowego.

W chwili obecnej na rynku są oferowane magazyny m.in. magazyn „Jekuhybrid" firmy Jekusol (z kapsułami sferycznymi), magazyny firmy KraftBoxx (z kapsułami elipsodalnymi i prostopadłościennymi).

Magazyn LHTES z pośrednią powierzchnią wymiany ciepła

Magazyny LHTES z pośrednią powierzchnią wymiany ciepła zazwyczaj składają się ze zbiornika, w którym znajduje się wymiennik ciepła zanurzony w materiale zmiennofazowym (patrz rys. 2.8). Przepływający przez wymiennik nośnik ciepła wymienia ciepło z materiałem akumulacyjnym – PCM. Taka konstrukcja magazynu zapewnia osiągnięcie wysokiej gęstości magazynowania, gdyż objętość PCM w magazynie może wynosić nawet do 95% jego całkowitej objętości [14]. Z drugiej strony niska przewodność cieplna PCM ogranicza wymianę ciepła. Wskutek tego, żeby osiągnąć odpowiednią moc magazynu wymagana jest duża powierzchnia wymiany ciepła lub różnica temperatur. Zastosowana w magazynie konstrukcja wymiennika ciepła wpływa na intensywność wymiany ciepła, a tym samym na czas ładowania i rozładowania magazynu, osiąganą przez niego moc oraz temperaturę nośnika ciepła. Dlatego magazyny z pośrednią powierzchnią wymiany ciepła można podzielić na:

- magazyny LHTES z wymiennikiem płaszczowo – rurowym,
- magazyny LHTES z wymiennikiem płaszczowo – rurowym z ożebrowaniem,
- magazyny LHTES z wymiennikiem lamelowym,
- magazyny LHTES z wymiennikiem płytowym,
- magazyny LHTES z wymiennikiem z wiązkami rur kapilarnych.



Rys. 2.8. Płykładowe konstrukcje magazynów LHTES z pośrednią powierzchnią wymiany ciepła: a) z wymiennikiem płaszczowo-rurowym typu rura w rurze i wielorurowym, b) z wymiennikiem płaszczowo-rurowym typu wężownica, c) z wymiennikiem lamelowym.

Magazyny LHTES z pośrednią wymianą ciepłą charakteryzują się osiągnieciem wysokiej mocy podczas rozładowania, która z czasem stopniowo spada wskutek wzrostu oporu cieplnego w PCM [14]. Ponadto magazyny z wymiennikami ciepła zanurzonymi w PCM projektuje się tak, aby uwzględnić możliwą zmianę objętości PCM podczas przejścia fazowego i uniknąć

niepożądanych skutków takich jak deformacja elementów wymiennika ciepła lub zniszczenie zasobnika [49].

Do magazynów z LHTES z wymiennikiem płaszczowo–rurowym zaliczane są magazyny z wymiennikami typu: rura w rurze, trójrurowe, wielorurowe, z rurą spiralną (wężownicą). W magazynach z wymiennikami płaszczowo–rurowymi materiał zmiennofazowy może być umieszony w przestrzeni płaszcza, a nośnik ciepła przepływać przez rury lub na odwrót. Badania Longeon i in. [50] wskazują, że magazyny z wymiennikiem typu rura w rurze mają bardzo niską efektywność ładowania/rozładowania (ładowania poniżej 26%, a rozładowania 15%), a zwiększenie powierzchni wymiany ciepła poprzez zwiększenie liczby rur wewnętrznych, w których przepływa HTF, intensyfikuje wymianę ciepła i skraca czas ładowania/rozładowania magazynu. Wyniki badań Esapour i in. [51] wskazują też, że dlakonfiguracji z jedną, dwiema, trzema i czterema rurami wewnętrznymi, najkrótszy czas topnienia PCM występuje w wymienniku z czterema rurami wewnętrznymi, a najkrótszy czas zestalania w wymienniku z trzema rurami wewnętrznymi. W dodatku badania [51] pokazują, że podczas zastosowania kompozytu RT35 z pianką metalową, wymiennik z czterema rurami osiąga najkrótsze czasy topnienia i krzepnięcia PCM. Rezultaty badań Hosseini i in. [52] z magazynem z wymiennikiem płaszczowo–rurowym (wielorurowym) i organicznym PCM (RT50) wskazują na osiągnięcie sprawności ładowania w zakresie 81 – 89 % i rozładowania 79 – 81 % w zależności od temperatury ładowania/rozładowania. Magazyn z wymiennikiem w postaci rury spiralnej o objętości 0.54 m^3 i wypełnionym 454 kg materiału Croda60 (o temperaturze przemiany fazowej 60°C oraz pojemności cieplnej 215 kJ/kg) był badany przez Hu i in. [53], gdzie osiągnięto gęstość magazynowania energii na poziomie ok. 57 – 58 kWh/m^3, natomiast jego czas ładowania wyniósł 5 godzin, a rozładowania ok. 9 h. Testy Hu i in. [53] wskazują, że taka konstrukcja magazynu umożliwia rozładowanie 87% swojej pojemności cieplnej (odpowiadającej gęstości energii ok. 48 kWh/m^3) w ciągu 6 godzin. Badania Hu i in. [53] pokazują jak ważne jest dostosowanie szybkości ładowania/rozładowania magazynu w celu jego efektywnego wykorzystania i spełnienia zapotrzebowania na ciepło i chłód w ograniczonym w czasie.

Dużą powierzchnię wymiany ciepła zapewniają magazyny LHTES z wymiennikiem lamelowym, z wymiennikiem płytowym oraz z wiązkami rur kapilarnych. Magazyny z PCM wykorzystujące w swojej konstrukcji wymienniki lamelowe najczęściej są zbudowane z zespołu rurek miedzianych i lameli aluminiowych lub miedzianych, zanurzonych w PCM. Magazyn o konstrukcji z wymiennikiem lamelowym oraz organicznymi PCM (A9 i A14) o całkowitej objętości 0.31 m^3 został zbadany w pracy [54] celem magazynowania chłodu wytworzonego przez pompę ciepła pracującą w trybie rewersyjnym. Wyniki badań Dogkas i in.[54] pokazują, że pozwala on na zmagazynowanie 6 kWh chłodu, a czas, w którym strumień ciepła przekracza 5 kW, dla rozładowania wynosi 24 min. dla materiału A14 i 32 min. dla A9. Strumień ciepła podczas ładowania przez większość czasu był niższy niż 5 kW. Z kolei Rahimi i in. [55] badali różne rozstawienie żeber w wymienniku lamelowym zanurzonym w materiale RT35. Ich badania wskazują, że rozstaw żeber (lamel) ma wpływ na szybkość topnienia i

zestalania materiału zmiennofazowego w magazynie, zwłaszcza przy wyższych prędkościach przepływu nośnika ciepła. Wynikiem badań [55] jest wniosek, że im mniejszy rozstaw lamel jest użyty w wymienniku, tym krótszy uzyskuje się czas topnienia i zestalenia PCM.

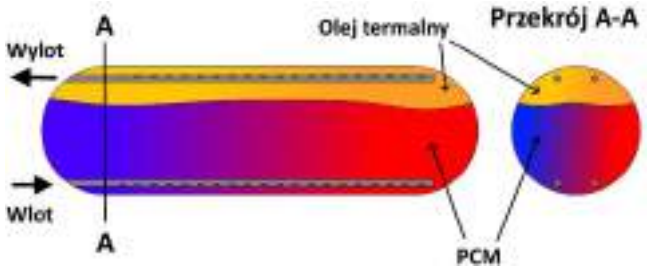
Badania i analiza Medrano i in. [56] porównująca wymianę ciepła w magazynach z wymiennikiem płaszczowo-rurowym, wymiennikiem płaszczowo-rurowym z ożebrowaniem, lamelowym i płytowym wskazuje, że magazyny z wymiennikiem płaszczowo-rurowym i płytowym zapewniają najmniejszą średnią moc cieplną podczas ładowania i rozładowania. Dlatego nie zaleca się stosowania tych konstrukcji, jako magazynów LHTES. Natomiast największą średnią moc cieplną zapewnia magazyn z wymiennikiem lamelowym [56].

W pracy [57] testowano także magazyn o pojemności 120 kWh z wymiennikiem wykonanym z wiązek rur kapilarnych do wspomagania instalacji sorpcyjnych agregatów chłodniczych. Jego zastosowanie pozwoliło na zmagazynowanie około 22% niskotemperaturowego ciepła odpadowego wytwarzanego przez agregat sorpcyjny, co spowodowało wzrost sezonowego współczynnika efektywności energetycznej (SEER) do wartości 11.4. Ponadto przedstawiane przez autorów wyniki symulacji wskazują, że zastosowanie zmiennofazowego magazynu w różnych warunkach klimatycznych przyczynia się do poprawy SEER z poziomu 7.0 – 7.77 do 10.9 – 12.5, czyli zwiększenia wydajności o ok. 57 – 64 % w porównaniu do systemu z zastosowaniem wyłącznie suchego chłodzenia.

Aktualnie w sprzedaży komercyjnej jest oferowany np. magazyn Thermino firmy Sunamp o konstrukcji magazynu LHTES z wymiennikiem płaszczowo–rurowym, wypełniony trójwodnym octanem sodu ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), który jest przeznaczony do współpracy m. in. z instalacją fotowoltaiczną lub pompą ciepła, w celu przygotowania c.w.u. Pojemność cieplna magazynu Thermino może wynosić od 3.5 do 90 kWh.

Magazyn LHTES z bezpośrednim kontaktem

Akumulatory ciepła z bezpośrednim kontaktem (patrz rys. 2.9) wyróżnia brak fizycznego oddzielenia pomiędzy materiałem akumulacyjnym (PCM) a czynnikiem roboczym, a wymuszony konwekcyjny transfer ciepła jest dominującym mechanizmem wymiany ciepła w magazynie. Proces ładowania i odprowadzania ciepła odbywa się poprzez wymuszony przepływ nośnika ciepła (najczęściej oleju termalnego) oraz bezpośrednie mieszanie PCM i HTF. Dlatego materiał zmiennofazowy w takim rodzaju magazynu nie może być rozpuszczalny w nośniku ciepła. Kolejnym warunkiem do spełniania jest uzyskanie dużej różnicy gęstości między nośnikiem ciepła a PCM, aby zapewnić oddzielenie się PCM i HTF, następujące wskutek siły wyporu. Gdy np. HTF ma gęstość mniejszą od PCM, podczas procesu ładowania i rozładowywania PCM zajmuje dolną połowę pojemnika, a czynnik przenoszący ciepło znajduje się w górnej połowie pojemnika, rys. 2.9.



Rys. 2.9. Uproszczony schemat i konstrukcja magazynu LHTES z bezpośrednim kontaktem.

W pracach [58, 59] magazyny z bezpośrednim kontaktem były badane pod kątem ich użycia w celu gromadzenia ciepła odpadowego w tzw. mobilnych magazynach ciepła, dzięki którym możliwe byłoby przewożenie ciepła odpadowego i jego wykorzystanie w systemach grzewczych np. szkół lub budynków użyteczności publicznej. Kaizawa i in. [58] badali zachowanie termiczne i przepływowe magazynu z kontaktem bezpośrednim o pojemności cieplnej 14 kWh, zawierającego 80 kg erytrytolu i 23 kg oleju termalnego. Właściwości topnienia i krzepnięcia magazynu testowano przy masowym natężeniu przepływu HTF od 4 do 10 l/min. i przy temperaturach wlotowych HTF wynoszących 145°C w procesie ładowania i 70°C w procesie rozładowywania. Ich badania wskazują, że całkowite stopienie PCM i zgromadzenie 51.7 MJ (14.4 kWh) ciepła w temperaturze powyżej 135°C i przy natężeniu przepływu 10 l/min. zajęło 8 godzin, a przy natężeniu przepływu 4 lub 6 l/min PCM nie stopił się całkowicie w ciągu 8 godzin. Ponadto badania Kaizawa i in. [58] wykazały, że czas krzepnięcia zmniejsza się wraz ze wzrostem natężenia przepływu HTF. ale Jednocześnie zwiększa się ilość pieniącego się oleju pokrytego zestaloną warstwą PCM, a także pojawia się problem powstawania martwej strefy dla stałego PCM w dolnej części obu końców magazynu, z powodu nierównomiernego rozkładu oleju termalnego. Natomiast badania Wang i in. [59] opierały się na porównaniu pracy dwóch magazynów: z pośrednim i bezpośrednim kontaktem, o podobnych pojemnościach magazynowania, odpowiednio 9 kWh i 7 kWh, wypełnionych erytrytolem w ilości 74 kg i 60 kg. W wyniku przeprowadzonych badań [59] stwierdzono, że magazyn z bezpośrednim kontaktem osiąga krótszy czas ładowania (ok. 4 godziny przy natężeniu 21 l/min) niż magazyn z kontaktem pośrednim (ok. 6 godzin przy natężeniu 25 l/min).

2.5. Ograniczenia PCMów oraz aktualne kierunki badań w dziedzinie magazynowania energii cieplnej

Niezależnie od sposobu wykorzystania materiałów zmiennofazowych (stabilizacja temperatury czy tworzenie magazynów ciepła/chłodu) oczekuje się, żeby charakteryzowały się one jak największą gęstością akumulacji energii, pozwalającej na minimalizację rozmiaru magazynu, oraz ograniczenie kosztów. Z tej perspektywy nieorganiczne PCMy powinny być stosowane najczęściej. W rzeczywistości jednak tak nie jest. Powodem są liczne wady materiałów nieorganicznych (takie jak separacja faz, przechłodzenie, korozyjne oddziaływanie z większością metali), które mają istotny wpływ na zmianę własności termofizycznych tych materiałów, a w konsekwencji na opłacalność ich użycia i żywotność magazynów. Materiały

organiczne charakteryzują się na ogół zachowaniem swoich własności termofizycznych w wielu cyklach przemian fazowych, w porównaniu z materiałami nieorganicznymi jednak mają kilka wad (szerzej opisanych w rozdziałach 2.2.2 i 2.2.3). W kontekście ich zastosowania, jako magazynów ciepła i chłodu najpoważniejszymi wadami są niska pojemność i przewodność cieplna, a także łatwopalność. Dlatego, aby zachować bezpieczeństwo, do organicznych PCMów dodawane są środki zmniejszające palność [16].

Jednym z aktualnych kierunków badań jest poszukiwanie (pod kątem osiągania wysokich wartości ciepła utajonego, pochodzenia naturalnego oraz niższej ceny) „nowych" zmiennofazowych materiałów organicznych wśród estrów [60, 61], tłuszczów zwierzęcych [62] i mieszanin eutektycznych materiałów organicznych [63, 64]. Kolejnym dominującym i widocznym trendem są badania skupiające się na niwelowaniu wpływu niskiej przewodności cieplnej PCMów (w szczególności PCMów organicznych) na wymianę ciepła, która ma szczególne znaczenie dla zastosowania tych materiałów w tzw. magazynach ciepła lub chłodu w systemach aktywnych.

W kontekście magazynowania i uwalniania energii, niska przewodność cieplna materiałów zmiennofazowych (w szczególności organicznych PCMów) ogranicza strumień ciepła oraz wydłuża czas topnienia i zestalania PCM, a więc czas ładowania/rozładowania magazynu. Osiągnięcie zbyt długiego czasu ładowania lub rozładowania magazynu z PCM może powodować zmniejszenie jego efektywności i doprowadzić do niepełnego wykorzystania zgromadzonej energii. Ponadto może ograniczyć jego przydatność w niektórych systemach grzewczych i chłodniczych, wymagających szybkich reakcji i dostarczania ciepła/chłodu w ograniczonym czasie.

Intensyfikacja wymiany ciepła w magazynach z PCM i poprawa ich efektywności pomimo niskiej przewodności cieplnej PCM (zwłaszcza organicznych PCMów) może zostać osiągnięta za pomocą metod polegających na zwiększeniu powierzchni wymiany ciepła, zastosowaniu kaskadowej struktury magazynu lub poprawie przewodności PCM [65 – 68]. Poprawa funkcyjności magazynu z PCM może być osiągnięta poprzez zastosowanie w magazynach ciepła/chłodu wielu materiałów zmiennofazowych o różnych temperaturach przejścia fazowego. Zastosowanie kilku PCMów o kolejno niższych temperaturach topnienia zgodnie z kierunkiem przepływu nośnika ciepła w celu utworzenia kaskadowej struktury akumulatorów ciepła/chłodu może zwiększyć wykorzystanie energii [65]. Jednak rozwiązanie to nie eliminuje problemu ograniczonego czasu ładowania/rozładowania magazynu, za to „wymusza" konieczność zastosowania różnych materiałów, przez co może prowadzić do zwiększenia kosztów magazynu.

Zwiększenie powierzchni wymiany ciepła w magazynach z PCMami osiąga się poprzez zastosowanie w konstrukcji magazynów specjalnych żeber (podłużnych, promieniowych, pierścieniowych, okrągłych, szpilkowych lub o kształcie drzewa) lub w wyniku stosowania makro- lub mikro-kapsułkowanego PCM. Zastosowanie żeber w magazynie poprawia

wydajność i zwiększa strumień ciepła, gdyż czas topnienia PCM może być skrócony o 48 – 51% [66], a czas zestalenia o 61 – 90 % (przy użyciu żeber podłużnych i okrągłych) [66, 67]. Przy czym wpływ na czas topnienia i zestalenia PCM ma ilość, kształt, grubość i szerokość stosowanych żeber, a także ich optymalne rozstawienie [66, 67]. Kapsułkowanie PCMów powoduje zwiększenie powierzchni wymiany ciepła między PCM a nośnikiem ciepła (HTF), w szczególności w przypadku mikrokapsułkowania, gdzie stosunek powierzchni wymiany ciepła do jednostki objętości jest wysoki, co skutkuje zwiększeniem szybkości wymiany ciepła. Niestety minusem tego rozwiązania jest wysoki koszt mikrokapsułowanego PCM. Natomiast w przypadku makrokapsułkowanego PCM osiąga się niewielką poprawę [67]. Zwiększenie powierzchni wymiany ciepła w wyniku dodawania do konstrukcji magazynu specjalnych żeber lub stosowania PCM w postaci kapsułkowanej z jednej strony powoduje intensyfikację wymiany ciepła, z drugiej zaś zmniejsza ilość użytego materiału zmiennofazowego, skutkiem czego jest niższa pojemność magazynowania lub większy rozmiar magazynu i jego koszt. Analiza rozwiązań różnych konstrukcji magazynów LHTES wykonana przez Delago-Diaz i in. [68] wskazuje, że objętość PCM w całkowitej objętości LHTES wynosi 30 – 50% w przypadku LHTES z makrokapsułkowanym PCM (w zależności od rodzaju kapsuł i sposobu ich upakowania), 35 – 75% w przypadku LHTES z wymiennikiem lamelowym, ok. 45% w magazynie z wymiennikiem płytowym, ok. 45 – 88 % w LHTES z wymiennikiem płaszczowo-rurowym oraz ponad 90% w LHTES z wymiennikiem z wiązkami rur kapilarnych. Natomiast najwyższą wartość znormalizowanego współczynnika wydajności przenikania ciepła [68] (określającego szybkość wymiany ciepła) osiągnięto dla konstrukcji magazynów LHTES z wymiennikiem lamelowym oraz z płaszczowo-rurowym (z specjalnym ożebrowaniem).

Innymi metodami pozwalającymi na poprawę wymiany ciepła w magazynach z materiałami zmiennofazowymi są działania zmierzające do poprawy przewodności cieplnej samego materiału. W tym celu do materiałów zmiennofazowych dodaje się materiały o dużym współczynniku przewodności cieplnej (TCE). Takimi materiałami mogą być specjalne struktury porowate lub nanomateriały. Materiały (struktury) porowate są stosowane w postaci matrycy lub pianki. Te matryce lub pianki posiadają pory, które zostają wypełnione (nasycone) materiałem zmiennofazowym w celu zmniejszenia oporu przepływu ciepła. Matryce lub pianki stanowią metale (miedź, aluminium, nikiel, stal nierdzewna) lub naturalne materiały porowate takie jak ceramika lub grafit [66, 67]. Wypełnienie materiałem zmiennofazowym tych matryc powoduje powstanie kompozytów z PCM, które mają stabilny kształt. Czynnikami decydującymi o poprawie przewodności cieplnej przy zastosowaniu materiałów porowatych są: materiał matrycy, jego porowatość oraz gęstość porów [65 – 67]. Wysoka gęstość porów i niska porowatość mają większy wpływ na zwiększenie przewodności cieplnej, jednak niskiej porowatości towarzyszy duża redukcja gęstości akumulacji ciepła [65]. Powoduje to, że zastosowanie materiałów porowatych, podobnie jak żeber czy PCMów w kapsułkach, ogranicza ilość PCM w magazynie. Z analizy Delago-Diaz i in. [68] wynika, że w magazynach LHTES z strukturami porowatymi (piankami węglowymi lub metalowymi) objętość PCM w stosunku do całkowitej objętości magazynu wynosi ok. 60 – 88%. Kolejnym kwestią w

stosowaniu matryc są problemy związane z kompatybilnością materiałową między PCM a materiałem matrycy. Możliwość występowania korozji lub uszkodzeń matrycy wywołanych działaniem niektórych PCMów skłoniła naukowców do szukania innego rozwiązania poprawiającego przewodność materiałów zmiennofazowych, czyli dodawania do nich nanomateriałów (domieszek) o wysokiej przewodności cieplnej [67]. Domieszki o wysokiej przewodności cieplnej są mieszane z „czystymi" PCMami, w taki sposób, że udział wagowy nanomateriałów w powstałej mieszaninie wynosi z reguły kilka procent całkowitej masy. Domieszkowanie powoduje, że PCMy są ulepszone pod względem przewodności cieplnej w sposób bezpośredni. W rezultacie PCMy ulepszone odpowiednimi domieszkami mogą zapewnić intensyfikację wymiany ciepła w magazynie bez konieczności ograniczenia w znaczący sposób ilości materiału akumulującego lub zwiększania jego objętości i rozmiaru magazynu, w porównaniu z innymi przytaczanymi wyżej metodami. Z tych powodów wzbogacanie materiałów zmiennofazowych nanomateriałami (domieszkami) o wysokiej przewodności cieplnej jest rozwiązaniem, w którym pokłada się duże nadzieje na istotną intensyfikację wymiany ciepła oraz skrócenie czasu ładowania i rozładowania magazynów ciepła (lub chłodu) z PCMami.

2.6. Zwiększanie przewodności cieplnej PCMów przez domieszki nanomateriałów o wysokiej przewodności cieplnej – osiągnięcia i wyzwania

Mieszaniny materiałów zmiennofazowych z nanomateriałami o wysokiej przewodności cieplnej są określane, jako nano-domieszkowane materiały zmiennofazowe (NEPCM, z j. ang. Nano-Enhanced Phase Change Materials), które mogą być otrzymywane na dwa sposoby – metodą jednoetapową lub dwuetapową. Technika jednoetapowa odnosi się do tworzenia nanocząstek i jednoczesnego mieszania ich z „czystym" (bazowym) PCM. Nazywa się to często produkcją przez bezpośrednią syntezę. Tego typu procesy można wykonać metodami chemicznymi, jednak są one kosztowne. Natomiast metoda dwuetapowa polega na uprzednim wytworzeniu nanomateriału lub jego zakupie, a następnie rozproszeniu go w bazowym PCM [69, 70]. Najczęściej stosowana jest metoda dwuetapowa [70], w której zwykle nanocząstki (nanomateriały) i PCM miesza się ze sobą w sposób ciągły przez określony czas za pomocą mieszadła magnetycznego oraz przy użyciu ultradźwięków [69]. Wykorzystanie drgań podczas ciągłego mieszania nanocząstek w PCM zapewnia ich dokładne rozprowadzenie – dyspersję [69, 70]. Innym sposobem przygotowania mieszaniny PCM i nanocząstek jest impregnacja próżniowa, stosowana w celu impregnacji PCMem nanostruktury utworzonej np. z porowatego ekspandowanego grafitu [69, 71].

Głównym celem „wzbogacania" materiałów zmiennofazowych domieszkami jest poprawa przewodności cieplnej. Czynnikami wpływającymi na przewodność cieplną NEPCM są takie właściwości nanomateriałów, jak rodzaj, rozmiar, kształt, udział masowy i interakcja nanocząstek [65, 69, 70]. Poprawa przewodnictwa cieplnego jest związana z współczynnikiem kształtu nanocząstek, czyli stosunkiem długości do średnicy lub długości do grubości, który

zależy głównie od wielkości cząstek. Lepsze przewodnictwo cieplne jest osiągane dla nanocząstek o mniejszym rozmiarze, gdyż mają one większą powierzchnię w stosunku do objętościi występuje większe oddziaływanie między cząsteczkami, pozwalające na tworzenie struktury łańcuchowej dla przewodzenia ciepła [70]. Kluczowy wpływ na przewodność cieplną NEPCMów ma także udział masowy dodawanych domieszek. Jak zauważono w pracy [69], przewodność cieplna NEPCM może wzrastać nieliniowo do osiągnięcia maksymalnej wartości – równowagowego ułamka masowego nanocząstek, a następnie pozostawać stała i niezależna od zwiększania zawartości nanododatków. Przewodność w NEPCM może też wzrastać w sposób nieliniowy przy mniejszych udziałach wagowych nanocząstek, a następnie osiągnąć stałe tempo wzrostu wraz z dalszym wzrostem ułamka masowego [69]. W celu poprawy przewodności cieplnej, do PCMów są dodawane takie nanomateriały, jak **nanocząstki metali, nanocząstki tlenków metali i nanocząstki węglowe.** W tabeli 2.2. zebrano wybrane wyniki badań eksperymentalnych wpływu dodawanych nanomateriałów na przewodność cieplną i inne własności termofizyczne różnych PCMów o temperaturze przemiany fazowej w zakresie 20°C – 30°C, a więc materiałów niskotemperaturowych. Natomiast szersze zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych PCM z domieszkami opublikowanych w literaturze naukowej zamieszczono w załączniku 1.

Nanometale dodawane do materiałów zmiennofazowych to miedź (Cu), srebro (Ag), żelazo (Fe) i aluminium (Al). Badania [72, 73] wskazują, że dodanie nanoczastek srebra (o zawartości ok. 10% wagowych) do organicznych PCMów (1-tetra-dekanolu i eikozanu) powoduje wzrost przewodności cieplnej tych materiałów w ciele stałym o 16 – 23% w porównaniu z wartościami dla tych materiałów bez domieszek. Natomiast dodanie nanocząstek miedzi (o zawartości 2% wagowych) powoduje wzrost przewodności cieplnej parafiny o 45% [74]. Z powodu lepszej poprawy przewodności cieplnej i niższego kosztu preferuje się zwiększenie przewodności cieplnej materiałów zmiennofazowych nanocząstkami miedzi niż srebra [75].

Wśród nanocząstek tlenków metali, do PCMów są dodawane tlenek krzemu (SiO_2), tlenek glinu (Al_2O_3), tlenek magnezu (MgO), tlenek tytanu (TiO_2), tlenek miedzi (CuO) i tlenek cynku (ZnO). W literaturze, wśród tlenków metali najczęściej używano tlenek glinu i tlenek tytanu (patrz Załącznik 1). Jak wynika z badań [76 – 80], dodawanie tlenku tytanu do materiałów zmiennofazowych powoduje przyrost ich przewodności cieplnej o 2 – 40% w stosunku do wartości dla czystego materiału (w zależności od zawartości wagowej dodawanych nanocząstek oraz od badanego PCM.). Natomiast z prac [76, 81 – 84] wynika, że użycie tlenku glinu zwiększa przewodność o 2 – 31%. W przypadku użycia tlenku glinu do ulepszania komercyjnych, organicznych PCMów (RT20, RT25 oraz RT55), według badań [84, 85] nie osiągnięto poprawy przewodności cieplnej, a nawet jej spadek. W pracy [76] porównano wpływ dodania różnych tlenków metali (ZnO, TiO_2, Al_2O_3 i MgO) na zmianę przewodności cieplnej komercyjnego organicznego PCM (A82), uzyskując najwyższy wzrost przewodności dla tlenku magnezu.

Nanocząstki węglowe dodawane do materiałów zmiennofazowych mogą występować w postaci 0-wymiarowej (fulereny), 1-wymiarowej (nanorurki węglowe, nanowłókna węglowe), 2-wymiarowej (grafen) lub 3-wymiarowej (nanoporowate struktury węglowe). Wśród nanomateriałów węglowych o strukturze 3D najczęściej stosowane są ekspandowany grafit i aerożele na bazie węgla, do których impregnuje się PCM – najczęściej parafiny [75]. W literaturze najczęściej stosowanymi nanomateriałami węglowymi do zwiększenia przewodności cieplnej PCMów są grafen (w postaci nanopłytek, GNPs) oraz nanorurki węglowe (patrz Załącznik 1). Badania porównawcze [86] wpływu fulerenów, nanorurek węglowych i grafenu na przewodność cieplną materiałów parafinowych wskazują, że skuteczność poprawy przewodności cieplnej jest związana z geometrią tych nanomateriałów. Dzieje się tak, ponieważ wymiana ciepła między PCM a nanomateriałem odbywa się przez powierzchnię nanomateriału. Stąd powierzchnia właściwa nanomateriału odgrywa zasadniczą rolę w poprawie przewodności cieplnej PCM. Wyniki badań [86] pokazują, że fulereny w porównaniu z grafenem i nanorurkami węglowymi mają niewielki wpływ na zwiększenie przewodności cieplnej materiałów zmiennofazowych. Rezultaty badań [76, 82, 87, 88] wskazują, że wśród nanocząstek węglowych największy wzrost przewodności cieplnej organicznych PCMów (A82, wosku parafinowego, kwasu stearynowego, RT28 HC) gwarantuje dodatekgrafenu. Wyjątkiem są badania [89], gdzie w wyniku dodawania nanocząstek, wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), do parafiny przemysłowej otrzymano wyższy wzrost przewodności cieplnej niż dla nanocząstek grafenu (GNP). Domieszkowanie organicznych PCMów nanopłytkami grafenu o zawartości 5% wagowych skutkowało zwiększeniem przewodności cieplnej nawet 3.7 – 4.7 razy wg pracy [90], a wg prac [76,87] – około 2.5 razy, w porównaniu do przewodności nie domieszkowanych materiałów. Jak wskazują prace badawcze [76, 79, 81, 82, 85, 91] dodawanie do materiałów PCMów domieszek w postaci nanocząstek węglowych powoduje osiągnięcie wyższych wartości przewodności cieplnej niż dodawanie nanocząstek tlenków metali. W pracy [76] najwyższą wartość przewodności cieplnej wynoszącą ok. 0.79 W/m·K osiągnięto dla domieszkowanego nanocząstkami grafenu (o udziale masowym 5%) organicznego PCM (A82), podczas gdy dodając tą samą zawartość wagową nanocząstek tlenowych i nanocząstek wielościennych nanorurek węglowych otrzymano przewodność w zakresie 0.32 – 0.37 W/m·K. Z badań [79, 91] wnioskuje się, że „wzbogacanie" oktadekanu nanopłytkami grafitu zwiększa dwukrotnie przewodność cieplną, a nanocząstkami tlenku tytanu 1.2 razy, w porównaniu do wartości „bazowej" PCM. Natomiast z badań [79, 82] wynika, że nanocząstki na bazie węgla zwiększają przewodność cieplną organicznych PCMów o 21 – 42%, a nanocząstki tlenków metali o 8 – 33%, w porównaniu do przewodności cieplnej PCMu bez domieszek. Nanocząstki tlenków metali w porównaniu z nanocząstkami na bazie węgla są tańsze.

Poza zwiększeniem przewodności cieplnej domieszki mogą mieć również wpływ na inne własności termofizyczne PCM. Stosowanie nanododatków do materiałów zmiennofazowych może powodować spadek, wzrost lub nieznaczne zmiany w temperaturze przejścia fazowego oraz w wartości ciepła utajonego [65, 69, 70]. Badania [78, 80 – 83, 87, 91 – 93] przedstawiają

bardzo nieznaczne zmiany temperatury przemiany fazowej wraz ze wzrostem udziału masowego nanomateriałów w PCM. Nanododatki na ogół powodują obniżenie pierwotnej wartości ciepła utajonego PCMów wraz ze wzrostem ich zawartości w NEPCM, co zauważono w badaniach [76, 81, 87, 93]. W pracach [76, 81, 87, 93] osiągnięto redukcję ciepła utajonego o 1 – 25% przy topnieniu i o 2 – 35% przy krzepnięciu, w porównaniu do wartości ciepła utajonego niedomieszkowanych PCMów. Podobną redukcję ciepła utajonego obserwowano przy użyciu nanocząstek węglowych i tlenków metali [76, 81]. Z drugiej strony, w badaniach [76] PCM z dodatkiem tlenku cynku (ZnO) uzyskano wzrost ciepła utajonego w porównaniu do samego materiału PCM. Jak wskazują autorzy prac [69, 70] zmiana wartości pierwotnego ciepła utajonego materiałów zmiennofazowych wynika z dwóch czynników: wpływu sił międzycząsteczkowych między nanocząstkami a PCM, oraz z powodu zmniejszenia udziału czystego PCM w mieszaninie. Gdy udział masowy nanododatków jest mniejszy niż 1%, na ciepło utajone mają głownie wpływ siły międzycząsteczkowe, natomiast, gdy jest wyższy niż 1%, przeważający wpływ ma zmniejszenie udziału czystego PCM [69, 70]. Przyciąganie międzycząsteczkowe może być przyczyną zwiększania wartości ciepła utajonego [70]. Zastosowanie nanododatków w postaci nanoczastek węglowych, tlenków metali lub metali do materiałów zmiennofazowych może również przynieść korzyść w postaci zmniejszenia przechłodzenia PCMów, co przedstawia się w pracy [80], przy czym podkreśla się, że zwiększenie udziału masowego nanocząstek niekoniecznie przynosi lepsze rezultaty w ograniczeniu przechłodzenia.

Wpływ zwiększonej przewodności cieplnej NEPCMów na czasy topnienia i zestalania tych materiałów, w porównaniu do PCMów bez nanododatków, został zweryfikowany w pracach [74, 80, 94, 95]. Badania [74] wskazują, że dodanie nanocząstek miedzi o udziale masowym 0.2 – 1% spowodowało skrócenie czasu topnienia parafiny o 9 – 16 min. (czyli o 18 – 33 %), a zestalania o 7 – 18 min. (czyli o 12 – 32 %), w zależności od udziału masowego miedzi w NEPCM, w porównaniu do pierwotnego czasu topnienia i zestalania PCM. Podobne efekty opisano w pracach [80, 94,95] – dodanie tlenku miedzi (CuO, o udziale masowym 0.5 – 2%) do kwasu oleinowego skraca czas topnienia/zestalania o ok. 7 – 28 %, tlenku tytanu (TiO_2, o udziale masowym 0.05 – 0.3%) do kwasu stearynowego o ok. 7 – 41%, a tlenku glinu (Al_2O_3, o udziale masowym 1 – 3%) do wosku parafinowego A51H o ok. 21 – 41%, w porównaniu do czasów uzyskanych dla „bazowych" materiałów zmiennofazowych. Ponadto badania [95] wskazują, że dodanie tlenku glinu (Al_2O_3) do wosku parafinowego A51H zapewnia szybsze procesy ładowania i rozładowania magazynu niż w przypadku stosowania tlenku miedzi (CuO).

Tabela 2. 2. Własności termofizyczne niektórych niskotemperaturowych PCMów z nanomateriałami (NEPCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	Przewodność cieplna [W/m·K]	Metoda pomiaru	Ciepło utajone [kJ/kg]	Metoda pomiaru	
[96]	Heksadekan	18.65 18.27	xGnP	średnica: 15 µm grubość: < 10nm	0% 3% 5%	0.668 0.992 1.161	HD (TCi™ C-Therm)	232.41 217.33 -	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem mechanicznym (20 min., 1000 rpm) i ultradźwiękowym (20 min.)
[90]	RT20 (Rubitherm)	20	Al_2O_3	10 nm	0% 1%	0.254 (25°C) 0.234 (25°C)	HD (TPS 2500S)	117.78 130.49	DSC	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem magnetycznym (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowym (150 min.)
[90]	RT20 (Rubitherm)	20	CB	15 – 20 nm (kształt kulisty)	0% 1%	0.254 (25°C) 0.344 (25°C)	HD (TPS 2500S)	117.78 121.82	DSC	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem magnetycznym (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowym (150 min.)
[101]	PCM pochodzenia biologicznego	21.3 – 28.13 21.1 – 29.2 21.6 – 31.1 21.7 – 31.6	CNTs	-	0% 1% 3% 5%	0.154 (20°C) 0.410 (20°C) 0.490 (20°C) 0.536 (20°C)	HD (TCi™ C-Therm)	146.7h,133.1c 133.4h,125.1c 132.4h,124.5c 130.1h,121.0c	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem mechanicznym i ultradźwiękowym (20 min.)
[101]	PCM pochodzenia biologicznego	21.3 – 28.13 21.7 – 31.2 21.5 – 30.6 17.0 – 29.6	xGnP	-	0% 1% 3% 5%	0.154 (20°C) 0.274 (20°C) 0.612 (20°C) 0.616 (20°C)	HD (TCi™ C-Therm)	146.7h,133.1c 146.6h,130.7c 144.5h,127.7c 143.5h,124.3c	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem mechanicznym i ultradźwiękowym (20 min.)
[90]	RT25 (Rubitherm)	25	Al_2O_3	10 nm	0% 1%	0.254 (25°C) 0.242 (25°C)	HD (TPS 2500S)	117.78 134.18	DSC	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem magnetycznym (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowym (150 min.)

Tabela 2. 2. Własności termofizyczne niektórych niskotemperaturowych PCMów z nanomateriałami (NEPCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	Przewodność cieplna [W/m·K]	Metoda pomiaru	Ciepło utajone [kJ/kg]	Metoda pomiaru	
[90]	RT25 (Rubitherm)	25	CB	15 – 20 nm (kształt kulisty)	0% 1%	0.254 (25°C) 0.323 (25°C)	HD (TPS 2500S)	117.78 117.99	DSC	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem magnetycznym (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowym (150 min.)
[88]	n – oktadekan (+ surfaktant)	25.1 – 26.5 25 – 26 25.3 – 26.3	Al_2O_3	159.6 – 196.0 nm	0% 5% 10%	0.13 (30°C) 0.133 (30°C) 0.14 (30°C)	THW (KD2 Pro)	243.1 225.6 212.3	DSC (2 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem ultradźwiękowym (ok. 3 h)
[96]	Oktadekan	28.91 29.96	xGnP	średnica: 15 µm grubość: < 10 nm	0% 3% 5%	0.497 0.873 0.999	HD (TCi™ C-Therm)	241.97 240.92 -	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem mechanicznym (20 min., 1000 rpm) i ultradźwiękowym (20 min.)
[97]	RT27 (Rubitherm)	28.81 27.73 27.5 27.66 27.8	NG	35 nm (kształt kulisty)	0% 1% 4% 7% 10%	0.1264 0.3650 0.4971 0.5685 0.9362	HD (1500TPS)	209.33 202.58 193.26 183.62 181.81	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem ultradźwiękowym
[87]	RT28 HC (Rubitherm) RT28 HC (Rubitherm) + SDBS	26.64 – 28.89 26.66 – 28.97	GNPs	średnica: < 10 µm	0% 1%	0.22 (20°C) 0.16 (40°C) 0.38 (20°C) 0.18 (40°C)	HD (TCi™ C-Therm)	254.73 248.69	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, Mieszanie mieszadłem (3 h, 450 rpm), Mieszanie mieszadłem ultradźwiękowym (1 h)
[87]	RT28 HC (Rubitherm) RT28 HC (Rubitherm) + SDBS	26.64 – 28.89 26.89 – 28.96	MWCNTs	średnica: 5–15 nm długość: 10–30 µm	0% 1%	0.22 (20°C) 0.16 (40°C) 0.35 (20°C) 0.17 (40°C)	HD (TCi™ C-Therm)	254.73 248.22	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, Mieszanie mieszadłem (3 h, 450 rpm), Mieszanie mieszadłem ultradźwiękowym (1h)

Tabela 2. 2. Własności termofizyczne niektórych niskotemperaturowych PCMów z nanomateriałami (NEPCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	Przewodność cieplna [W/m·K]	Metoda pomiaru	Ciepło utajone [kJ/kg]	Metoda pomiaru	
[87]	RT28 HC (Rubitherm)	26.64 – 28.89 26.72 – 28.90	Al_2O_3	Średnica: 13 nm	0% 1%	0.22 (20°C) 0.16 (40°C) 0.32 (20°C) 0.16 (40°C)	HD (TCi™ C-Therm)	254.73 249.27	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, Mieszanie mieszadłem (3 h, 450 rpm), Mieszanie mieszadłem ultradźwiękowym (1h)
	RT28 HC (Rubitherm) + SDBS									
[87]	RT28 HC (Rubitherm)	26.64 – 28.89	CuO	Średnica: < 50 nm	0% 1%	0.22 (20°C) 0.16 (40°C) 0.33 (20°C) 0.16 (40°C)	HD (TCi™ C-Therm)	254.73 247.03	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, Mieszanie mieszadłem (3 h, 450 rpm), Mieszanie mieszadłem ultradźwiękowym (1h)
	RT28 HC (Rubitherm) + SDBS	26.95 – 28.94								
[95]	PureTemp29 (PureTemp)	29	GNPs		0% 1% 3% 5% 1% 3% 5% 1% 3% 5%	0.22 0.52 (25°C) 0.67 (25°C) 0.86 (25°C) 0.54 (25°C) 0.79 (25°C) 1.03 (25°C) 0.51 (25°C) 0.75 (25°C) 0.83 (25°C)	HD (TCi™ C-Therm)	212.2 236.5 197.7 128.12 206.7 167.4 147.3 145.9 161.8 185.5	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mieszadłem ultradźwiękowym (20 min.)
	PureTemp29 (PureTemp) + SSL									
	PureTemp29 (PureTemp) + SDS									
	PureTemp29 (PureTemp) + SDBS									

THW – metoda gorącego drutu, HD – metoda gorącego dysku, LFA – metoda błysku lasera, h – proces ogrzewania, c – proces chłodzenia, DSC – metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej, THM – metoda T-history, CNTs – nanorurki węglowe, MWCNTs – wielościenne nanorurki węglowe, S-MWCNTs krótkie wielościenne nanorurki węglowe, L-MWCNTs – długie wielościenne nanorurki węglowe, GNPs – nanopłytki grafenu, CB – sadza, NG – grafit, CFNs – nanowłókna węglowe, xGnP – złuszczone nanopłytki grafitowe.
Surfaktanty: PVP – poli(winylopirolidon), SDBS – dodecylobenzenosulfonian sodu, SSL – stearoilomleczan sodu, SDS – laurylosiarczan sodu

Chociaż dodawanie nanomateriałów w postaci nanocząstek metali, tlenków metali lub węglowych do PCM może przynosić wymienione wyżej korzyści, to ich zastosowanie w długoterminowych rozwiązaniach jest uzależnione od utrzymania stabilności NEPCM. Niestety jak wskazują badania [69, 77, 81, 88], po pewnym czasie (nawet po kilku godzinach) w NEPCM może dochodzić do aglomeracji nanocząstek i ich sedymentacji na dnie naczynia. Nanocząstki i ciekły PCM mają różne gęstości, co powoduje ich naturalne rozdzielenie lub osiadanie w czasie. Występowanie sedymentacji stanowi poważny problem, ponieważ może powodować zmianę własności termofizycznych NEPCMu. Ponadto sedymentacja nanocząstek jest przeszkodą w efektywnym wykorzystaniu NEPCMów w zastosowaniach długoterminowych, zwłaszcza w ich użyciu w magazynach ciepła lub chłodu (LHTES). Z tego powodu ograniczenie sedymentacji jest aktualnym wyzwaniem. W literaturze, w celu zmniejszenia tendencji do sedymentacji, podjęto kilka kroków, takich jak rozpraszanie nanocząstek przy użyciu ultradźwięków, zastosowanie środków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) lub innych dodatków w celu zwiększenia napięcia powierzchniowego, nanoszenie na powierzchnię nanocząstek związków zwiększających potencjał elektrokinetyczny (zeta) [69]. Jednakże, jak wskazują autorzy pracy [69], w literaturze można znaleźć niewiele informacji na temat metod, które pozwoliłyby na uniknięcie rozdzielenia PCM i nanocząstek. Z tego powodu ta tematyka wymaga podjęcia dalszych działań naukowych.

2.7. Podsumowanie aktualnego stanu wiedzy – wnioski

Przegląd literaturowy wskazuje, że materiały zmiennofazowe są dostępne w szerokim zakresie temperatur przejścia fazowego, dzięki czemu mogą być wykorzystywane w wielu dziedzinach życia codziennego, m. in. w przemyśle spożywczym, przemyśle włókienniczym, medycynie, transporcie produktów wrażliwych na temperaturę, elektronice, budownictwie, szeroko rozumianej energetyce. W kontekście ich wykorzystania do zmniejszenia zużycia energii i emisji gazów cieplarnianych, szczególną rolę odgrywa ich zastosowanie:

a) w budownictwie, w materiałach budowlanych bądź w wolnych przestrzeniach budynków, gdzie w sposób pasywny mogą regulować wahania dobowej temperatury w pomieszczeniach powodując poprawę komfortu cieplnego, zmniejszenie zużycia energii na ogrzewanie/chłodzenie w okresach przejściowych, ograniczenie użycia klimatyzacji w okresie letnim, zwiększenie izolacyjności budynków i redukcję obciążeń szczytowych budynków – zmniejszającą moc instalowanych urządzeń grzewczych lub chłodniczych
b) w energetyce, jako magazynów ciepła i/lub chłodu zintegrowanych z instalacjami grzewczymi i chłodniczymi, gdzie pozwalają na zwiększenie wykorzystania energii odnawialnej i ciepła odpadowego, zwiększenie efektywności systemów grzewczych/chłodniczych współpracujących z pompami ciepła lub systemów HVAC, wykorzystanie energii zgromadzonej z sieci elektroenergetycznej i jej konwersję na ciepło podczas obniżonego zapotrzebowania na energię elektryczną, w celu zmniejszenia kosztów eksploatacyjnych i ograniczenia zużycia energii w tracie „szczytów" jej zapotrzebowania.

Wśród przeprowadzonych badań dotyczących wykorzystania PCMów do magazynowania ciepła i chłodu, najczęściej stosowano materiały organiczne – związki chemiczne o dokładnie znanym składzie chemicznym lub materiały komercyjne. Chociaż organiczne PCMy charakteryzują się osiąganiem niższych objętościowych pojemności magazynowania i są droższe w porównaniu do materiałów nieorganicznych, powodem ich użycia jest lepsza stabilność termiczna i chemiczna, kompatybilność z większością materiałów konstrukcyjnych oraz większe bezpieczeństwo, co ma duże znaczenie w zastosowaniach długoterminowych. Niemniej jednak w aspekcie wykorzystania materiałów zmiennofazowych w magazynach energii cieplnej oraz w niektórych zastosowaniach w systemach pasywnych, poważny problem stanowi ich niska przewodność cieplna (zwłaszcza materiałów organicznych). Ograniczenie wymiany ciepła z powodu niskiej przewodności cieplnej PCMów może powodować wydłużenie czasów ładowania/rozładowania, nieefektywne wykorzystanie materiałów (np. podczas gromadzenia chłodu z wentylacji nocnej w systemach pasywnych i aktywnych w okresach niskich dobowych wahań temperatur, albo podczas zmniejszania szczytowego obciążenia cieplnego i jego przenoszenia z okresów szczytowych na pozaszczytowe), osiąganie niskich sprawności ładowania/rozładowania magazynów oraz niemożliwość wykorzystania LHTES w przemysłowych instalacjach grzewczych lub chłodniczych wymagających szybkiej reakcji i dostarczania ciepła/chłodu w określonym czasie.

Wpływ niskiej przewodności cieplnej PCM na ograniczenie czasu ładowania i rozładowania magazynów energii cieplnej próbowano rozwiązać modyfikując konstrukcje magazynów w celu zwiększania powierzchni wymiany ciepła, stosując specjalne wymienniki ciepła, żebra lub enkapsulację PCM. Również używano materiały porowate (o wysokiej przewodności cieplnej) nasycone PCM, jako materiały akumulujące w magazynach. Metody te pozwoliły na intensyfikację wymiany ciepła, jednak kosztem ograniczenia ilości użytego materiału zmiennofazowego, prowadząc do osiągnięcia niższej pojemności magazynowania lub większego rozmiaru magazynu i jego kosztu. Z tych powodów poszukiwano innego rozwiązania bezpośrednio zwiększającego przewodność cieplną PCM, którym okazało się domieszkowanie PCMów przez dodawanie do nich nanomateriałów o wysokiej przewodności cieplnej. Jak wskazują dotychczasowe badania, dodawanie nanomateriałów do PCMów pozwala na potencjalne zwiększanie ich przewodności cieplnej, ale ten efekt nie jest zawsze osiągany. Ponadto stosowanie nanododatków może również powodować zmianę innych własności termofizycznych PCM, m. in. wartości ciepła utajonego, która najczęściej zmniejsza się. Na podstawie dotychczasowych badań przedstawianych w literaturze trudno jest wprost określić lub przewidywać wpływ poszczególnych nanomateriałów i ich udziału masowego na przewodność cieplną, ciepło utajone i inne własności poszczególnych grup związków stanowiących materiały zmiennofazowe (np. parafin, kwasów tłuszczowych, hydratów soli). Oprócz tego w literaturze pojawiają się pierwsze prace dostrzegające problem stabilności PCM domieszkowanych nanomateriałami (NEPCM), to znaczy występowanie po pewnym czasie sedymentacji nanocząstek, powodującą zmianę własności termofizycznych NEPCM. Choć podjęto kilka działań w celu zmniejszenia tendencji nanocząstek do sedymentacji, takich jak

rozpraszanie nanocząstek przy użyciu ultradźwięków, zastosowanie środków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) lub nanoszenie na powierzchnię nanocząstek związków zwiększających potencjał zeta, to wciąż poszukiwane są metody pozwalające na uniknięcie skutków rozdzielenia PCM i nanocząstek.

Wprawdzie technologia wykorzystania PCMów i zmiennofazowych magazynów ciepła i chłodu jest obecnie na etapie wdrażania w jednostkowych instalacjach, to wciąż wymaga dopracowania w zakresie poprawy wymiany ciepła, poszukiwań wśród materiałów organicznych „nowych" PCMów o wyższej pojemności cieplnej i niższym koszcie, uzupełnienia informacji na temat własności termofizycznych istniejących PCMów. W chwili obecnej kluczowa jest intensyfikacja wymiany ciepła w LHTES, gdyż ograniczone czasy ładowania i rozładowania uniemożliwiają zastosowanie tych magazynów w niektórych instalacjach grzewczych i chłodniczych. Zgodnie z aktualnymi trendami, poprawa wymiany ciepła może być osiągnięta w wyniku zastosowania PCMów z nanomateriałami. Jednak w tym rozwiązaniu identyfikuje się:

- problem niemożliwości jednoznacznego określenia wpływu wybranych nanocząstek na dane grupy materiałów zmiennofazowych, co powoduje, że nie można wcześniej nawet w przybliżeniu oszacować własności NEPCM i wymagane są indywidualne badania,
- problem stabilności NEPCMów związany z sedymentacją nanocząstek, który wyklucza ich zastosowanie, w tym w tzw. magazynach ciepła/chłodu, i powoduje, że wciąż poszukiwane są rozwiązania zapobiegające skutkom sedymentacji nanocząstek.

Powyższe problemy powodują, że tematyka ta wymaga dalszego zgłębienia i podjęcia badań naukowych przyczyniających się do ich rozwiązania.

3. Cel, teza i zakres rozprawy doktorskiej

Celem pracy doktorskiej jest poprawa przewodnictwa cieplnego niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych. Poprawa przewodnictwa cieplnego organicznych PCM zostanie osiągnięta w wyniku dodawania do nich nanocząstek grafenu lub tlenku tytanu (IV). Ponadto ważnym zadaniem w rozprawie doktorskiej jest ocena wpływu zastosowanych domieszek na zdolność tych materiałów do akumulacji energii cieplnej, a także opracowanie wytycznych konstrukcyjnych pozwalających w przyszłości na użycie PCM z domieszkami w magazynach energii.

Tezę prezentowanej rozprawy doktorskiej sformułowano następująco: Dodanie wybranych domieszek do niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych spowoduje zwiększenie przewodnictwa cieplnego powstałej w ten sposób mieszaniny.

W ramach realizacji przedstawionego celu przeprowadzone prace badawcze, prezentowane w rozprawie doktorskiej, obejmują:

- dobór metod pozwalających na określenie własności termofizycznych (przewodnictwa cieplnego, pojemności cieplnej, temperatury przemiany fazowej) bazowych niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych (PCMów) i nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych (NEPCMów), czyli bazowych PCMów wzbogaconych przez dodanie domieszek nanocząstek,
- badania eksperymentalne własności termofizycznych wytypowanych, bazowych niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych (PCMów) – użycie metody T-history i DSC do określenia pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej, metody gorącego drutu i rurowego aparatu Poensgena do pomiarów współczynnika przewodności cieplnej,
- przygotowanie próbek niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych z wybranymi domieszkami z zastosowaniem metody dwustopniowej,
- badania eksperymentalne przewodności cieplnej niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych po dodaniu do nich domieszek przy pomocy metody rurowego aparatu Poensgena oraz określenie charakterystyk współczynnika przewodności cieplnej badanych materiałów w stanie ciekłym i stałym, w zależności od zawartości domieszek,
- badania eksperymentalne pojemności cieplnej i temperatury przejścia fazowego niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych po dodaniu do nich domieszek, przy użyciu metody DSC, oraz określenie charakterystyk zmian pojemności cieplnej materiałów w zależności od zawartości domieszek,
- analizę wpływu dodania domieszek na przewodność cieplną wybranych, niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych,

- badania wizualne stabilności niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych z domieszkami,
- badania wizualne zastosowania procesu barbotażu (przepływu pęcherzyków powietrza) do zapobiegania skutkom sedymentacji domieszek,
- opracowanie wytycznych konstrukcyjnych dla magazynów energii z materiałami zmiennofazowymi z domieszkami.

4. Badania własności termofizycznych PCM i NEPCM

4.1. Metodyka badań własności termofizycznych PCM i NEPCM

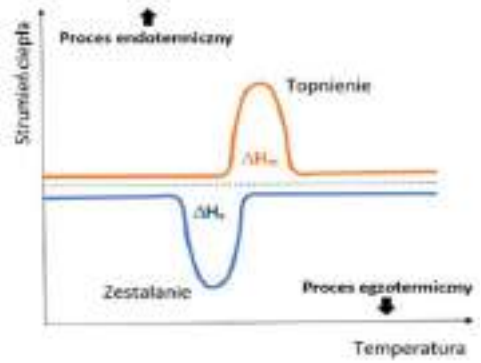
Ważnym elementem badań w niniejszej pracy doktorskiej stanowi określenie wpływu dodawania domieszek w postaci nanocząstek do niskotemperaturowych materiałów zmiennofazowych na poprawę ich przewodności cieplnej oraz intensyfikację wymiany ciepła, gdy te materiały zostaną użyte w magazynach energii zintegrowanych z instalacjami grzewczymi i chłodniczymi. Ocena wpływu domieszek na przewodnictwo cieplne może być dokonana jedynie przez bezpośrednie porównanie tzw. bazowego PCM (bez domieszek) oraz NEPCM, czyli bazowego PCM z dodanymi nanoczastkami. Na podstawie wiedzy zdobytej z przedstawionego powyżej przeglądu literatury, trudno jest w jednoznaczny sposób określić wpływ stosowanych dodatków nanocząstek na daną grupę związków chemicznych stanowiących PCM lub oszacować zmianę wartości przewodności cieplnej wynikającą z ich użycia. Z tego powodu wymagane jest przeprowadzenie indywidualnych badań eksperymentalnych. Ponadto wnioskuje się, że dodanie do materiałów zmiennofazowych domieszek może mieć wpływ nie tylko na przewodność cieplną NEPCM, ale także na ich inne własności termofizyczne np. temperaturę przemiany fazowej czy ciepło utajone. Z tych powodów w rozprawie doktorskiej przeprowadzono badania eksperymentalne własności termofizycznych PCM i NEPCM, używając jednakowych metod pomiarowych oraz stanowisk badawczych, w tych samych warunkach pomiarowych, w celu porównania uzyskanych wyników.

4.1.1. Metody określania pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej

Do określania ciepła jawnego i utajonego oraz temperaturowego zakresu przejścia fazowego materiałów zmiennofazowych najczęściej stosuje się: różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), metodę historii temperatury (T-history, THM) lub trójwarstwowy kalorymetr (3LC) [97 – 99].

Metoda DSC jest techniką termoanalityczną, która polega na pomiarze różnicy strumieni ciepła dostarczanych do próbki badanej i próbki referencyjnej w trakcie procesu ogrzewania lub chłodzenia ze stałą prędkością (rys. 4.1). W przypadku materiałów zmiennofazowych próbki powinny być ogrzewane lub chłodzone w zakresie temperatur zapewniającym pełną przemianę fazową, tak aby mógł w pełni zajść proces topnienia lub zestalania. Podczas całego cyklu pomiarowego temperatura badanej próbki i referencji są utrzymywane na takim samym poziomie, co oznacza, że jeżeli w trakcie ogrzewania/chłodzenia w badanej próbce zachodzą procesy egzotermiczne lub endotermiczne w określonych temperaturach, to dostarczane jest do niej odpowiednio mniej lub więcej ciepła, tak, aby zachować warunek identycznych temperatur w obu próbkach. W trakcie pomiaru ciepło jest dostarczane lub odbierane w taki sposób, aby zapewnić liniowy wzrost lub spadek temperatury w czasie. Próbkę odniesienia (referencję) stanowi zazwyczaj pusty tygiel na badany materiał, wykonany z materiału o dobrze znanych

własnościach, który służy do wyeliminowania efektu termicznego pochodzącego od niego i określenia strat ciepła [97].



Rys. 4.1. Przykładowy wykres strumienia ciepła w funkcji temperatury otrzymywanego przy pomiarze materiału zmiennofazowego metodą DSC.

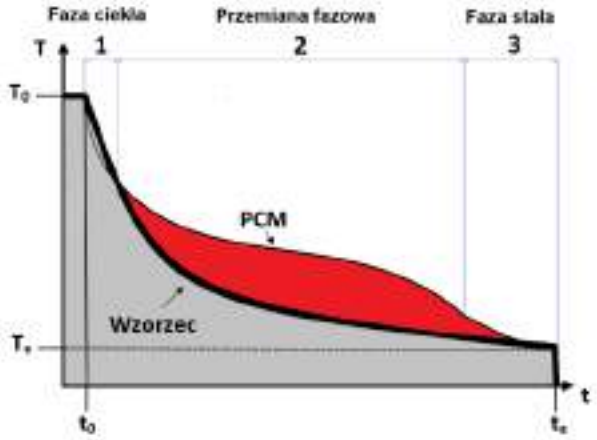
W pomiarach metodą DSC głównie stosuje się dwa typy kalorymetrów:

a) Kalorymetry z kompensacją mocy (z j. ang. *power compensating DSC*, pc-DSC*)*, w których badana próbka i referencja znajdują się w oddzielnych termicznie izolowanych piecykach, sterowanych niezależnie tak, aby dostarczana do nich moc cieplna pozwoliła na utrzymanie temperatur obu próbek na równym poziomie i zmieniała ich temperaturę ze ściśle zaprogramowaną szybkością. Urządzenie na bieżąco kompensuje różnicę temperatur w wyniku zachodzących przemian, zmieniając moc elektryczną dostarczaną do piecyka z próbką, a więc zmieniając dostarczany strumień ciepła. Mierzonym sygnałem jest moc dostarczana do elementów grzejnych próbek. Wynik pomiaru jest podawany w postaci wykresu różnicy w dostarczanych strumieniach cieplnych w zależności od czasu lub temperatury.
b) Kalorymetry typu przepływ ciepła (z j. ang. *heat-flux DSC*, hf-DSC), w których badana próbka i referencja znajdują się w jednym izolowanym termicznie piecyku i są ogrzewane/chłodzone tym samym strumieniem ciepła. Podczas pomiaru określana jest różnica temperatury pomiędzy próbką badaną i referencyjną. W tej konstrukcji za pomocą specjalnego oprogramowania pośrednio obliczany jest strumień ciepła dopływający do próbki badanej na podstawie proporcjonalności do różnicy temperatur między próbkami, który następnie jest korygowany ze względu na asymetrię oporu termicznego i pojemności cieplnej platform próbki referencyjnej i badanej, a także z powodu nierówności szybkości ogrzewania, do czego wykorzystywane są dane kalibracyjne Wynik pomiaru stanowi wykres strumienia ciepła w zależności od czasu lub temperatury.

Rejestracja różnic w przepływie ciepła pozwala na wykrycie przemian fazowych oraz umożliwia wyznaczenie temperatury topnienia i zestalenia (lub zakresu temperaturowego tych przemian), ciepła utajonego i jawnego badanego materiału w określonym zakresie temperatur [97]. Jeżeli w badanej próbce zachodzą przemiany, wówczas są one zauważalne na wykresie jako piki (patrz rys. 4.1). Natomiast jeśli nie zachodzą żadne przemiany wówczas zapis stanowi linia pozioma.

Metoda T-history (THM) również pozwala na określenie pojemności cieplnej oraz temperaturowego zakresu przejścia fazowego materiałów zmiennofazowych. Wyznaczenie

własności termofizycznych PCM w metodzie THM opiera się na rejestracji przebiegów czasowych temperatur próbek z badanym materiałem i materiałem referencyjnym, znajdujących się najczęściej w probówkach (cylindrycznych rurkach) o odpowiednich średnicach i długościach, a następnie wykonaniu analizy porównawczej. Materiał referencyjny (wzorcowy) powinien mieć dobrze określone własności cieplne, jak np. woda [98 – 101]. W przypadku zastosowania metody T-history możliwe jest przebadanie większych próbek materiałów niż w DSC (>50 mg). Jej jedynym ograniczeniem jest warunek uzyskania równomiernego rozkładu temperatury wewnątrz próbki, który opisuje kryterium liczby Biota: Bi < 0.1 [98 – 101]. Założeniem metody THM jest pomiar wykonywany po szybkiej zmianie temperatury otocznia próbek z badanymi materiałami. Próbki są przenoszone z ośrodka o temperaturze powyżej/poniżej przejścia fazowego, w którym są w stanie równowagi temperaturowej, do innego ośrodka o temperaturze znacznie różniącej się od poprzedniej (odpowiednio poniżej lub powyżej przemiany fazowej badanego PCM). Przeniesienie próbek ma na celu zainicjować proces krzepnięcia (przy chłodzeniu) lub topnienia (przy ogrzewaniu).

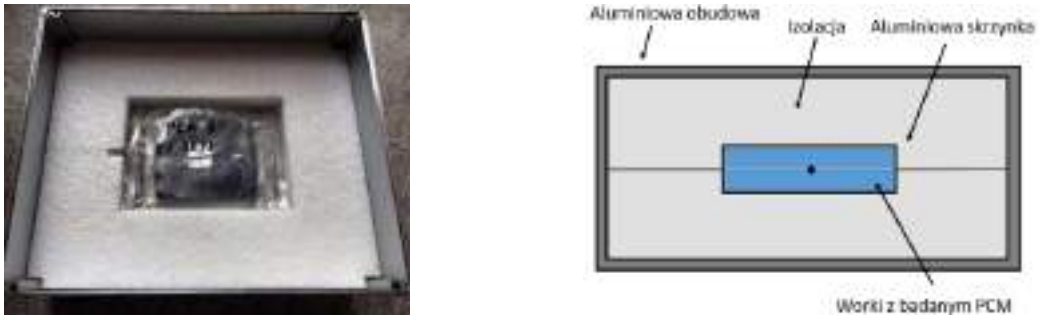


Rys. 4.2. Przykład profili temperatur materiału zmiennofazowego (PCM) i materiału referencyjnego (wzorca) otrzymywanych przy pomiarze metodą THM.

Zazwyczaj w THM stosuje się podgrzanie próbek poprzez umieszczenie ich w kąpieli wodnej o temperaturze znacznie powyżej temperatury topnienia badanego PCM, a następnie po osiągnięciu stanu ustalonego, próbki wyjmuje się z kąpieli wodnej i chłodzi w powietrzu w temperaturze otoczenia – pod warunkiem, że temperatura otoczenia jest znacząco niższa niż temperatura zestalania PCM (patrz rys. 4.2). Wystawienie ogrzanych próbek na działanie temperatury otoczenia powoduje rozpoczęcie procesu chłodzenia obu materiałów (PCM i wzorca). Pomiar temperatur rozpoczyna się tuż przed przełożeniem próbek z jednego ośrodka do drugiego – w chwili t_0 , a kończy się po osiągnięciu temperatury końcowej eksperymentu – T_e (patrz rys. 4.2). Bieżące temperatury PCM i wzorca mierzone są w funkcji czasu. Otrzymane przebiegi temperaturowe są wykorzystywane do określenia temperatury topnienia i zestalania PCM, a także, aby obliczyć wartość ciepła utajonego i jawnego na podstawie pól pod profilami temperatur, mas badanych materiałów, mas probówek, ciepła właściwego materiału referencyjnego i ciepła właściwego materiału probówek.

Pomiar własności termofizycznych PCM z zastosowaniem **trójwarstwowego kalorymetru** jest podobny do pomiaru metodą T-history, ponieważ bazuje on na rejestracji temperatury w czasie ogrzewania lub chłodzenia. Jednakże zamiast stosowania probówek (rurek cylindrycznych), w których znajdują się badane materiały i czujniki temperatury, stosuje się kalorymetr, w którym umieszcza się badany materiał zmiennofazowy. Trójwarstwowy kalorymetr (patrz rys. 4.3) przykładowo składa się z metalowej skrzynki (pierwsza warstwa) z badanym materiałem, którą następnie otacza się izolacją (druga warstwa) i umieszcza wewnątrz metalowej obudowy (trzecia warstwa). PCM w ilości ok. 100 ml szczelnie zamyka się w dwóch prostokątnych woreczkach z laminowanej folii i umieszcza w kalorymetrze.

a) b)



Rys. 4.3. Trójwarstwowy kalorymetr (3LC): a) zdjęcie wnętrza kalorymetru [102], b) schemat budowy kalorymetru (opracowanie własne na podstawie [103]).

Pomiar temperatury otoczenia i próbki jest realizowany przez dwa czujniki temperatury: jeden znajdujący się w aluminiowej obudowie oraz drugi, który wraz z folią rozprowadzającą ciepło umieszcza się pomiędzy dwoma workami z PCM nałożonymi na siebie. Pomiar z wykorzystaniem trójwarstwowego kalorymetru wymaga umieszczenia urządzenia w komorze klimatycznej w celu przeprowadzenia procesu ogrzewania lub chłodzenia. Pomiary przeprowadza się tak, aby etapy ogrzewania i chłodzenia następowały po sobie i były wykonane w określonym zakresie temperatur obejmującym temperatury przejścia fazowego, (co najmniej 15K powyżej lub poniżej temperatury przemiany fazowej). Głównym wymaganiem jest upewnienie się, że temperatura skrzynki i temperatura próbki są w stanie równowagi temperaturowej na początku i na końcu każdego etapu. Podczas eksperymentu temperatura na zewnątrz kalorymetru i zmiana temperatury w próbce są rejestrowane. Następnie z danych pomiarowych wyznacza się przebiegi temperatur w czasie, zmiany entalpii, ilości zmagazynowanej energii w danych temperaturach, czyli parametrów określających własności PCM [103, 104].

Porównując zalety i wady metod stosowanych do określenia pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej PCM (patrz Tabela 4.1) postanowiono, że w badaniach eksperymentalnych realizowanych w ramach pracy doktorskiej zostanie zastosowana różnicowa kalorymetria skaningowa oraz metoda T-history. Metodę DSC wybrano, gdyż pozwala na badanie materiałów w szerokim zakresie temperatur oraz wybór szybkości ogrzewania/chłodzenia, która przekłada się na czas pomiarów. Z obawy na ryzyko związane z występowaniem zjawiska

sedymentacji nanocząstek w NEPCM, preferuje się stosunkowo krótki czas pomiaru. Dlatego różnicowa kalorymetria skaningowa została wykorzystana w badaniach PCM i NEPCM w celu porównania wartości ciepła utajonego, pojemności cieplnej oraz temperatury przemiany fazowej. Mając na uwadze fakt, iż w pomiarach z użyciem DSC bada się próbki o małych rozmiarach, które mogą nie odzwierciedlać zachowania badanych materiałów w warunkach rzeczywistych, oraz ewentualnego wpływu masy i szybkości ogrzewania/chłodzenia na odpowiedź termiczną, w pracy wykonano badania eksperymentalne dla bazowych materiałów zmiennofazowych stosując również metodę T-history. Metoda T-history pozwala na wyznaczenie własności termofizycznych PCM w oparciu o profile temperatur otrzymane z pomiarów. Porównanie wyników ciepła utajonego, pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej dwiema metodami pozwala na walidację otrzymanych wyników dla bazowych PCM, będących podstawą do późniejszego określenia wpływu dodawanych domieszek na własności „czystych" materiałów zmiennofazowych.

Tabela 4. 1. Porównanie zalet i wad metod pomiaru pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej PCM.

Metoda	Zalety	Wady
DSC	- Krótki czas pomiaru - Wybór szybkości chłodzenia/ ogrzewania - Możliwość badania próbek w bardzo szerokim zakresie temperatur (np. od -40°C do 300°C)	- Mała ilość badanego materiału (do 50 mg) - Skomplikowana aparatura pomiarowa - Wpływ masy próbki i szybkości ogrzewania/chłodzenia na odpowiedź termiczną
THM	- Pomiar przy użyciu nieskomplikowanego i stosunkowo taniego sprzętu laboratoryjnego - Możliwość pomiaru większych próbek niż w DSC, brak ograniczenia wagowego	- Dokładność pomiaru uzależniona od zastosowanej procedury pomiarowej i stosowanych elementów pomiarowych - Brak wpływu na szybkość chłodzenia/grzania - Ograniczenie – kryterium liczby Biota - Długi czas pomiaru
3LC	- Możliwość pomiaru większych próbek niż w DSC, próbki o objętości ok.100 ml - Konstrukcja kalorymetru pozwala na uniknięcie niepożądanego efektu konwekcji w badanej próbce	- Wymaga stosowania komory klimatycznej - Długi czas pomiaru

4.1.2. Metody określania przewodności cieplnej

Na ogół przewodność cieplną materiałów można określić poprzez wymianę ciepła w stanie ustalonym (metody stacjonarne, wykorzystujące stacjonarny strumień ciepła i gradient temperatury niezależny od czasu) lub w stanie nieustalonym (metody dynamiczne, wykorzystujące okresowe lub impulsowe dostarczanie ciepła ze źródła, powodujące odpowiednio okresowe lub przejściowe zmiany w badanej próbce). Metody stacjonarne takie jak metoda aparatu płytowego z osłoniętą płytą grzejną (ang. Guarded Hot Plate, w skrócie GHP) i metoda aparatu płytowego z czujnikami strumienia ciepła (ang. Heat Flow Meter, w skrócie HFM), są wykorzystywane do określania materiałów o niskiej przewodności cieplnej w postaci ciała stałego. Dlatego są stosowane do pomiaru przewodności cieplnej materiałów kompozytowych zawierających materiały zmiennofazowe np. materiałów budowlanych wypełnionych PCM. Jednak pomiar przewodności cieplnej „czystych" PCMów zarówno w

postaci ciała stałego, jak i cieczy jest zazwyczaj realizowany przy użyciu metod dynamicznych takich jak: metoda gorącego drutu, metoda niestacjonarnego źródła ciepła (gorącego dysku), zmodyfikowana metoda niestacjonarnego źródła ciepła oraz laserowa metoda impulsowa. Metody te pozwalają na pomiar PCM w szerokim zakresie temperatur oraz przewodności cieplnej (patrz Tabela 4.2), a poza tym umożliwiają krótki pomiar (trwający do kilku minut), co zmniejsza szanse na rozwój konwekcji w cieczy [14, 105].

Tabela 4. 2. Porównanie zakresu pomiaru przewodności cieplnej wybranych metod dynamicznych stosowanych do wyznaczenia przewodności cieplnej PCM.

Metoda pomiaru przewodności cieplnej	**Rodzaj materiału**	**Zakres przewodności cieplnej [W/(m·K)]**	**Zakres temperaturowy [°C]**	**Błąd pomiaru**	**Czas pomiaru**
Metoda niestacjonarnego źródła ciepła (gorącego dysku) (TPS)	ciała stałe, ciecze, materiał sypki	od 0.001 do 1800	od -35 do +1000	od ± 1% do ±6%	Kilka sekund
Laserowa metoda impulsowa (LFA)	ciała stałe, (rzadko ciecze, materiały kompozytowe)	od 0.1 do 1000	od -120 do +2800	od ± 0.5% do ±3%	1 – 2 s (ciała stałe)
Metoda gorącego drutu (THW)	ciała stałe, ciecze, materiał sypki	od 0.005 do 500	od -160 do +700	od ± 1% do ±4%	od 1 ms do kilku minut

Metoda gorącego drutu (**THW**, *Transient Hot–Wire***)** polega na umieszczeniu liniowego źródła ciepła (drutu grzejnego) w badanym materiale i pomiarze wzrostu temperatury w czasie w określonej odległości od źródła ciepła. Przy czym zakłada się, że źródło ciepła (drut grzejny) jest zasilany prądem elektrycznym w taki sposób, że wydzielany strumień ciepła w czasie jest stały i równomierny na całej długości testowanego materiału. Gorący drut, najczęściej platynowy, umieszczony jest w głównej osi cylindrycznej próbki o stałej temperaturze, gdzie dostarcza strumień ciepła o znanej mocy w określonym, skończonym czasie. Badany materiał przewodzi ciepło wydzielane przez drut promieniowo, a zmiany temperatury są zależne od przewodności i ciepła właściwego tego materiału. Przewodnictwo i pojemność cieplna materiału próbki wpływają zatem na wzrost temperatury w czasie. Ten sygnał temperaturowo-czasowy jest określany za pomocą drutu platynowego, który nie tylko stanowi element grzejny, ale także czujnik temperatury (termometr oporowy), a przewodność cieplna badanego materiału jest określana na podstawie różnicy temperatur w czasie oraz dostarczanego strumienia ciepła (równanie 4.1)

$$\lambda = \frac{\dot{q}}{4\pi\Delta T} ln \frac{t_1}{t_2}, \tag{4.1}$$

gdzie: $\dot{q}$ oznacza moc grzewczą odniesioną do długości drutu [W/m], ΔT – zmiana temperatury [K] drutu w czasie nagrzewania od t_1 do t_2 (s).

Metoda gorącego drutu pozwala na uzyskanie wyników w czasie pomiaru od 1 ms do kilku sekund, a osiągane niepewności pomiaru wynoszą do kilku procent [110]. Jednak ma ona ograniczenia związane z temperaturą pracy, wymaga stosowania próbek o odpowiednich grubościach, wymaga odpowiedniego przygotowania próbek – wiercenia otworu, aby umieścić element grzejny.

Metoda niestacjonarnego źródła ciepła (**TPS**, *Transient Plane Source*), znana także jako metoda gorącego dysku lub sonda Gustafssona, polega na umieszczeniu czujnika, tzw. „gorącego dysku", pomiędzy dwoma połówkami próbki (badanego materiału). Czujnik („gorący dysk") zawiera spiralę grzejną wykonaną z cienkiej warstwy niklu zabezpieczoną po obu stronach folią kaptonową, która zapewnia izolację elektryczną i stabilność mechaniczną czujnika. Podobnie jak w metodzie gorącego drutu, podczas pomiaru przez przewodzącą spiralę płynie prąd stały o małym natężeniu powodując wzrost temperatury czujnika. Wytwarzane ciepło jest rozpraszane po obu stronach czujnika w tempie zależnym od przewodności cieplnej materiału. Na podstawie rejestracji zmiany temperatury i oporu elektrycznego określa się przewodność cieplną zgodnie z wzorem (4.2) [110]:

$$\lambda = \frac{P_0}{r\Delta T(\tau)\pi^{\frac{3}{2}}} Ds(\tau)\,, \tag{4.2}$$

gdzie P_0 oznacza moc wejściową czujnika, r – promień pierścienia zewnętrznego, $\Delta T(\tau)$ – wzrost temperatury powierzchni próbki w czasie bezwymiarowym (τ), $Ds(\tau)$ – funkcja kształtu określana z równania

$$Ds(\tau) = \frac{1}{n^2(n+1)^2}\int_0^\tau \frac{ds}{s^2}\sum_{l=1}^{n} l \sum_{\lambda=1}^{n} \lambda exp\left(-\frac{l^2+\lambda^2}{4n^2s^2}\right) I_0\left(\frac{l\lambda}{2n^2s^2}\right), \tag{4.3}$$

$$\tau = \left(\frac{t}{\frac{r^2}{\alpha}}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{4.4}$$

gdzie t – czas pomiaru, n – liczba zwojów spirali grzejnej, s – zmienna całkowania I_0 – intensywność promieniowania ciała doskonale czarnego.

Metoda TPS w porównaniu do metody gorącego drutu pozwala na pomiar przewodności cieplnej materiałów w wyższych temperaturach (nawet do 1000 °C) oraz pomiar materiałów anizotropowych [110]. Ponadto w metodzie „gorącego dysku" próbka z badanym materiałem musi zakrywać płaski czujnik i mieć grubość w zakresie 0.01 – 3 mm oraz średnicę w zakresie 2 – 22 mm w zależności od materiału i rozmiaru czujnika [110]. Wadą tej metody są potencjalnie liczne źródła błędów podczas eksperymentów m.in. niepewny opór cieplny kontaktu między czujnikiem a próbką, bezwładność cieplna czujnika, niestabilny pobór mocy [110]. Toteż w celu określenia oporu cieplnego należy określić wpływ takich czynników, jak kontakt między powierzchniami, grubość materiału i chropowatość powierzchni [110].

Odmianą metody „gorącego dysku" jest **zmodyfikowana metoda niestacjonarnego źródła ciepła** (**MTPS.** z j. ang. *Modified Transient Plane Source*), która wykorzystuje jednostronny czujnik przykładany do powierzchni mierzonego materiału. Czujnik ten zawiera grzejnik spiralny, będący nieustalonym jednowymiarowym źródłem ciepła dla badanej próbki.

Kolejna metoda – laserowa metoda impulsowa (**LFA**. z j. ang. *Laser Flash Analysis technique*), pozwala na pomiar dyfuzyjności cieplnej i na jej podstawie określa się przewodność cieplną badanego materiału. W metodzie błysku laserowego mierzy się wzrost temperatury na tylnej powierzchni próbki, najczęściej przygotowanej w postaci cienkiego krążka. Przyczyną wzrostu temperatury jest krótki impuls laserowy skierowany na przednią powierzchnię. Czujnik podczerwieni mierzy zmiany temperatury na tylnej powierzchni. Na podstawie wzrostu temperatury na powierzchni próbki określa się dyfuzyjność cieplną α zgodnie z wzorem (4.5):

$$\alpha = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}}, \tag{4.5}$$

gdzie: d – grubość próbki [cm], $t_{1/2}$ – czas do osiągnięcia 50% maksymalnego wzrostu temperatury. Zakłada się tutaj, że przewodzenie ciepła jest jednowymiarowe [110].

Znając ciepło właściwe c_p i gęstość ρ badanego materiału można określić przewodność cieplną λ,

$$\lambda = \alpha \rho c_p . \tag{4.6}$$

Metoda błysku laserowego stosowana jest z reguły dla materiałów stałych, ale stosując odpowiednie uchwyty na próbki i warunki pomiaru można też zmierzyć przewodność cieplną cieczy i kompozytów w szerokim zakresie temperatur. LFA wykorzystuje bezdotykowy, nieinwazyjny pomiar temperatury, osiągając wysoką dokładność i krótki czas pomiaru. Jednak wymaga stosowania kosztownego komercyjnego sprzętu pomiarowego. Ponadto pomiar cieczy i materiałów niejednorodnych przy zastosowaniu tej metody wymaga zapewnienia dobrego kontaktu między płynnym PCM, a obszarem pomiarowym uchwytu próbki, oraz odpowiedniego przygotowania próbki, gdyż mają one wpływ na błąd pomiarowy.

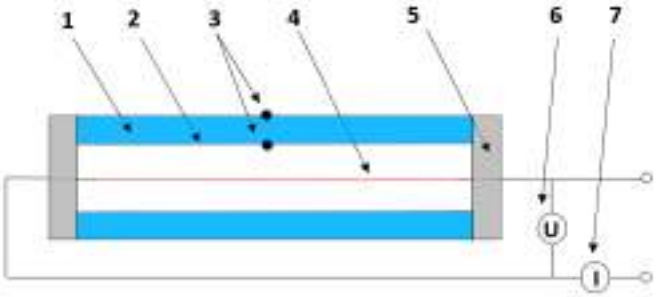
Bazując na zestawieniu badań dotyczących przewodności cieplnej NEPCM, przedstawionym w tabeli w załączniku 1, najczęściej do określenia przewodności cieplnej materiałów zmiennofazowych z domieszkami stosuje się metodę gorącego drutu (THW) oraz metodę gorącego dysku (TPS). W badaniach eksperymentalnych przy użyciu obu metod, zazwyczaj stosowano komercyjne urządzenia – w THW używano analizatora KD2 Pro Meter, natomiast w TPS stosowano analizator TCi^{TM} C-Therm lub analizatory TPS 2500S, TPS 1500, TPS 500. Metoda THW jest metodą dozwoloną do określania przewodności cieplnej materiałów zmiennofazowych przy sporządzaniu specyfikacji PCM przez producentów tych materiałów, w ramach certyfikacji znakiem jakości RAL Phase Change Materials [111]. Z przedstawionych powyżej powodów w ramach rozprawy zdecydowano się przeprowadzić pomiar przewodności

cieplnej bazowych PCMów przy użyciu metody gorącego drutu. Ponadto w pracy doktorskiej postanowiono również wykonać pomiary przewodności cieplnej PCMów i NEPCMów przy wykorzystaniu pomiaru w stanie ustalonym używając rurowego aparatu Poensgena. Metoda ta nie była dotychczas wykorzystywana do określania przewodności cieplnej materiałów zmiennofazowych i nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury pomiarowej. Metodę gorącego drutu użyto jako metodę sprawdzającą, gdyż jak wyżej wymieniono jest najczęściej stosowaną metodą w pomiarach przewodności cieplnej PCMów i NEPCMów. Natomiast metodę rurowego aparatu Poensgena wybrano ze względu na to, że ta metoda dotychczas nie była stosowana w badaniach przewodności cieplnej PCMów i NEPCMów. Dlatego też przeprowadzenie badań tą metodą pomiarową wypełni lukę badawczą, a także wniesie nową wartość poznawczą (nową wiedzę) w prezentowanej pracy.

Metoda rurowego aparatu Poensgena pozwala na pomiar współczynnika przewodności cieplnej słabych przewodników ciepła [112]. W rurowym aparacie Poensgena (rys. 4.4), podobnie jak w metodzie gorącego drutu, wykorzystuje się strumień ciepła generowany przez liniowe źródło ciepła – grzałkę elektryczną, umieszczoną w cienkościennej rurze metalowej, zapewniającej równomierny rozpływ ciepła. Cienkościenną rurę otacza warstwa badanego materiału. Dlatego strumień ciepła przechodzący przez badaną warstwę w stanie ustalonym określa się zgodnie z równaniem

$$\dot{Q} = \dot{q} \cdot l = \frac{\lambda}{\delta} \cdot (T_w - T_z) \cdot \frac{2\delta\pi}{ln\frac{d_z}{d_w}} \cdot l = \frac{2\pi(T_w - T_z)}{\frac{1}{\lambda} ln\frac{d_z}{d_w}} \cdot l \,, \tag{4.7}$$

gdzie $\dot{Q}$ oznacza moc grzałki elektrycznej, l jest długością komory pomiarowej, d – średnicą, a indeksy w, z oznaczają odpowiednio wewnętrzną i zewnętrzną stronę badanej warstwy materiału.



Rys. 4.4. Ideowy schemat budowy rurowego aparatu Poensgena: 1 – warstwa badanego materiału, 2 – cienkościenna rura, 3 – czujniki temperatury, 4 – grzałka elektryczna, 5 – izolacja, 6 – pomiar napięcia, 7 – pomiar natężenia prądu.

Na podstawie równania (4.7), znając napięcie i natężenie prądu płynącego przez grzałkę, możliwe jest określenie przewodności cieplnej,

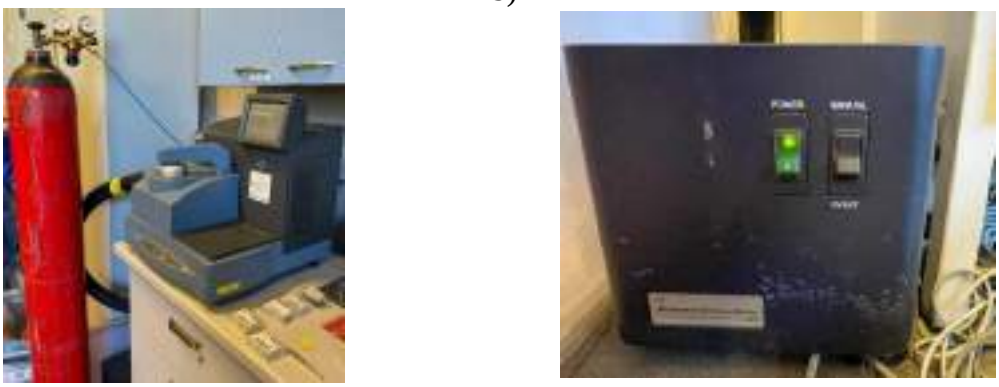
$$\lambda = \frac{\dot{Q} \cdot ln\frac{d_z}{d_w}}{2\pi L \cdot (T_w - T_z)} = \frac{U \cdot I \cdot ln\frac{d_z}{d_w}}{2\pi L \cdot (T_w - T_z)} \tag{4.8}$$

Pomiar przy użyciu rurowego aparatu Poensgena pozwala na określenie przewodności cieplnej w warunkach ustalonych – przy stałej różnicy temperatur między powierzchniami próbki PCM o symetrii osiowej. Ponadto pozwala na pełną kontrolę pomiarów – rejestrację zmian temperatur w czasie oraz kontrolę zadawanego strumienia ciepła.

4.2. Stanowisko do badań pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej przy użyciu metody DSC

Do przeprowadzenia pomiarów własności termofizycznych PCM i NEPCM przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (metody DSC) wykorzystano komercyjny przyrząd pomiarowy DSC Q2000 firmy *TA Instruments* (rys. 4.5a). Urządzenie to jest kalorymetrem DSC i dostarcza informacje pozwalające na określenie zachodzących przemian fazowych, procesów egzotermicznych i endotermicznych. W efekcie pozwala na określenie temperatur topnienia i zestalania (temperatur przemian fazowych) oraz zmian pojemności cieplnej PCM i NEPCM.

a) b)



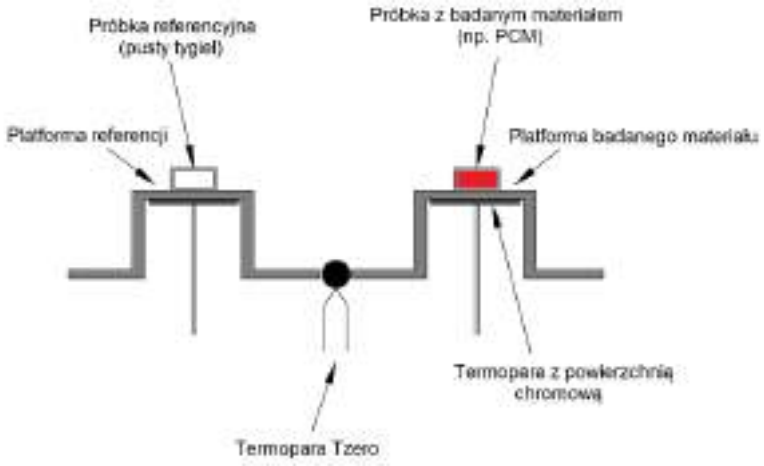
Rys. 4.5. Urządzenie DSC Q2000 TA w IMP PAN: a) urządzenie DSC podłączone z układem chłodzenia i butlą z azotem, b) jednostka systemu chłodzenia.

Przyrząd DSC Q2000 TA jest wyposażony w urządzenie do chłodzenia ciekłym azotem (rys. 4.5b) i pozwala na badanie materiałów w szerokim zakresie temperatur (od -180°C do +550°C). Azot do układu chłodzenia jest dostarczany w sposób ciągły z butli. Urządzenie DSC Q2000 TA zawiera specjalną komorę, w której umieszcza się badane próbki – próbkę z materiałem testowym oraz próbkę referencyjną (patrz rys. 4.6). Komora jest otwierana i zamykana przez moduł automatycznej pokrywy, składający się z podwójnych srebrnych pokryw, mechanizmu podnoszenia/odpowietrzania oraz osłony termicznej w kształcie kopuły (rys. 4.6a). Badane próbki w komorze umieszcza się na specjalnych platformach (uchwytach próbek), które widać na rys. 4.6b. Pod spodem każdej z platform znajdują się czujniki temperatury – dopasowane termopary z chromową powierzchnią, co zapewnia niezależny pomiar próbki referencyjnej i próbki z badanym materiałem. Rys. 4.7 pokazuje, że temperatura badanych próbek (np. PCM) podczas testów DSC nie jest mierzona bezpośrednio wewnątrz naczynia (tygla). Mierzona jest tylko temperatura powierzchni próbki (tygla). Ponadto w urządzeniu DSC Q2000 TA pomiędzy platformą z referencją a platformą z badaną próbką jest symetrycznie umieszczona termopara

– tzw. termopara Tzero działająca, jako niezależny czujnik pomiarowy kontrolujący temperaturę w komorze pomiarowej i pracę układów ogrzewania/chłodzenia.

a) b)

Rys. 4.6. Komora pomiarowa w urządzeniu DSC Q2000 TA: a) moduł automatycznej pokrywy, b) miejsce umieszczenia próbek – platformy oraz widok na termoparę Tzero.



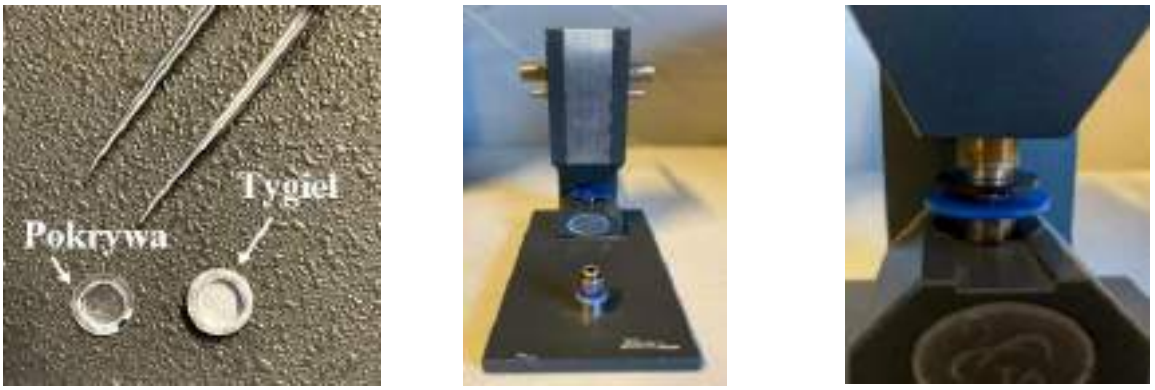
Rys. 4.7. Schemat ideowy pomiaru temperatury podczas pomiarów z użyciem kalorymetru DSC typu „przepływ ciepła” (hf-DSC).

Poniżej komory pomiarowej znajduje się układ ogrzewania (piec) i chłodzenia (szereg niklowych prętów chłodzących, łączących piec z pierścieniem chłodzącym). Próbki w komorze pomiarowej są ogrzewane lub chłodzone w wyniku przepływu gazu, który wcześniej został ogrzany/schłodzony przez układ ogrzewania/chłodzenia. Natężenie przepływu gazu omywającego próbki jest kontrolowane przez regulatory przepływu masowego i może zawierać się w zakresie 0 – 240 ml/min (w krokach co 1 ml/min). System jest wstępnie skalibrowany dla helu, azotu, powietrza i tlenu, a odpowiednie współczynniki kalibracji można wprowadzić dla innych gazów.

Próbki zanim zostaną umieszczone na odpowiednich platformach w komorze pomiarowej muszą zostać specjalnie przygotowane. Badany materiał (np. PCM) umieszcza się w specjalnym aluminiowym tyglu (szalce), przedstawionym na rys. 4.8a. Przed umieszczeniem badanego materiału w tyglu mierzona jest masa tygla oraz masa pokrywy tygla. Po napełnieniu tygla badanym materiałem umieszcza się na górze próbki pokrywę. Naczynie na próbkę wraz z pokrywą umieszcza się następnie na prasie (rys 4.8b) i tworzy się hermetycznie zamknięty

pojemnik (rys. 4.8c). Następnie waży się zamkniętą hermetycznie próbkę z badanym materiałem. Poza próbką z badanym materiałem należy w taki sam sposób przygotować próbkę referencyjną oraz ją zważyć. Najczęściej referencję stanowi pusty aluminiowy tygiel i pokrywa tego samego typu, co użyta przy przygotowaniu próbki z badanym materiałem. W badaniach eksperymentalnych, opisanych w rozprawie doktorskiej, puste naczynka oraz próbki z badanymi materiałami ważono przy użyciu elektronicznej wagi analitycznej Radwag model XA82/220/2x z dokładnością odczytu 0.01/0.1 mg (rys. 4.9).

a) b) c)



Rys. 4.8. Przygotowanie próbek przed pomiarem w hf-DSC: a) naczynka do próbek. b) prasa hydrauliczna. c) hermetyczne zamykanie próbki na prasie hydraulicznej.

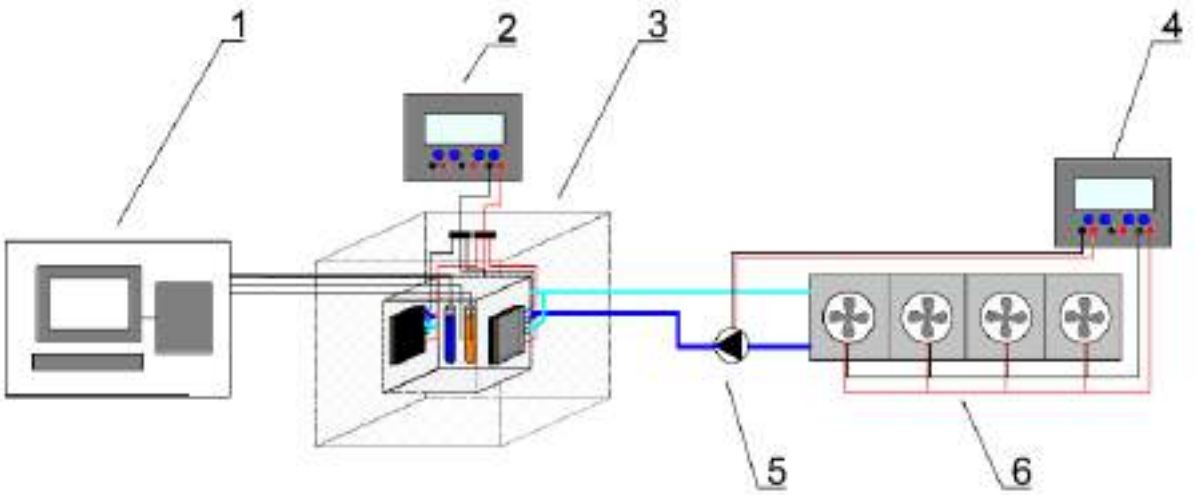
Rys. 4.9. Elektroniczna waga analityczna Radwag model XA82/220/2x.

Po umieszczeniu przygotowanych próbek w komorze pomiarowej, do oprogramowania współpracującego z urządzeniem DSC Q2000 TA (o nazwie „TA Instrument Explorer") wprowadza się dane dotyczące masy pustych aluminiowych naczynek oraz masę badanego materiału. Następnie wprowadza się przebieg procedury pomiarowej, w której określa się m. in. temperaturowy zakres pomiarów, żądaną szybkość nagrzewania lub chłodzenia, liczbę cykli pomiarowych. Oprogramowanie „TA Instrument Explorer" steruje pracą urządzenia zgodnie z zadaną procedurą. W rezultacie pomiarów otrzymywany jest plik z danymi pomiarowymi, który można otworzyć w programie „TA Universal Analysis". Dane pomiarowe za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" mogą być wyeksportowane do pliku tekstowego, w

którym jest przedstawiony zapis m. in. czasu, temperatury w komorze, przepływu ciepła, natężenia przepływu gazu płuczącego. Ponadto program pozwala na wyznaczenie temperatur topnienia i zestalania oraz pojemności cieplnej w danym zakresie temperatur na podstawie zapisu strumienia ciepła w zależności od temperatury.

4.3. Stanowisko do badań pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej metodą T-history

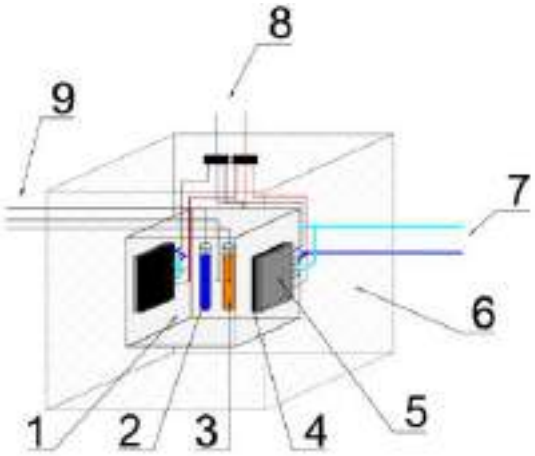
W celu wyznaczenia własności termofizycznych materiałów zmiennofazowych przy pomocy metody T-history (THM) w Zakładzie Wymiany Ciepła w IMP PAN zbudowano stanowisko pomiarowe (rys. 4.10 i 4.11) składające się z dwóch komór termicznych, zasilaczy laboratoryjnych, układu chłodzenia, systemu pomiaru i akwizycji danych.



Rys. 4.10. Schemat stanowiska badawczego do określania własności termofizycznych PCM przy użyciu metody T-history: 1 – system akwizycji danych, 2 – zasilacz laboratoryjny zasilający ogniwa Peltiera, 3 – komora termiczna (projekt własny), 4 – zasilacz laboratoryjny zasilający wentylatory i pompę obiegową, 5 – pompa obiegowa. 6 – chłodnica wentylatorowa.

Rys. 4.11. Fotografia stanowiska badawczego do określania własności termofizycznych PCM przy użyciu metody T-history (z dwiema komorami termicznymi) w laboratorium Zakładu Wymiany Ciepła w IMP PAN.

Głównymi elementami stanowiska badawczego są dwie, identyczne komory termiczne (rys. 4.12). Komory termiczne zostały zaprojektowane w taki sposób, aby każda z nich mogła być użyta jako komora grzewcza lub chłodnicza. Komory termiczne zbudowano tak aby zapewnić środowisko o regulowanej i kontrolowanej temperaturze, w którym umieszcza się badane próbki (z materiałem referencyjnym i PCM). W jednej z komór utrzymywana jest temperatura wyższa od temperatury przemiany fazowej (temperaturowego zakresu przejścia fazowego), a w drugiej niższa. Każda z komór została wykonana z aluminiowej blachy tworzącej trzy boczne ściany komory oraz z płyt z pianką poliuretanową stanowiących ścianę górną i dolną (rys 4.13a). Czwartą ścianę boczną wykonano ze szkła akrylowego, aby móc wizualnie obserwować zmiany zachodzące podczas przemiany fazowej (rys. 4.14a). W górnej ścianie wycięto otwory umożliwiające umieszczenie badanych próbek wewnątrz komory pomiarowej. W efekcie otrzymano komorę o wewnętrznych wymiarach 100 x 100 x 100 mm, którą można wypełnić powietrzem lub cieczą (np. wodą). Do trzech bocznych ścian centralnie przymocowano ogniwa Peltiera wraz z chłodnicami wodnymi (rys. 4.13b), za pomocą których ogrzewano lub chłodzono komorę badawczą.



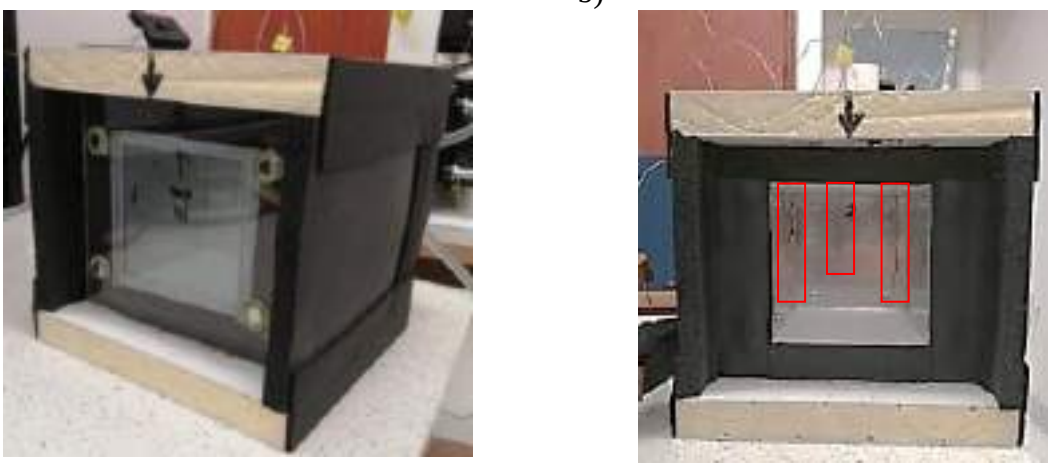
Rys. 4.12. Schemat komory termicznej własnego projektu: 1 – komora testowa (wypełniona powietrzem), 2 – próbka z materiałem odniesienia, 3 – próbka z badanym materiałem (PCM), 4 – ogniwo Peltiera przymocowane do ściany bocznej, 5 – chłodnica wodna, 6 – izolacja, 7 – podłączenie do układu chłodzenia, 8 –zasilanieogniw Peltiera, 9 – przewody termopar.

a) b)

Rys. 4.13. Fotografia komory termicznej własnej konstrukcji: a) montaż blach aluminiowych tworzących ściany boczne, b) montaż ogniw Peltiera i ich chłodnic.

Komory zostały zaizolowane cieplnie przy użyciu mat Armaflex wykonanych z elastycznej pianki elastomerowej o zamkniętych komórkach na bazie kauczuku syntetycznego. Fragmenty izolacji przy ścianie wykonanej ze szkła akrylowego i przy otworze na próbki można zdejmować, aby zapewnić dostęp do tych miejsc.

a) b)



Rys. 4.14. Fotografia komory termicznej własnej konstrukcji: a) widok zewnętrzny komory, b) rozmieszczenie termopar kontrolujących temperaturę wewnątrz komory.

Ustawienie zadanej temperatury wewnątrz komory jest możliwe poprzez odpowiednie sterowanie natężeniem prądu i napięciem elektrycznym dostarczanym do ogniw Peltiera. W zależności od kombinacji połączeń elektrycznych, ogniwa Peltiera mogą powodować ogrzewanie lub chłodzenie aluminiowych ścian komory. Do zasilania ogniw Peltiera zastosowano zasilacz laboratoryjny. Aby zapewnić wymaganą wydajność ogniw Peltiera, przekładającą się na uzyskiwane temperatury wewnątrz komory, należy je też odpowiednio schłodzić podczas pracy. Dlatego zbudowano też układ chłodzenia. Jedną z komór, służącą w badaniach eksperymentalnych, jako komora grzewcza, zintegrowano z układem chłodzenia cieczą z ośmiowentylatorową chłodnicą. W tym układzie chłodzenia płynem roboczym jest woda demineralizowana, która jest tłoczona przez małą pompę obiegową. Wentylatory i pompa obiegowa są podłączone do kolejnego zasilacza laboratoryjnego. Natomiast drugą komorę stosowaną, jako komorę chłodzącą, zintegrowano z chłodnicą wodną zasilaną wodą sieciową, co pozwoliło na osiągnięcie w tej komorze temperatur nawet poniżej 0°C. Zbudowane komory termiczne wypełnione powietrzem pozwalają na osiągnięcie temperatur w zakresie od -8°C do ok. 70°C. Zestawienie elementów wykorzystanych do wykonania komór termicznych oraz układów chłodzenia przedstawiono w załączniku 2.

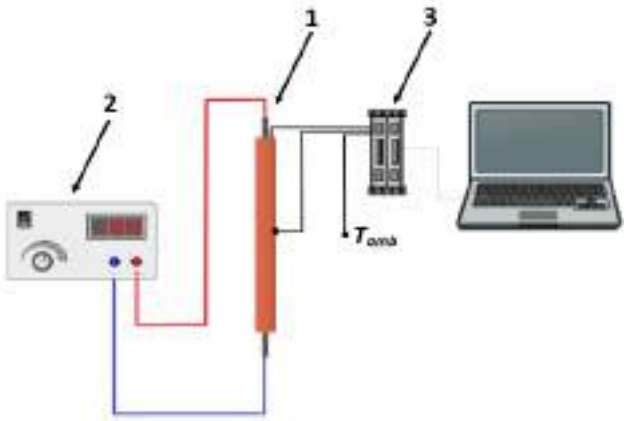
Stanowisko badacze wyposażone jest w system pomiaru i akwizycji danych, który pozwala na rejestrację zmian temperatury w czasie. W obu komorach termicznych umieszczono na stałe termopary w celu kontroli temperatur wewnątrz komór oraz na ich aluminiowych ściankach, co widać na rys. 4.14b. Podczas badań rejestrowana jest temperatura wewnątrz obu komór termicznych, temperatura PCM i odniesienia (termopary umieszczone w środku probówek, w ich osi) oraz temperatura w laboratorium. W badaniach użyto termopar typu K o średnicy 1 mm

firmy *CZAKI*. Przed wykonaniem pomiarów oraz zamontowaniem na stałe termopar w komorach, zostały one skalibrowane w piecu DBC150 TC firmy *DRUCK* względem czujnika wzorcowego PT 100 ISOTECH 935-14-82. Dokładność pomiaru temperatury wynosi ±0.2 K. Do rejestracji zmian temperatury użyto system pomiarowy NI SCXI-1000 z kartą pomiarową oraz modułem termoparowym NI SCIXI-1112. Do zapisu danych pomiarowych stworzono własne oprogramowanie w środowisku LabVIEW.

4.4. Stanowisko do badań przewodności cieplnej PCM i NEPCM

4.4.1. Metoda rurowego aparatu Poensgena

W celu przeprowadzenia pomiarów eksperymentalnych przewodności cieplnej bazowych materiałów zmiennofazowych oraz tych materiałów z domieszkami (NEPCM) z wykorzystaniem metody rurowego aparatu Poensgena w laboratorium Zakładu Wymiany Ciepła w IMP PAN zaprojektowano i zbudowano stanowisko badawcze z urządzeniem pomiarowym własnej konstrukcji (patrz rys. 4. 15 i 4.16).



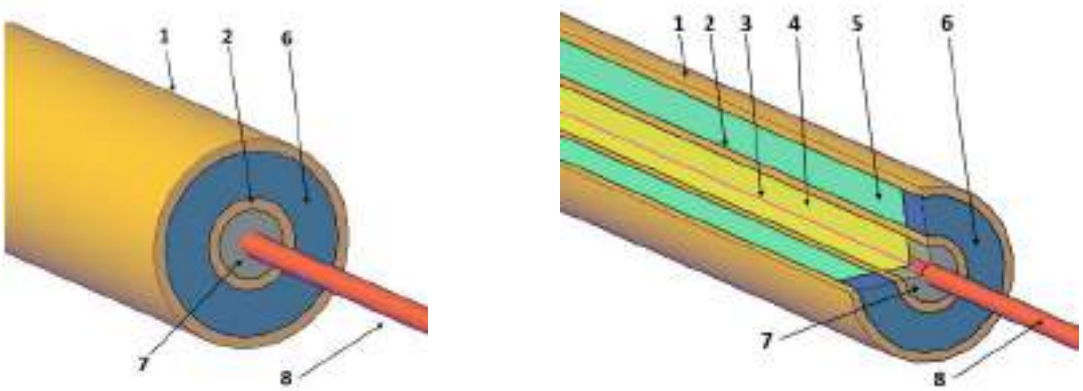
Rys. 4. 15. Schemat stanowiska badawczego do pomiaru przewodności cieplnej PCM i NEPCM. Oznaczenia: 1 – rurowy aparat Poensgena, 2 – zasilacz laboratoryjny, 3 – system pomiarowy z kartą pomiarową i modułem termoparowym, T_{amb} – temperatura otoczenia.

Rys. 4. 16. Fotografia stanowiska badawczego do pomiaru przewodności cieplnej PCM i NEPCM przedstawiający rurowy aparat Poensgena (własnej konstrukcji) podłączony do zasilacza laboratoryjnego.

W skład stanowiska badawczego do pomiaru przewodności cieplnej PCM i NEPCM (rys.4.15) wchodzą następujące elementy: rurowy aparat Poensgena, zasilacz laboratoryjny oraz system rejestracji danych pomiarowych.

Głównym elementem stanowiska jest samodzielnie wykonany rurowy aparat Poensgena (rys. 4.17) składający się z elementów: dwóch rur miedzianych (**1**, **2**), grzałki elektrycznej (**3**), pierścieni z materiału izolacyjnego (**6**), zaślepek (**7**) i czujników temperatury (termopar). Do budowy rurowego aparatu Poensgena użyto dwie rury miedziane (**1**, **2**) o średnicach zewnętrznych 8 mm i 18 mm i odpowiednio średnicach wewnętrznych 6 mm i 16 mm, które ułożono względem siebie koncentrycznie. W środku osi rury wewnętrznej (**2**) (o średnicy zewnętrznej 8 mm) umieszczono centralnie grzałkę elektryczną (**3**). Przestrzeń (**4**), wewnątrz miedzianej rury wewnętrznej i wokół grzałki elektrycznej wypełniono piaskiem, aby zapewnić równomierny przepływ ciepła bez konwekcji. Końce wewnętrznej rury zamknięto zaślepkami (**7**) tak, aby przewody zasilające grzałki elektrycznej (**8**) mogły wystawać poza rurę wewnętrzną. Wystające końce grzałki elektrycznej (**8**) podłączono do zasilania, a następnie zaizolowano w celu ograniczenia strat ciepła do otoczenia. Przestrzeń (**5**) między dwiema miedzianymi rurami wypełniono badanym materiałem (PCM lub NEPCM). Próbka z badanym materiałem była utrzymywana na miejscu za pomocą pierścieni (**6**), zapewniających także izolację cieplną na końcach rur. Na zewnętrznej ściance rury wewnętrznej, rury miedzianej w połowie jej długości, przymocowano termoparę. Kolejną termoparę zamontowano w ściance rury zewnętrznej (**1**). Dzięki takiemu rozmieszczeniu czujników temperatury możliwe jest kontrolowanie wymaganego strumienia ciepła powodującego podgrzanie materiału do określonej temperatury oraz określenie różnicy temperatur badanego materiału w pobliżu ścianek obu rur.

a) b)

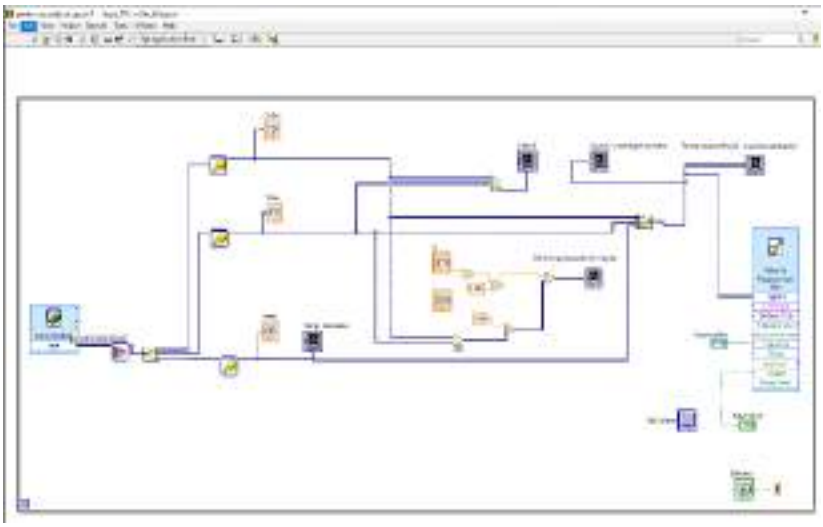


Rys. 4. 17. Konstrukcjarurowego aparatu Poensgena: a) widok z zewnętrz, b) widok przekrój podłużny. Oznaczenia: 1 – rura zewnętrzna, 2 – rura wewnętrzna, 3 – grzałka elektryczna, 4 – warstwa piasku, 5 – przestrzeń z badanym materiałem, 6 –pierścień wykonany z materiału izolującego termicznie, 7 – zaślepka, 8 – zaizolowany przewód grzałki elektrycznej.

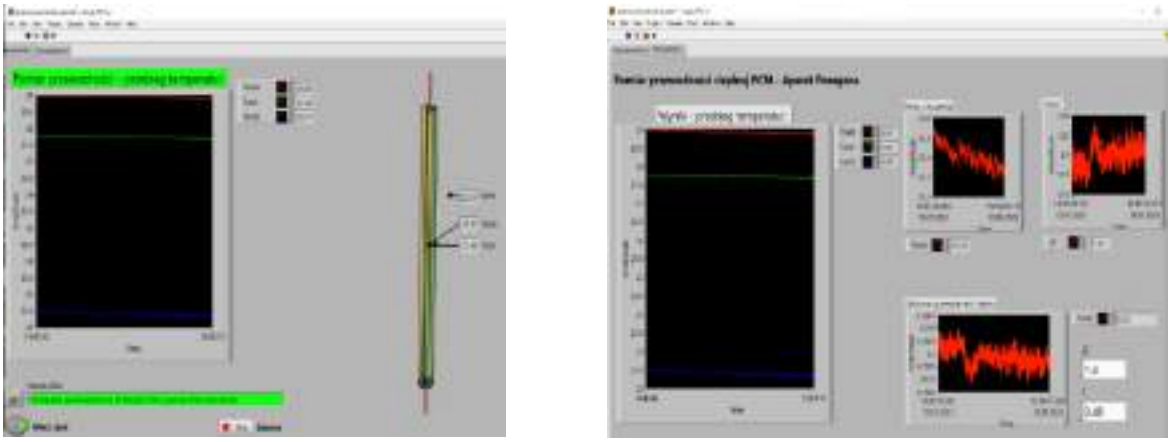
Strumień ciepła w rurowym aparacie Poensgena wytwarzany przez grzałkę elektryczną (**3**) generuje stały gradient temperatury w badanej próbce. W tym celu moc grzałki elektrycznej jest kontrolowana przez zasilacz pozwalający na sterowanie napięciem i natężeniem prądu w

taki sposób, aby zapewnić odpowiedni przepływ ciepła i uzyskać żądaną temperaturę wewnątrz rurowego aparatu Poensgena. Wykorzystano zasilacz laboratoryjny KWR102 firmy *KORAD* pozwalający na sterowanie napięciem w zakresie 0 – 30 V oraz natężeniem prądu w zakresie 0 – 30 A.

Do rejestrowania zmiany temperatury w czasie zastosowano system pomiarowy oparty na NI SCXI-1000 wraz z kartą pomiarową oraz z modułem termoparowym (NI SCIXI-1112). Do pomiaru temperatury zastosowano termopary typu K o średnicy 0.5 mm firmy *CZAH*. Oprócz temperatur na ściankach zewnętrznych rur miedzianych, w trakcie pomiarów mierzono również temperaturę otoczenia. Przed wykonaniem badań eksperymentalnych termopary zostały skalibrowane przy użyciu pieca kalibracyjnego DBC150 TC firmy *DRUCK* z czujnikiem wzorcowym PT 100 ISOTECH 935-14-82. Niepewność pomiarowa wynosiła nie więcej niż ±0.2 K. W celu zapisu danych pomiarowych opracowano własne oprogramowanie w środowisku LabVIEW. Schemat blokowy oraz interfejs programu użytego podczas badań przewodności cieplnej przedstawiono odpowiednio na rys. 4.18 i rys. 4.19.



Rys. 4.18. Schemat blokowy programu do pomiaru przewodności cieplnej PCM i NEPCM opracowany w środowisku LabVIEW.



Rys. 4.19. Interfejs programu pomiarowego do pomiaru przewodności cieplnej PCM i NEPCM opracowany w środowisku LabVIEW.

4.4.2. Metoda gorącego drutu

Pomiar przewodności cieplnej PCM z wykorzystaniem metody gorącego drutu wykonano przy użyciu komercyjnego urządzenia o nazwie TEMPOS firmy *METER Group* (patrz rys. 4.20a). Urządzenie TEMPOS w zależności od zastosowanych sond pomiarowych pozwala na pomiar przewodności i oporności cieplnej: cieczy, materiałów izolacyjnych, gleby, materiałów ziarnistych, materiałów porowatych, betonu, skał oraz innych ciał stałych. Ponadto w przypadku ciał stałych oraz materiałów ziarnistych umożliwia określenie dyfuzyjności cieplnej oraz objętościowego ciepła właściwego.

a) b) c)

Rys. 4.20. Miernik przewodności cieplnej TEMPOS: a) jednostka pomiarowa, b) sonda pomiarowa SH-3, c) sonda pomiarowa KS-3.

Tabela 4. 3. Specyfikacja analizatora TEMPOS z sondami KS-3 oraz SH-3 (w oparciu o dane producenta [109]).

	KS-3	**SH-3**
Zastosowanie	Ciecze, materiały izolacyjne	Ciała stałe, materiały ziarniste
Wymiary	Średnica czujnika (igły): 1.3 mm Długość czujnika (igły): 60 mm	Średnica czujników (igieł): 1.3 mm Długość czujników (igieł): 30 mm Odstęp między igłami: 6 mmi
Zakres i dokładność pomiaru przewodności cieplnej	Zakres: 0.02 – 2.00 W/m·K Dokładność: ± 10%	Zakres: 0.02 – 2.00 W/m·K Dokładność: ± 10%
Zakres pomiaru oporności cieplnej	50 – 5 000 K ·cm/W	-
Zakres i dokładność pomiaru dyfuzyjności cieplnej	-	Zakres: 0.1 – 1.0 mm^2/s Dokładność: ± 10% przy przewodności powyżej 0.2 W/m·K
Zakres i dokładność pomiaru objętościowego ciepła właściwego	-	Zakres: 0.5 – 4.2 MJ/m^3 Dokładność: ± 10% przy przewodności powyżej 0.1 W/m·K

W badaniach przeprowadzonych w rozprawie doktorskiej do pomiaru przewodności cieplnej PCM użyto miernik TEMPOS wraz z dwoma czujnikami pomiarowymi: KS-3 oraz SH-3. Do

pomiaru PCM w ciele stałym użyto sondy pomiarowej SH-3 (patrz rys. 4.20b), a w cieczy czujnik KS-3 (patrz rys. 4.20c). W tabeli 4.3 przedstawiono wymiary użytych czujników, zastosowanie, zakres pomiarów oraz dokładność według producenta.

Sonda SH-3 składa się z dwóch igieł: igły z grzałką oraz igły z czujnikiem temperatury. Pomiar z użyciem czujnika SH-3 polega na tym, że urządzenie, przez co najmniej 30 s analizuje temperaturę i określa szybkość dryftu temperatury przed pomiarem, aby skorygować odczyt. Jeśli dryft temperatury jest poniżej wartości progowej, prąd jest przykładany do igły z grzałką przez 30 s. W tym czasie mierzona jest temperatura w drugiej igle oddalonej o 6 mm. Po 30 s zostaje przerwany przepływ prądu i następuje pomiar temperatury przez kolejne 30 sekund. Od temperatur otrzymanych w wyniku pomiaru odejmowana jest temperatura początkowa i dryft w celu określenia wzrostu temperatury na igle pomiarowej. Otrzymane podczas pomiaru dane wzrostu temperatury są dopasowywane do równania (4.9) i służą do wyznaczenia przewodności cieplnej λ badanego materiału.

$$\begin{aligned} \Delta T &= \left(\frac{\dot{q}}{4\pi\lambda}\right) E_i\left(\frac{-r^2}{4at}\right) \quad \text{dla } t \le t_h \\ \Delta T &= \left(\frac{\dot{q}}{4\pi\lambda}\right)\left(E_i\left(\frac{-r^2}{4a(t-t_h)}\right) - E_i\left(\frac{-r^2}{4at}\right)\right) \quad \text{dla } t > t_h \end{aligned} \tag{4.9}$$

gdzie: ΔT – wzrost temperatury na igle pomiarowej, $\dot{q}$ – jednostkowy strumień ciepła przyłożony do igły z grzałką [W/m], r – odległość miedzy igłami [m], t_h - czas ogrzewania [s], E_i – całka wykładnicza aproksymowana za pomocą wielomianów [109].

Natomiast czujnik KS-3 zbudowany jest z pojedynczej igły, w której znajduje się element grzejny oraz czujnik temperatury. Podobnie jak w przypadku czujnika z podwójną igłą, temperatura sondy (igły) jest monitorowana, przez co najmniej 30 s, aby określić dryft temperatury. Następnie prąd przepływa przez grzałkę przez 60 s oraz mierzona jest temperatura igły. Odejmując od temperatury igły temperaturę początkową oraz dryft otrzymuje się różnicę temperatur, która służy do określenia przewodności cieplnej badanego materiału zgodnie z zależnością

$$\Delta T = \left(\frac{q}{4\pi\lambda}\right)\ln(t + t_o) + C \tag{4.10}$$

gdzie: t_o – przesunięcie czasowe, C – objętościowe ciepło właściwe [109].

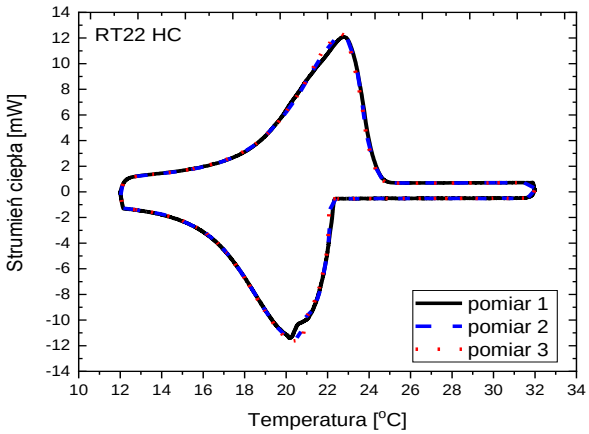
5. Wyniki badań eksperymentalnych bazowych PCMów

W badaniach eksperymentalnych przedstawianych w rozprawie doktorskiej, jako materiały bazowe (bez domieszek) wybrano dwa komercyjne materiały zmiennofazowe o nazwach RT22 HC i RT28 HC firmy *Rubitherm*. Jak wynika z danych producenta wybrane materiały należą do organicznych PCMów o niskiej temperaturze przemiany fazowej. Ich temperaturowy zakres przejścia fazowego jest odpowiedni do użycia tych materiałów w celu utrzymania komfortu cieplnego w budynkach, współpracy z instalacjami ogrzewania i chłodzenia budynków, a nawet by chłodzić panele fotowoltaiczne. Karty katalogowe wybranych materiałów zmiennofazowych przedstawiono w załączniku 3.

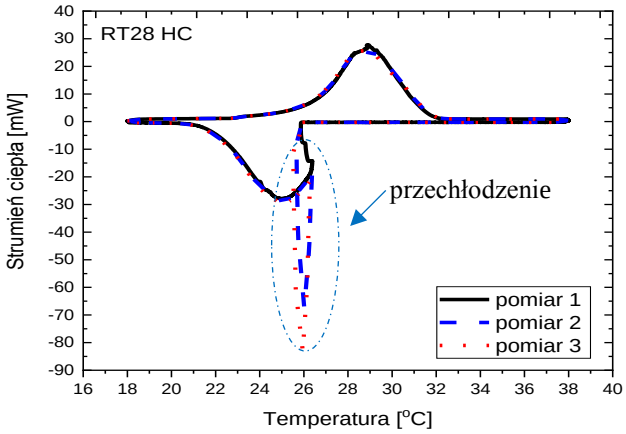
5.1. Badania pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej bazowych PCMów

5.1.1 Wyniki badań metodą DSC

Eksperymentalne badania z zastosowaniem metody DSC wykonano na stanowisku badawczym z urządzeniem pomiarowym DSC Q2000 TA opisanym w pkt. 4.2. Masy próbek bazowych RT22 HC i RT28 HC użytych w pomiarach wynosiły odpowiednio 19.00 mg i 24.87 mg. Pomiary wybranych materiałów wykonano w kilku seriach procesów ogrzewania i chłodzenia (powtarzanych 3-krotnie), aby uzyskać wartość średnią. Za każdym razem w pomiarach zadawano szybkość ogrzewania/chłodzenia wynoszącą 1 K/min.
W rezultacie pomiarów otrzymano wykresy strumienia ciepła w funkcji temperatury, zaprezentowane na rys. 5.1 dla RT22 HC i rys. 5.2 dla RT28 HC. Pomiary przeprowadzone z użyciem metody DSC wykazały występowanie przechłodzenia w materiale RT28 HC przy temperaturze około 26°C, co zaznaczono na rys. 5.2.



Rys. 5.1. Strumień ciepła w funkcji temperatury – pomiar RT22 HC przy użyciu metody DSC.



Rys. 5.2. Strumień ciepła w funkcji temperatury – pomiar RT28 HC przy użyciu metody DSC.

Wynik uzyskiwany z pomiaru metodą DSC stanowi różnicę strumieni ciepła między przenoszeniem ciepła z/do próbki referencyjnej i badanej, co przedstawia zależność

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{a-s} - \dot{Q}_{a-r} = \frac{1}{R_{th}}(T_r - T_s) \tag{5.1}$$

gdzie $\dot{Q}_{a-s}$, $\dot{Q}_{a-r}$ to odpowiednio różnica strumieni ciepła przenoszonego między otoczeniem a badaną próbką i między otoczeniem a próbką odniesienia.
Jeżeli przyjąć, że tygle zawierające próbkę PCM i wzorzec, a także ich zawartość, mają taką samą temperaturę, a szybkość ogrzewania/chłodzenia β badanej próbki, odniesienia i otoczenia jest taka sama, to zgodnie z metodologią przedstawioną w pracy [97] różnica strumieni ciepła może być określona jako:

$$\dot{Q} = \beta(C_s - C_r). \tag{5.2}$$

Porównując równania (5.1) i (5.2) można stwierdzić, że różnica temperatur między badaną próbką a wzorcem jest proporcjonalna do ich pojemności cieplnych C_s i C_r, patrz wzory 5.3 i 5.4.

$$\beta(C_s - C_r) = \frac{1}{R_{th}}(T_r - T_s)\,. \tag{5.3}$$

$$\Delta T = (T_r - T_s) = R_{th}\beta(C_s - C_r) \tag{5.4}$$

gdzie:

$$\beta = \frac{dT}{dt}. \tag{5.5}$$

Dlatego, aby ocenić mierzone pojemności cieplne należy znać wartość całkowitego oporu cieplnego R_{th}. W tym celu przed wykonaniem serii badań eksperymentalnych przeprowadzono kalibrację przy użyciu materiałów wzorcowych – krążków (dysków) szafirowych, pozwalającą na wyznaczenie pojemności cieplnej i rezystancji termicznej dla sensorów zlokalizowanych w

platformach pomiarowych próbki i odnośnika. Natomiast do kalibracji entalpii i temperatury użyto metal wzorcowy – ind.

Równania (5.1) - (5.4) wskazują, że w sygnale mierzonym przez DSC zawarta jest informacja o pojemności cieplnej badanego materiału. Jego ciepło właściwe można wyznaczyć wykorzystując pomiar różnicy temperatur (5.4) dla próbki wzorcowej (*wz*). Zakładając, że pojemności cieplne tygli użytych dla wzorca, referencji i badanej próbki są jednakowe, można napisać

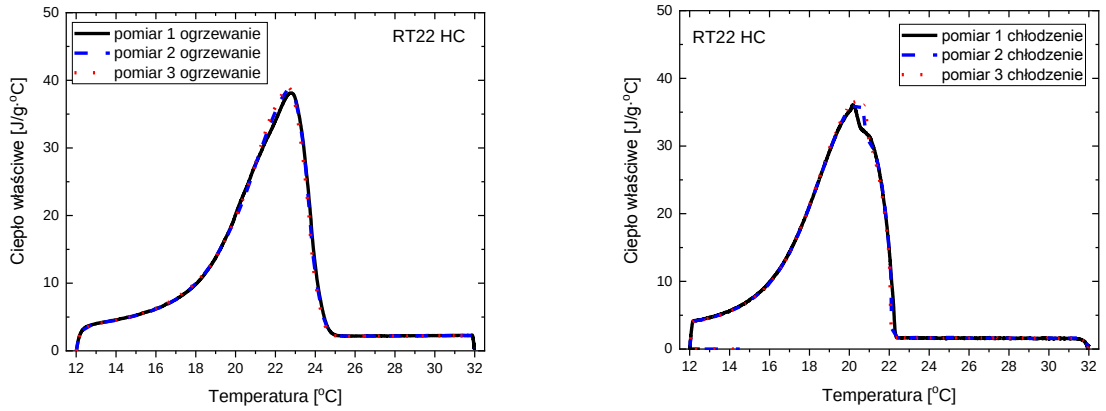
$$\frac{\Delta T_s}{\Delta T_{wz}} = \frac{C_s}{C_{wz}} = \frac{c_{p,s} m_s}{c_{p,wz} m_{wz}} \quad . \tag{5.6}$$

Po przekształceniu równania (5.6) otrzymuje się ciepło właściwe badanej próbki:

$$c_{p,s}(T) = \frac{\Delta T_s}{\Delta T_{wz}} \frac{c_{p,wz} m_{wz}}{m_s} \quad . \tag{5.7}$$

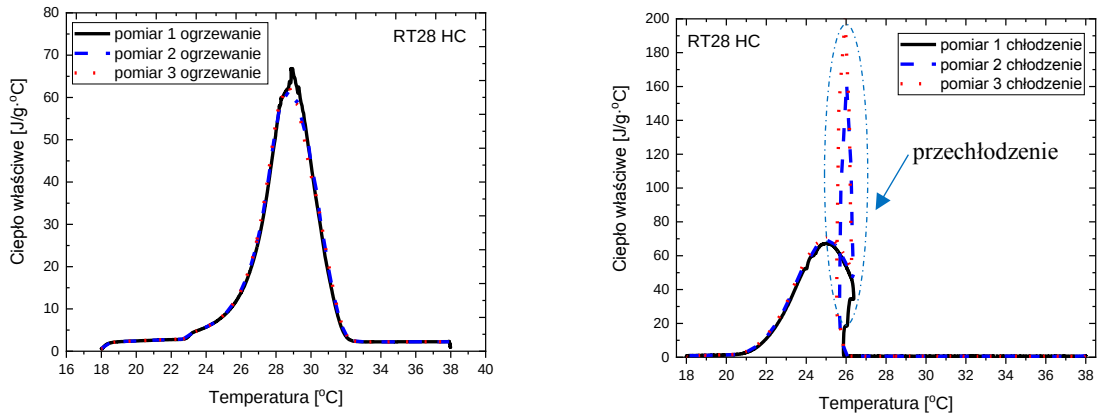
Zgodnie z równaniem (5.7), obliczono ciepło właściwe badanych materiałów, które przedstawiono na wykresach na rys. 5.3 i 5.4.

a) b)



Rys. 5.3. Ciepło właściwe RT22 HC w funkcji temperatury otrzymane na podstawie pomiarów DSC: a) dla ogrzewania, b) dla chłodzenia.

a) b)



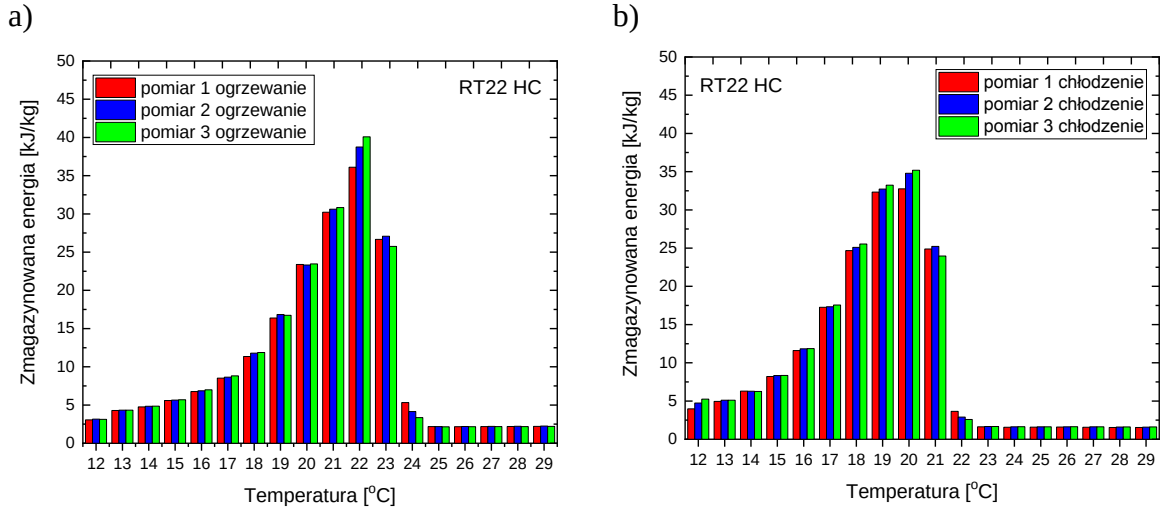
Rys. 5.4. Ciepło właściwe RT28 HC w funkcji temperatury otrzymane na podstawie pomiarów DSC: a) dla ogrzewania, b) dla chłodzenia.

Pole pod krzywymi ciepła właściwego badanych materiałów określa ilość zmagazynowanej energii w jednostce masy. Na potrzeby charakterystyk PCMów często konstruuje się wykresy tzw. zmagazynowanej energii lub entalpii częściowej, która jest zbiorem średnich energii (entalpii) w przedziałach 1 K. Oblicza się ją jako całkę [97]

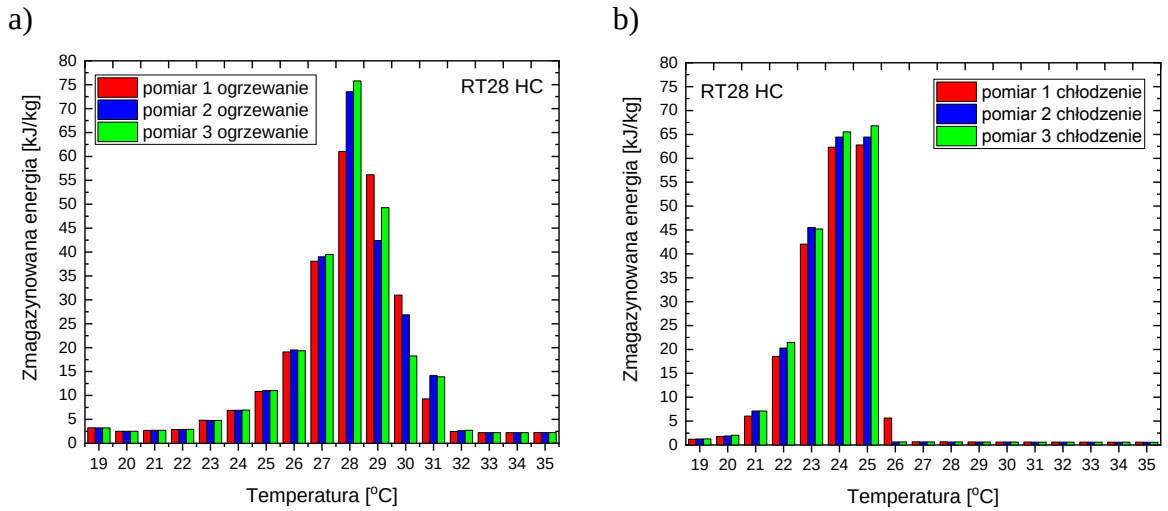
$$\Delta h(T_n) = \int_{T_n}^{T_{n+1}} c_p(T)dT, \tag{5.8}$$

gdzie T_n i T_{n+1} to granice podziału temperatur spełniające warunek $T_{n+1} - T_n = 1$ K.

Otrzymane w ten sposób rozkłady energii zmagazynowanej przez RT22 HC w zakresie 12°C – 29°C przedstawiono na rys. 5.5, a przez RT28 HC w przedziale 19°C – 35°C na rys. 5.6.



Rys. 5.5. Energia zmagazynowana przez RT22 HC w funkcji temperatury według pomiarów z użyciem metody DSC: a) ogrzewanie, b) chłodzenie.



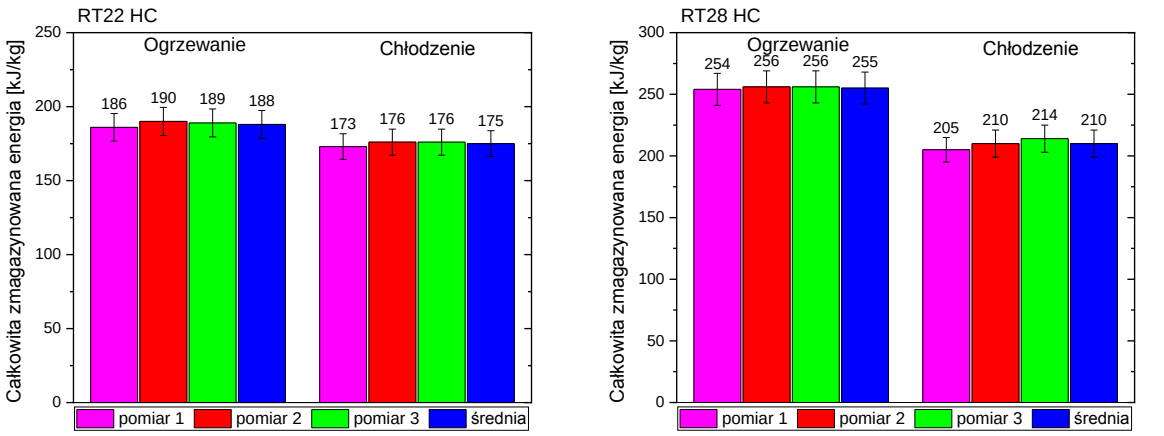
Rys. 5.6. Energia zmagazynowana przez RT28 HC w funkcji temperatury według pomiarów z użyciem metody DSC: a) ogrzewanie, b) chłodzenie.

Rozkłady energii zmagazynowanej pokazują, że przemiana fazowa dla RT22 HC podczas ogrzewania zachodzi w przedziale ok. 19°C – 23°C, a w czasie chłodzenia w ok. 18 – 21°C.

Ponadto po zsumowania poszczególnych wartości energii zmagazynowanej można powiedzieć, że RT22 HC w zakresie temperatur 14°C – 29°C pozwala na zmagazynowanie średnio 188±9.4 kJ/kg w procesie ogrzewania oraz 175±8.8 kJ/kg w procesie chłodzenia (patrz rys. 5.7a). Natomiast w przypadku RT28 HC przemiana fazowa podczas ogrzewania ma miejsce w zakresie 26°C – 31°C, a przy chłodzeniu w 22°C – 25°C. W temperaturach 21°C – 36°C materiał RT28 HC pozwala na zmagazynowanie 255±12.8 kJ/kg w procesie ogrzewania i 210±10.5 kJ/kg w procesie chłodzenia (rys. 5.7b).

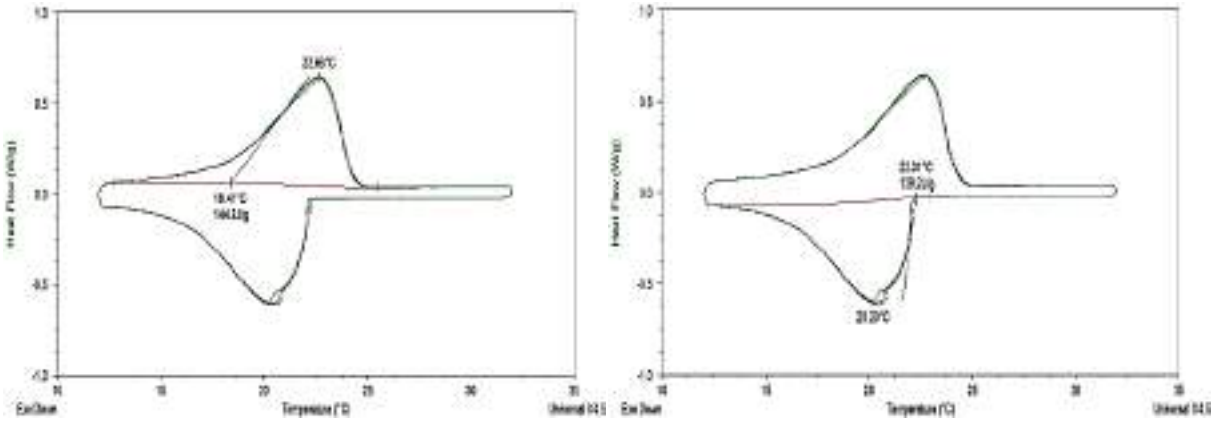
Badania w DSC ujawniły istnienie histerezy, tzn. zakresy temperatur topnienia i zestalania nie pokrywają się. Ponadto całkowita energia zmagazynowana w RT28 HC podczas chłodzenia jest znacząco mniejsza od analogicznej energii dla ogrzewania. Głównym powodem tej dysproporcji jest przechłodzenie, które zakłóca działanie automatyki DSC i istotnie obniża dokładność pomiaru.

a) b)



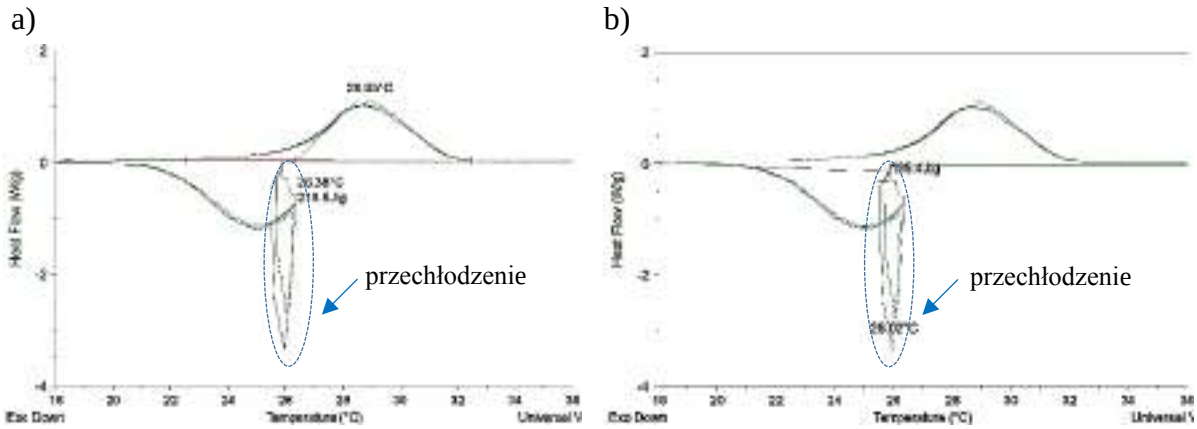
Rys. 5.7. Całkowita zmagazynowana energia według pomiarów z użyciem metody DSC: a) RT22 HC w zakresie temperatur 14°C – 29°C, b) RT28 HC w zakresie temperatur 21°C – 36°C.

a) b)



Rys. 5.8. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT22 HC za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

Za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis” wyznaczono ciepło utajone dla RT22 HC (rys. 5.8). wynoszące dla ogrzewania ok. 145 kJ/kg i dla chłodzenia ok. 139 kJ/kg, oraz dla RT28 HC (rys. 5.9), wynoszące ok. 220 kJ/kg podczas ogrzewania i ok. 195 kJ/kg w trakcie chłodzenia. Ponadto określono, że najwyższa wartość strumienia ciepła (pik) pojawia się dla temperatury topnienia wynoszącej ok. 22.7°C dla RT22HC (rys. 5.8a) i ok. 29°C dla RT28 HC (rys. 5.9a). Podobnie, podczas zestalania pik strumienia ciepła pojawia się przy 20.2 °C dla RT22HC (rys. 5.8b) i ok. 25°C dla RT28 HC (rys. 5.9b).



Rys. 5.9. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT28 HC za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis” w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

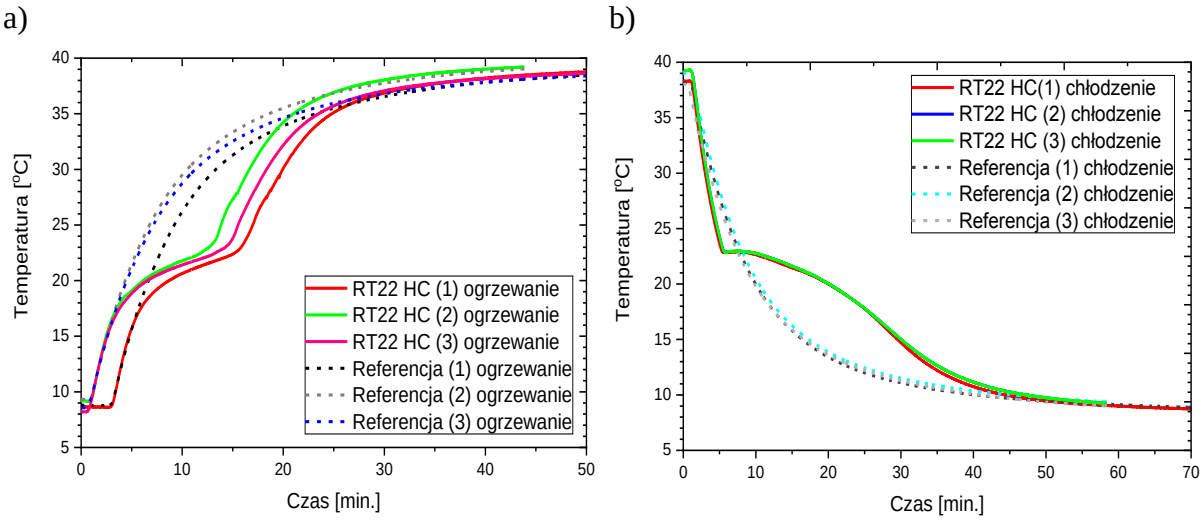
Na rys. 5.9 można również zauważyć, że przechłodzenie w RT28 HC podczas chłodzenia tego materiału występuje przy ok. 26°C.

5.1.2 Wyniki badań metodą T-history

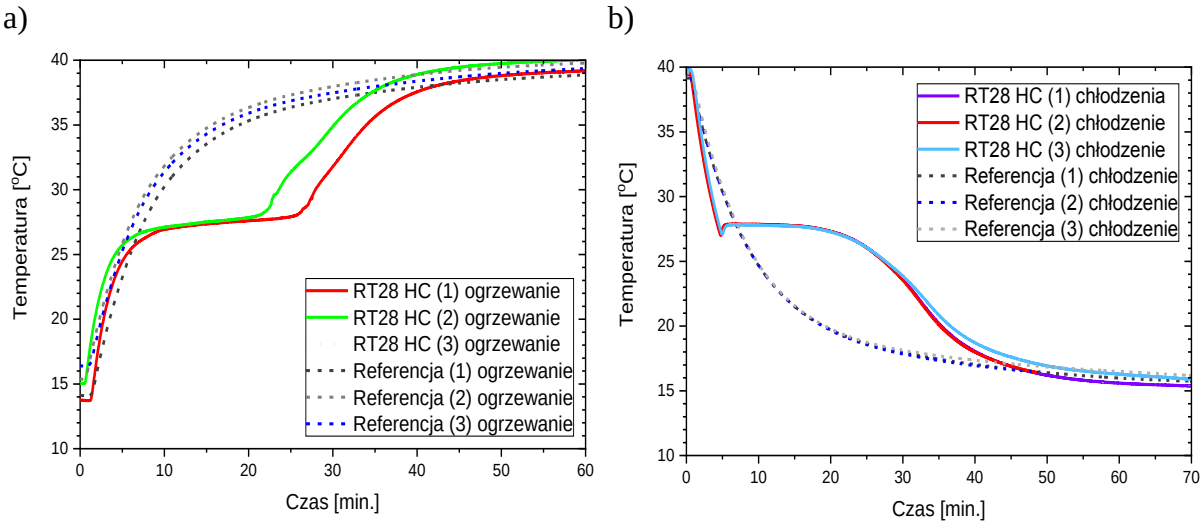
W celu walidacji pojemności cieplnej oraz temperaturowego zakresu przemiany fazowej badanych PCMów, otrzymanych przy użyciu metody DSC, przeprowadzono również eksperymentalne badania tych materiałów z użyciem metody T–history (THM), na stanowisku badawczym opisanym w punkcie 4.3. Próbki z RT22 HC i RT28 HC zostały przebadane w kilku seriach pomiarowych podczas procesu ich nagrzewania i chłodzenia (pomiar powtarzany 3 razy dla każdej próbki). Jako materiał referencyjny w tych badaniach użyto wody. Dokładne masy badanych próbek oraz przyjęte w obliczeniach wartości ciepła właściwego przedstawiono w tabeli 5.1. Otrzymane w pomiarach przebiegi temperatur badanych PCM i wody podczas ogrzewania zaprezentowano na rys. 5.10a i 5.11a, natomiast podczas chłodzenia na rys. 5.10b i 5.11b.

Tabela 5.1.Masy próbek oraz wartości ciepła właściwego użyte przy wyznaczaniu własności PCM według THM.

Materiał	**m_p [g]**	**m_r [g]**	**m_t [g]**	**$c_{p,r}$ [J/kgK]**	**$c_{p,t}$ [J/kgK]**
RT22 HC	1.82	2.56	4.82	880	4190
RT28 HC	2.02	2.13	4.84	880	4190



Rys. 5.10. Przebiegi temperatur RT22 HC i wody (referencji) otrzymane podczas pomiarów metodą T-history dla ogrzewania (a) i chłodzenia (b) w komorach termicznych własnego projektu.



Rys. 5.11. Przebiegi temperatur RT28 HC i wody (referencji) otrzymane podczas pomiarów metodą T-history dla ogrzewania (a) i chłodzenia (b) w komorach termicznych własnego projektu.

Według metody T-history zaproponowanej w pracy [110], ciepło utajone oraz ciepło właściwe w ciele stałym i cieczy określa się w oparciu o następujące zależności:

$$c_{ps} = \left(\frac{m_w c_{pw} + m_t c_{pt}}{m_p}\right)\frac{I_3}{I_2'} - \frac{m_t}{m_p} c_{pt}\,, \tag{5.9}$$

$$c_{pl} = \left(\frac{m_w c_{pw} + m_t c_{pt}}{m_p}\right)\frac{I_1}{I_1'} - \frac{m_t}{m_p} c_{pt}\,, \tag{5.10}$$

$$L_t = \left(\frac{m_w c_{pw} + m_t c_{pt}}{m_p}\right)\frac{I_2}{I_1'}\left(T_0 - T_s\right). \tag{5.11}$$

gdzie: I – pole pod krzywą (profilem) temperatury PCM, I' – obszar pod krzywą (profilem) temperatury referencji, indeksy: 1– obszar ciała stałego, 2 – obszar przemiany fazowej, 3 – obszar cieczy.

W przypadku, gdy materiał zmiennofazowy nie ma stałej temperatury podczas przejścia fazowego, a proces przemiany fazowej odbywa się w pewnym zakresie temperatur, do określenia ciepła utajonego stosuje się wzór (5.12) zaproponowany przez Marín i in. [111].

$$L_t = \left(\frac{m_w c_{pw} + m_t c_{pt}}{m_p}\right) \frac{I_2}{I_1'} (T_0 - T_s) - \frac{m_t\, c_{pt}\, (T_{m1} - T_{m2})}{m_p}, \tag{5.12}$$

gdzie T_{m1}, T_{m2} to odpowiednio temperatura początkowa i końcowa przejścia fazowego.

Ponadto Marín i in. [111] zaproponowali rozwinięcie równania (5.12), które pozwala na określenie przyrostów entalpii na podstawie przeprowadzonych pomiarów zmian temperatur w czasie. Zależność (5.13) pozwala, zatem określić przyrosty entalpii (tzw. entalpie częściowe) PCM w wąskich przedziałach temperatur,

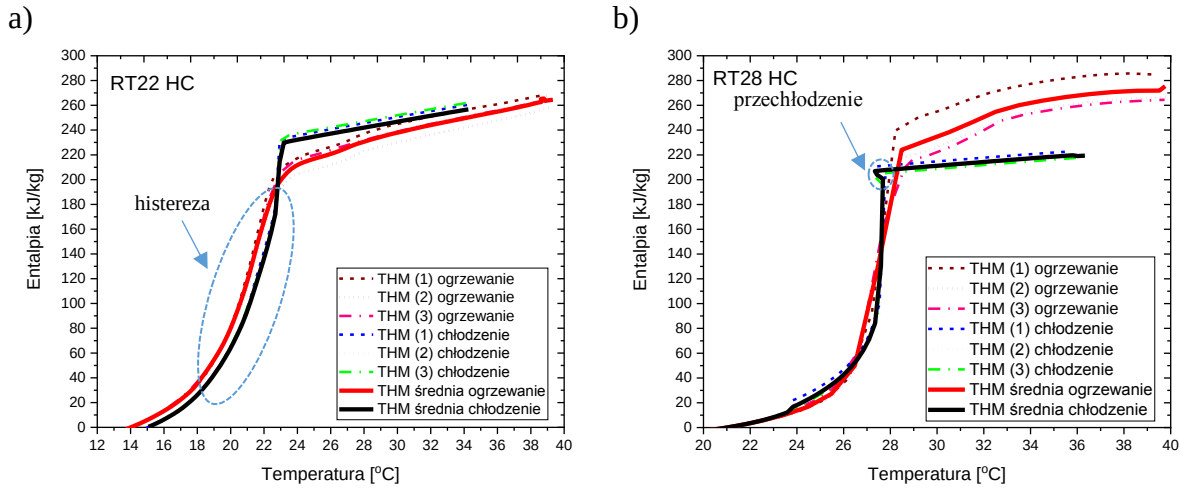
$$\Delta h_p(T_i) = \left(\frac{m_w c_{pw}(T_i) + m_t c_{pt}(T_i)}{m_p}\right) \frac{I_i}{I_i'} \Delta T_i - \frac{m_t}{m_p} c_{pt}(T_i) \Delta T_i\ , \tag{5.13}$$

gdzie Δh_p – przyrost entalpii, ΔT_i – przedział temperaturowy.

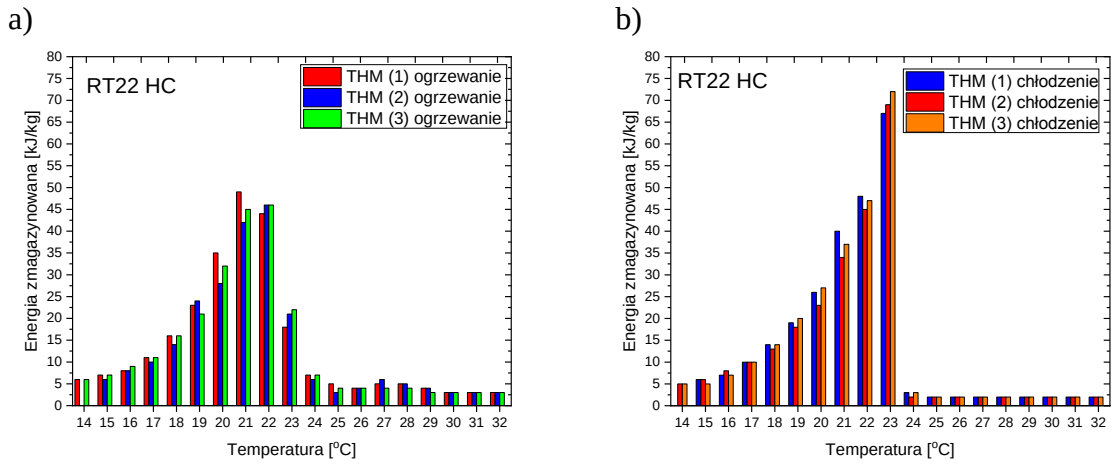
Stosując wzór (5.13) dla niewielkich przyrostów ΔT można też wyznaczyć krzywą entalpii w zależności od temperatury $h(T)$, przyjmując pewne wartości temperatury i entalpii referencyjnej jako stałe całkowania.

W oparciu o uzyskane przebiegi temperatur badanych PCM i wody, zgodnie z metodą T-history, dokonano obliczenia pól powierzchni pod profilami temperatur. Obliczono częściowe pola powierzchni, w których każdy przedział stanowił przyrost temperatury o 0.25 K.

Otrzymane w obliczeniach rozkłady entalpii w zależności od temperatury dla materiału RT22 HC przedstawiono na rys. 5.12a, a dla RT28 HC na rys. 5.12b. Wykresy zmian entalpii ujawniają występowanie histerezy między topnieniem a zestalaniem, tzn. różnej temperatury topnienia i zestalania badanych materiałów zmiennofazowych (patrz rys. 5.12) i przesunięcia na skali temperatury rozkładów entalpii dla procesów ogrzewania i chłodzenia. Histereza dla RT22 HC wynosi ok. 1 K, a dla RT28 HC 0.5 K. Można zauważyć, że dla RT28 HC histereza jest mniejsza od stwierdzonej w DSC. Ponadto na rys. 5.12b zaznaczono przechłodzenie w RT28 HC pojawiające się w procesie chłodzenia w temperaturze ok. 27°C. Wynikające z tych rozkładów entalpie częściowe zostały przedstawione na rys. 5.13 – 5.14 w postaci energii zmagazynowanej w przedziałach temperatur równych 1K.



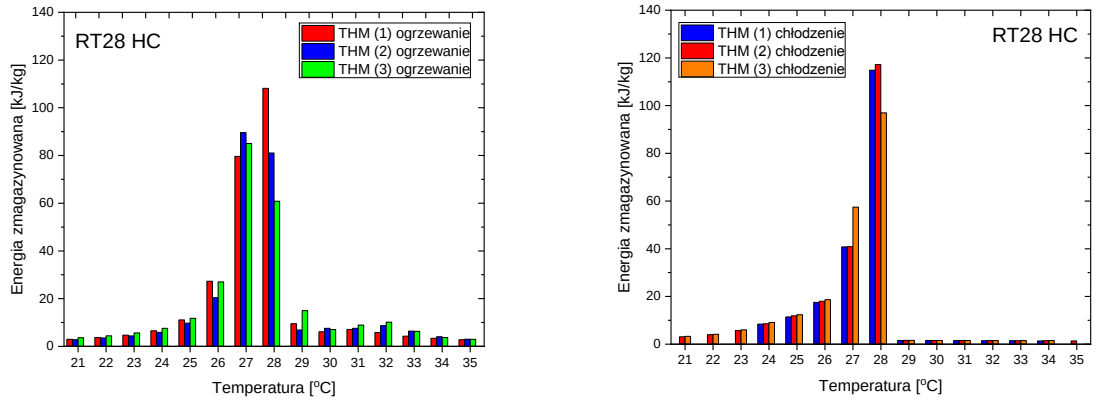
Rys. 5.12. Rozkłady entalpii w zależności od temperatury wyznaczone na podstawie pomiarów z zastosowaniem THM: a) RT22 HC, b) RT28 HC.



Rys. 5.13. Rozkłady energii zmagazynowanej podczas przemiany fazowej RT22 HC otrzymane według THM: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

Rozkłady zmagazynowanej energii (rys. 5.13 – 5.14) pokazują, że szczytowe wartości zmagazynowanej energii rozkładają się w wąskim (kilkustopniowym) zakresie temperatur dla obu materiałów (dla RT22HC – to 3 – 4 K, dla RT28HC 2 K). Większość energii w RT22 HC jest magazynowana podczas ogrzewania w temperaturach 21°C – 22°C i wynosi ok. 45 kJ/kg na 1 K (patrz rys. 5.13a). Podczas chłodzenia maksimum przypada w 23°C i wynosi 70 kJ/kg na 1 K (patrz 5.13b). Z kolei RT28 HC pozwala na zmagazynowanie największej ilości energii w zakresie temperatur 27°C – 28°C podczas ogrzewania, gdzie średnia wartość wynosi ok. 80 kJ/kg na 1 K, oraz w trakcie chłodzenia w temperaturze ok. 28°C, gdzie średnia wartość wynosi ok. 100 kJ/kg na 1 K (patrz rys. 5.14).

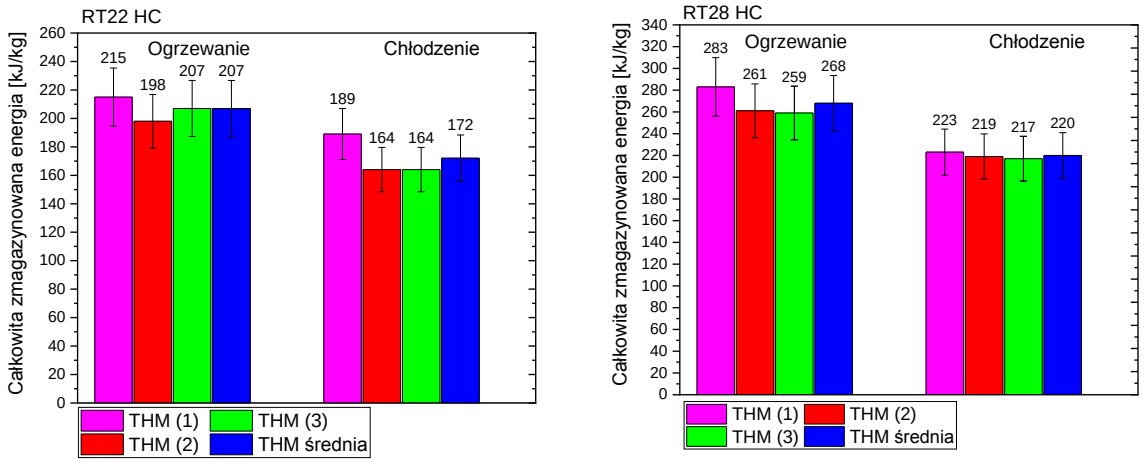
a) b)



Rys. 5.14. Rozkład energii zmagazynowanej podczas przemiany fazowej RT28 HC otrzymany z zastosowaniem THM: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

Sumując entalpie częściowe określono całkowitą zmagazynowaną energię badanych PCM w zakresie temperatur 14°C – 29°C dla RT22 HC oraz 21°C – 36 °C dla RT28 HC. Wskazane przedziały temperatur (wynoszące 15 K) wybrano w celu porównania otrzymanych wyników eksperymentalnych z wynikami podawanymi przez producenta, uzyskanymi przy użyciu kalorymetru trójwarstwowego (3LC). Obliczone wartości całkowitej zmagazynowanej energii badanych materiałów przedstawiono na rys. 5.15, wraz z wskazaniem niepewności pomiarowych. Niepewność pomiarowa została określona zgodnie z metodologią przedstawioną w pracy [110].

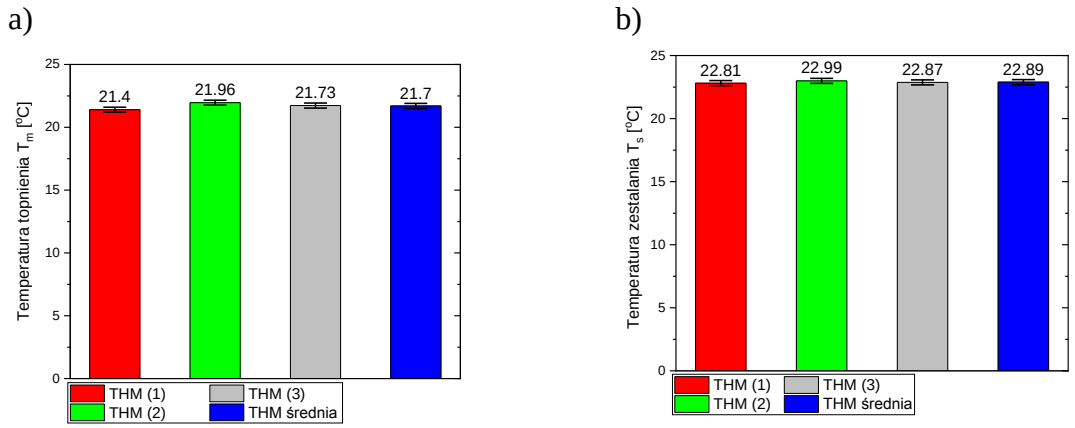
a) b)



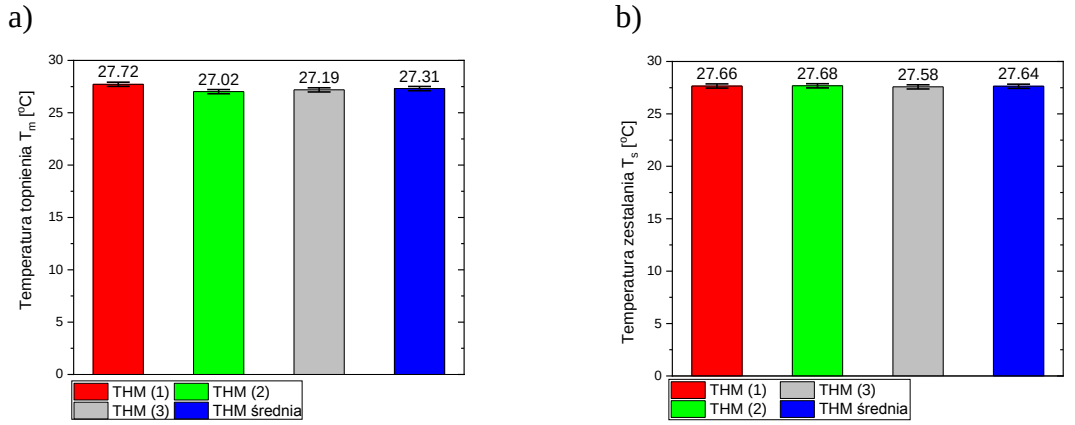
Rys. 5.15. Całkowita zmagazynowana energia badanych materiałów: a) RT22 HC w zakresie temperatur 7°C – 22°C, b) RT28 HC w zakresie temperatur 21°C – 36°C, określona przy użyciu metody T-history.

Po uśrednieniu, całkowita zmagazynowana energia otrzymana w badaniach eksperymentalnych z zastosowaniem metody T-history wynosi dla RT22 HC (w zakresie temperatur 14°C – 29°C) 207 ±19.7 kJ/kg w procesie ogrzewania i 172 ±16.3 kJ/kg w procesie chłodzenia, a dla RT28 HC (w zakresie temperatur 21°C – 36°C) 268 ±25.5 kJ/kg w procesie ogrzewania i 220 ±20.9 kJ/kg w procesie chłodzenia. Po uwzględnieniu niepewności pomiarowych można uznać, że energia zmagazynowana podczas chłodzenia i ogrzewania jest taka sama.

Bazując na zmianie entalpii w zależności od temperatury wyznaczono także temperaturę, przy której następuje największy przyrost entalpii, przyjmując ją jako nominalną temperaturę topnienia lub jako nominalną temperaturę zestalania. Otrzymane w wyniku tej analizy temperatury topnienia i zestalania (wraz z wskazaniem niepewności pomiaru, wynoszącej ±0.2 °C) przedstawiono na rys. 5.16 dla RT22 HC, a dla RT28 HC na rys. 5.17.



Rys. 5.16. Nominalna temperatura topnienia i zestalania RT22 HC otrzymana według badań z zastosowaniem THM.



Rys. 5.17. Nominalna temperatura topnienia i zestalania RT28 HC otrzymana według badań z zastosowaniem THM.

Na rysunku 5.12a widać, że największy przyrost entalpii RT22 HC w procesie ogrzewania następuje dla ok. 22°C, a w procesie chłodzenia w ok. 23 °C, co pokrywa się z wynikami przedstawionymi na rys. 5.13 i 5.16. Ponadto, w oparciu o wykres rozkładu zmagazynowanej energii (rys. 5.13) można określić, że przemiana fazowa RT22 HC w procesie ogrzewania następuje w temperaturach 18°C – 23°C, a w procesie chłodzenia w temperaturach 19°C – 23°C. Z kolei największy przyrost entalpii RT28 HC (rys. 5.12b) w obu procesach występuje pomiędzy temperaturą 26°C a 28°C, co również widać na wykresie rozkładu energii zmagazynowanej (rys. 5.14). Można też stwierdzić, że przemiana fazowa w RT28 HC zachodzi w przedziale 26°C – 28°C. Z wyników uśrednionych badań przy użyciu THM wynika, że pik topnienia (szczytowa wartość zmiany entalpii) pojawia się w temperaturze 21.7±0.2°C dla RT22 HC (patrz rys. 5.16a) i w 27.3±0.2°C dla RT28 HC (patrz rys. 5.17a). Natomiast pik

zestalania ma miejsce w temperaturze 22.9±0.2°C dla RT22 HC (patrz rys. 5.16b) oraz w 27.6±0.2°C dla RT28 HC (patrz rys. 5.17b).

Prezentowane wyniki badań eksperymentalnych materiałów RT22 HC i RT28 HC z użyciem metody T-history oraz charakterystyki ich własności zostały opublikowane w 2022 r. w czasopiśmie *Renewable Energy* – publikacja [99].

5.2. Badania przewodności cieplnej bazowych PCMów

5.2.1 Wyniki badań metodą rurowego aparatu Poensgena

Przewodność cieplną bazowych PCMów określono w oparciu o wyniki pomiarów uzyskanych na stanowisku badawczym zaprezentowanym w punkcie 4.4.1, stosując metodę rurowego aparatu Poensgena (szerzej opisaną w punkcie 4.1.2).

Przed wykonaniem pomiarów przewodności cieplnej dla materiałów RT22 HC i RT28 HC, w celu walidacji wyników przewodności cieplnej otrzymywanych z zastosowaniem rurowego aparatu Poensgena własnej konstrukcji, przeprowadzono serię pomiarów dla innych organicznych PCM – o nazwach handlowych savE® OM55 i OM65 (*PLUSS Advanced Technologies Pvt. Ltd*), których przewodność w ciele stałym i cieczy została wyznaczona przez producenta lub innych badaczy przy użyciu różnych metod. Wyniki własnych pomiarów eksperymentalnych opublikowano w pracy [98] i porównano z wartościami otrzymanymi przy użyciu metody gorącego drutu (urządzenie KD2 Pro) lub przy użyciu metody gorącego dysku (analizator TPS-500), uzyskując dobrą zgodność.

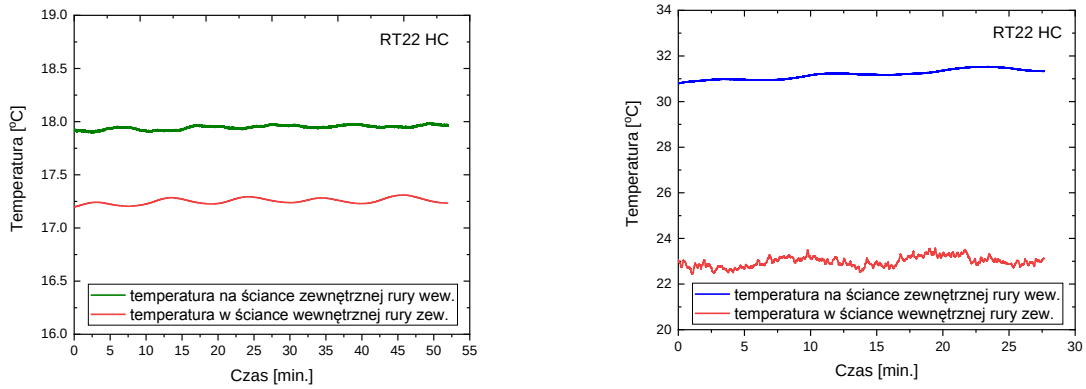
Następnie przeprowadzono badania eksperymentalne dla materiałów RT22 HC i RT28 HC. Rurowy aparat Poensgena wypełniono 46 ml badanego materiału (RT22 HC lub RT28 HC), będącego w stanie ciekłym. Grzałka elektryczna, była podłączona do zasilacza laboratoryjnego, a ustawioną moc elektryczną na zasilaczu przedstawia tabela 5.2.

Tabela 5. 2. Ustawienia mocy zasilacza laboratoryjnego podczas pomiarów przewodności cieplnej badanych PCM przy użyciu rurowego aparatu Poensgena.

	RT22 HC	**RT28 HC**
	P [W]	**P [W]**
Pomiar w ciele stałym	0.27	2
Pomiar w cieczy	2.63	2.56

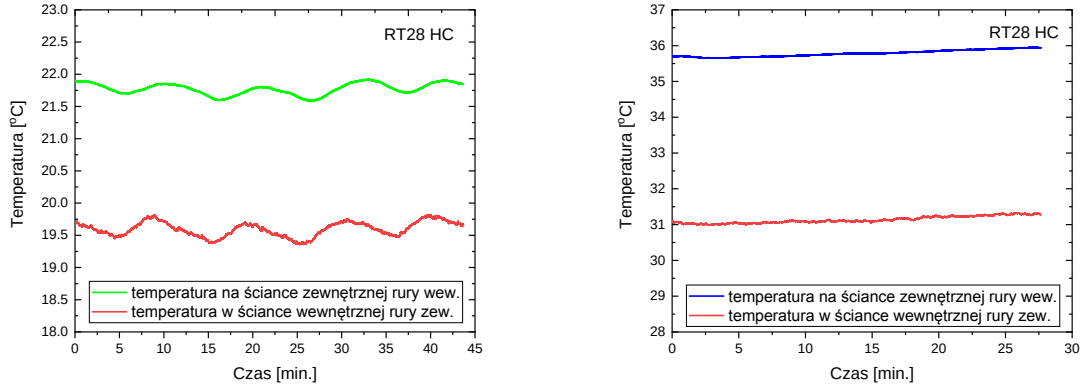
Pomiary przewodności cieplnej wykonano najpierw dla materiałów będących w stanie ciekłym. Po ich zakończeniu, badany materiał pozostawiono wewnątrz urządzenia do zestalenia w temperaturze otoczenia wynoszącej ok. 16 – 17°C. Po pełnym zestaleniu badanego materiału, przeprowadzono pomiary materiału w stanie stałym. Zapis temperatur (po osiągnięciu stanu równowagi) podczas pomiarów dla ciała stałego i cieczy przedstawiono na rys. 5.18 dla RT22 HC oraz rys. 5.19 dla RT28 HC.

a) b)



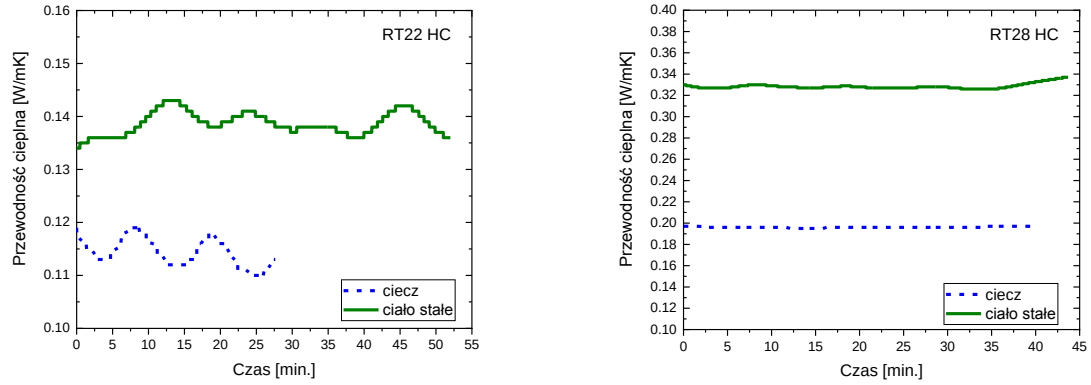
Rys. 5.18.Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT22 HC: a) dla ciała stałego, b) w cieczy.

a) b)



Rys. 5.19. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT28 HC: a) dla ciała stałego, b) w cieczy.

a) b)



Rys. 5.20. Przewodność cieplna badanych bazowych PCM otrzymana z pomiaru temperatur w rurowym aparacie Poensgena: a) RT22 HC, b) RT28 HC.

Na podstawie przebiegów temperatur określono różnicę pomiędzy temperaturą na ściance zewnętrznej rury wewnętrznej aparatu a temperaturą w ściance zewnętrznej rury zewnętrznej urządzenia. Na tej podstawie obliczono przewodność cieplną zgodnie z zależnością (4.8).

Otrzymane wartości przewodności cieplnej przedstawiono na rys. 5.20a dla RT22 HC i rys. 5.20b dla RT28 HC.

Opierając się na analizie wyników pomiarów określono, że przewodność cieplna RT22 HC w ciele stałym wynosi ok. 0.14 W/m·K i w cieczy ok. 0.12 W/m·K, a RT28 HC odpowiednio 0.33 W/m·K i 0.20 W/m·K. Przy czym błąd pomiaru w cieczy wynosi ±0.01-0.02 W/m·K dla obu materiałów, a w ciele stałym ±0.01 W/m·K dla RT22 HC oraz ±0.05 W/m·K dla RT28 HC.

Wyniki badań eksperymentalnych przewodności cieplnej materiałów RT22 HC i RT28 HC z użyciem rurowego aparatu Poensgena zostały opublikowane w 2022 r. czasopiśmie *Renewable Energy* – publikacja [99], zaś stanowisko do badań przewodności cieplnej PCM z użyciem własnej konstrukcji rurowego aparatu Poensgena zaprezentowano w artykułach [98] i [99].

5.2.2 Wyniki badań metodą gorącego drutu

Pomiary przewodności cieplnej materiałów RT22HC i RT28 HC wykonano również przy użyciu metody gorącego drutu jako metody sprawdzającej, stosując analizator własności termicznych TEMPOS (szczegółowo opisany w pkt. 4.4.2). Przed wykonaniem pomiarów dla bazowych PCM, przeprowadzono weryfikację urządzenia i jego czujników. W celu weryfikacji czujnika KS-3 wykonano pomiary dla wzorca - gliceryny, a dla czujnika SH-3 przeprowadzono pomiary bloku Delrin (DBS5119). Gliceryna oraz blok Delrin (patrz rys. 5.21) zostały dostarczone przez producenta wraz z miernikiem TEMPOS. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej (ok. 23°C). Następnie dokonano porównania wartości otrzymanych w wyniku pomiarów z wartościami przedstawionymi przez producenta na Świadectwie Zapewnienia Jakości (załącznik 4). Na podstawie porównania wyników pomiarów z wartościami producenta (patrz tabela 5.3) stwierdzono, że uzyskano zgodne wartości.

Rys. 5.21. Gliceryna i blok Delrin dostarczone przez producenta w celu weryfikacji miernika TEMPOS i czujników.

Następnie przeprowadzono pomiary materiałów zmiennofazowych. Badania przewodności cieplnej z użyciem miernika TEMPOS dla materiału RT22 HC przeprowadzono w ciele stałym w temperaturze ok. 13°C, a w cieczy w ok. 28°C. W celu uzyskania niskiej temperatury próbki w ciele stałym wykorzystano komorę termiczną ze stanowiska badawczego do pomiaru PCM przy użyciu metody T-history (opisaną w pkt. 4.3), w której umieszczono próbkę z badanym materiałem wraz z czujnikiem pomiarowym SH-3. Z kolei pomiar RT22 HC w cieczy odbył

się w temperaturze pokojowej. Wyniki pomiarów przewodności cieplnej RT22 HC z użyciem miernika TEMPOS przedstawiono w tabeli 5.4.

Tabela 5.3. Porównanie wyników pomiarów gliceryny i bloku Delrin z danymi ze Świadectwa Zapewnienia Jakości.

Czujnik: KS-3 Badany materiał: Gliceryna					
	Pomiar 1	**Pomiar 2**	**Pomiar 3**	**Średnia**	**Dane producenta**
T [°C]	22.87	23.06	23.05	22.99±0.11	**21.20**
λ [W/m·K]	**0.2763**	**0.2724**	**0.2695**	**0.273**±0.003	**0.275**
Czujnik: SH-3 Badany materiał: blok Delrin					
	Pomiar 1	**Pomiar 2**	**Pomiar 3**	**Średnia**	**Dane producenta**
T [°C]	22.81	22.50	23.07	22.79±0.29	**21.50**
λ [W/m·K]	**0.3924**	**0.3907**	**0.3932**	**0.392**±0.001	**0.390**
C (MJ/m³·K)	1.933	1.906	1.933	1.924±0.02	**1.906**
a (mm²/s)	0.203	0.205	0.203	0.204±0.001	**0.205**

Tabela 5.4. Wyniki pomiarów przewodności cieplnej i innych własności cieplnych RT22 HC uzyskane przy użyciu analizatora TEMPOS (metoda gorącego drutu).

Czujnik: KS-3 (pomiar materiału w cieczy)						
	Pomiar 1	**Pomiar 2**	**Pomiar 3**	**Pomiar 4**	**Pomiar 5**	***Średnia***
T [°C]	27.97	27.96	28.05	28.15	28.23	*28.07±0.12*
λ [W/m·K]	**0.1158**	**0.1143**	**0.1134**	**0.1163**	**0.1157**	***0.115±0.001***
Czujnik: SH-3 (pomiar materiału w ciele stałym)						
	Pomiar 1	**Pomiar 2**	**Pomiar 3**	**Pomiar 4**	**Pomiar 5**	***Średnia***
T [°C]	13.21	13.28	13.34	13.37	13.40	*13.32±0.076*
λ [W/m·K]	**0.1826**	**0.1814**	**0.1778**	**0.1763**	**0.1773**	***0.179±0.003***
C (MJ/m³·K)	2.371	2.362	2.333	2.323	2.338	*2.346±0.02*
a (mm²/s)	0.077	0.077	0.076	0.076	0.076	*0.076±0.001*

Pomiary przewodności cieplnej przy użyciu analizatora TEMPOS dla materiału RT28 HC przeprowadzono dla ciała stałego w temperaturze ok. 20°C w klimatyzowanym pomieszczeniu laboratorium, natomiast w cieczy w temperaturze ok. 31°C – 33C°C. Do pomiaru RT28 HC w cieczy również użyto komorę termiczną (ze stanowiska do pomiaru PCM przy użyciu THM), zapewniającą odpowiednią temperaturę badanej próbki i jej otoczenia. Wyniki pomiarów przewodności cieplnej RT28 HC zaprezentowano w tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Wyniki pomiarów przewodności cieplnej i innych własności cieplnych RT28 HC uzyskane przy użyciu analizatora TEMPOS (metoda gorącego drutu).

Czujnik: KS-3 (pomiar materiału w cieczy)						
	Pomiar 1	**Pomiar 2**	**Pomiar 3**	**Pomiar 4**	**Pomiar 5**	***Średnia***
T [°C]	31.45	33.21	30.41	-	-	*31.69±1.42*
λ [W/m·K]	**0.1290**	**0.1306**	**0.1353**	**-**	**-**	***0.132**±0.003*
Czujnik: SH-3 (pomiar materiału w ciele stałym)						
	Pomiar 1	**Pomiar 2**	**Pomiar 3**	**Pomiar 4**	**Pomiar 5**	***Średnia***
T [°C]	19.78	19.96	20.01	19.98	20.01	*19.95±0.10*
λ [W/m·K]	**0.3087**	**0.3221**	**0.3118**	**0.2969**	**0.3169**	***0.311**±0.010*
C (MJ/m³·K)	2.780	2.832	2.643	2.495	2.631	*2.676±0.13*
a (mm²/s)	0.111	0.114	0.118	0.119	0.120	*0.116±0.004*

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów eksperymentalnych z zastosowaniem metody gorącego drutu (użyciu urządzenia TEMPOS wraz z czujnikami) można stwierdzić, że przewodność cieplna bazowych RT22 HC i RT28 HC wynosi odpowiednio dla ciała stałego 0.18 W/m·K i 0.31 W/m·K, a dla cieczy 0.12 W/m·K i 0.13 W/m·K.

5.3. Podsumowanie badań własności termofizycznych bazowych PCMów

Własności termofizyczne bazowych PCM uzyskane w efekcie badań eksperymentalnych przy użyciu metody DSC i T-history (THM) porównano z danymi producenta, określonymi przy użyciu trójwarstwowego kalorymetru (3LC) i zestawiono w tabelach 5.6 – 5.7. Porównanie otrzymanych wartości wskazuje na uzyskanie dobrej zgodności między trzema różnymi metodami pomiarowymi. W oparciu o wyniki pomiaru zmagazynowanej energii (rys. 5.22a), po uwzględnieniu niepewności pomiarowych, (rys. 5.22a) można stwierdzić, że materiał RT22 HC w zakresie temperatur 14 – 29°C może zmagazynować średnio ok. 185 kJ/kg. Natomiast jak wskazują dane na wykresie (rys. 5.22b) średnia zmagazynowana energia w RT28 HC w zakresie temperatur 21 – 36°C wynosi ok. 244 kJ/kg. Przy czym w przypadku materiału RT28 HC w badaniach eksperymentalnych przy użyciu DSC i THM uzyskano niższą pojemność cieplną w procesie chłodzenia niż deklarowana przez producenta, na co mogło wpłynąć zaobserwowane zjawisko przechłodzenia. W karcie katalogowej RT28 HC nie ma informacji o występowaniu przechłodzenia. Występowanie przechłodzenia powoduje, że uwalnianie ciepła utajonego jest opóźnione i pojawia się gwałtownie w niższej temperaturze niż równowagowa temperatura topnienia. Dopiero po osiągnięciu temperatury przechłodzenia pojawiają się pierwsze zarodki fazy stałej, po czym następuje szybki wzrost temperatury w całej objętości do temperatury topnienia i uwolnienie ciepła utajonego. Występowanie przechłodzenia powoduje pozorne zmniejszenie zmagazynowanej energii podczas chłodzenia, co wynika z bezwładności termicznej instrumentów pomiarowych. Dlatego w przypadku materiału RT28 HC występuje znacząca różnica w ilości zmagazynowanej energii między procesem ogrzewania a chłodzenia. W wykonywanych pomiarach zdecydowano się na utrzymanie tego samego kroku szybkości nagrzewania/chłodzenia podczas badań materiału RT28 HC, aby zachować jednorodność pomiarów. Występowanie asymetrii energetycznej między procesem ogrzewania a chłodzenia materiałów zmiennofazowych w DSC jest także rezultatem przyjętych standardowych procedur pomiarowych, co zostało wyjaśnione w pracy [117].

Na podstawie badań można również stwierdzić, że przemiana fazowa RT22 HC odbywa się w zakresie temperatur 18 – 23°C, a RT28 HC w zakresie temperatur 25 – 31°C.

Tabela 5.6.Porównanie wartości całkowitej zmagazynowanej energii i temperatury przemiany fazowej materiału RT22 HC.

Metoda pomiaru	**DSC**	**THM**	**3LC**
Całkowita zmagazynowana energia* – ogrzewanie [kJ/kg]	188±9.4	207±19.7	190±14.3
Całkowita zmagazynowana energia *– chłodzenie [kJ/kg]	175±8.8	172±16.3	190±14.3
Zakres przemiany fazowej – ogrzewanie [°C]	19 – 23	18 – 23	20 – 23
Zakres przemiany fazowej – chłodzenie [°C]	18 – 21	19 – 23	20 – 23
Temperatura topnienia (pik) [°C]	22.7±0.1	21.7±0.2	22
Temperatura zestalania (pik) [°C]	20.2±0.1	22.89±0.2	22

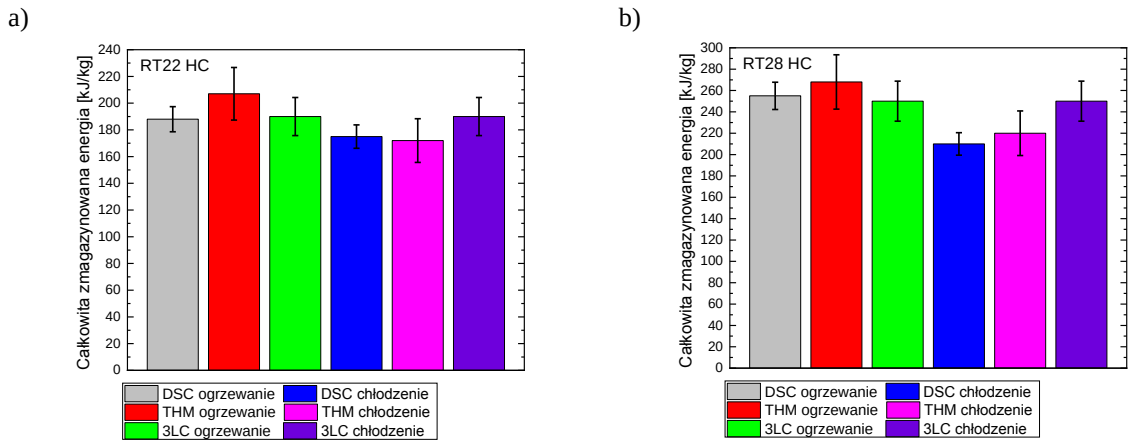
* określona dla zakresu temperatur 14°C – 29°C

Tabela 5.7. Porównanie wartości całkowitej zmagazynowanej energii i temperatury przemiany fazowej materiału RT28 HC.

Metoda pomiaru	**DSC**	**THM**	**3LC**
Całkowita zmagazynowana energia * – ogrzewanie [kJ/kg]	255±12.8	268±25.5	250±18.8
Całkowita zmagazynowana energia *– chłodzenie [kJ/kg]	210±10.5	220±20.9	250±18.8
Zakres przemiany fazowej – ogrzewanie [°C]	25 – 31	26 – 28	27 – 29
Zakres przemiany fazowej – chłodzenie [°C]	25 – 31	26 – 28	27 – 29
Temperatura topnienia (pik) [°C]	29±0.1	27.3±0.2	28
Temperatura zestalania (pik) [°C]	ok.25-26±0.1	27.6±0.2	27

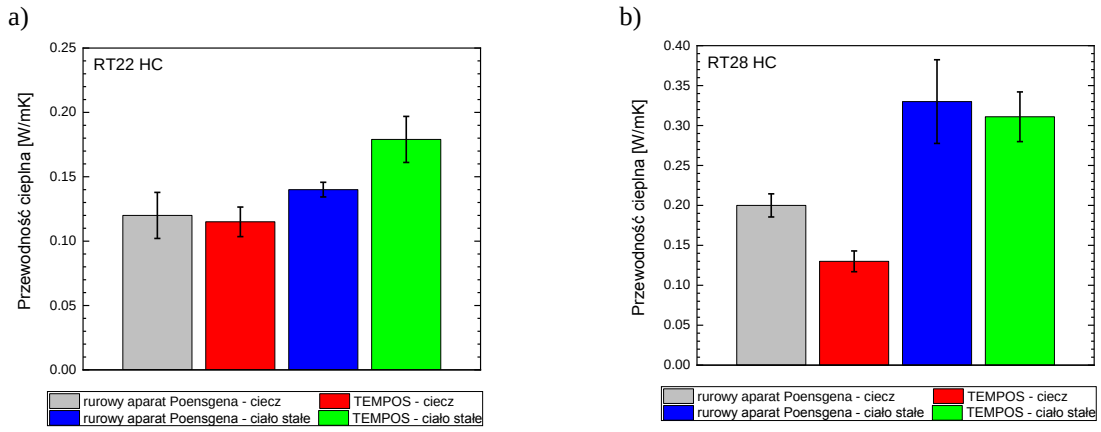
* określona dla zakresu temperatur 21°C – 36°C

Porównanie temperaturowego zakresu przemiany fazowej PCM według trzech metod wskazuje, że w DSC, przy szybkości nagrzewania/chłodzenia 1 K/min, przejście fazowe występuje w szerszym przedziale temperatur niż w THM lub 3LC. Jednak zmniejszenie tej szybkości skutkowałoby zwiększeniem niepewności pomiarowych wskutek spadku wielkości sygnału pomiarowego i większej podatności na zakłócenia. Dlatego, bazując na rezultatach pojemności cieplnej badanych PCMów można przyjąć, że zastosowana szybkość nagrzewania/chłodzenia (1 K/min) jest odpowiednia i może być użyta w dalszym etapie badań do określenia własności termofizycznych NEPCM, czyli materiałów zmiennofazowych ulepszonych przez dodanie do nich domieszek – nanocząstek.



Rys. 5.22. Porównanie wyników pomiaru całkowitej zmagazynowanej energii PCM (z uwzględnieniem niepewności pomiarowych) otrzymanych trzema metodami (DSC, THM, 3LC): a) RT22 HC, b) RT28 HC.

W oparciu o porównanie wyników badań eksperymentalnych z użyciem dwóch metod pomiarowych przewodności cieplnej – rurowego aparatu Poensgena i metody gorącego drutu (patrz rys. 5.23) można stwierdzić, że przewodność cieplna RT22 HC w stanie stałym wynosi 0.14 – 0.18 W/m·K, natomiast w cieczy ok. 0.12 W/m·K. Z kolei przewodność cieplna RT 28 HC w ciele stałym wynosi 0.31 – 0.33 W/m·K, a w cieczy 0.13 – 0.2 W/m·K. Ponadto porównanie wyników przewodności cieplnej wskazuje, że są one w dobrej zgodności, co świadczy o tym, że metoda rurowego aparatu Poensgena może być stosowana do określania przewodności cieplnej materiałów zmiennofazowych. Rurowy aparat Poensgena własnej konstrukcji może stanowić alternatywę w pomiarach przewodności cieplnej PCM, w przypadku braku dostępu do kosztownego urządzenia pomiarowego (np. analizatora TEMPOS).



Rys. 5.23. Porównanie wyników pomiarów przewodności cieplnej PCM (z uwzględnieniem niepewności pomiarowych) otrzymanych dwiema metodami pomiarowymi (metoda z rurowym aparatem Poensgena, metoda gorącego drutu – analizator TEMPOS): a) RT22 HC, b) RT28 HC.

6. Wyniki badań eksperymentalnych PCMów z domieszkami (NEPCMów)

W oparciu o przeprowadzony przegląd literatury i wyniki dotychczasowych badań eksperymentalnych dodawania do materiałów zmiennofazowych domieszek (patrz rozdział 2 i załącznik 1) zdecydowano, że do poprawy przewodności cieplnej niskotemperaturowych organicznych PCM (RT22 HC i RT28 HC) zostaną użyte nanocząstki grafenu i nanocząstki tlenku tytanu (IV). Nanocząstki grafenu zostały wybrane, gdyż wśród nanocząstek na bazie węgla wykazywały najwyższą poprawę współczynnika przewodności cieplnej. Natomiast nanocząstki tlenku tytanu (IV) – TiO_2 zostały wybrane spośród nanocząstek tlenków metali, gdyż były stosowane najczęściej oraz zapewniały znaczący wzrost przewodności cieplnej. Ponadto, wcześniej nie dokonano bezpośredniego porównania ze sobą charakterystyk wartości współczynnika przewodności cieplnej niskotemperaturowego PCM po dodaniu do niego nanocząstek grafenu i tlenku tytanu (IV). W tym rozdziale zaprezentowano wyniki prac badawczych mających na celu określenie wpływu tych dwóch domieszek na poprawę przewodnictwa cieplnego niskotemperaturowych organicznych PCMs oraz ich zdolności do akumulacji energii.

6.1. Przygotowanie nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych (NEPCMów) i rezultaty badań wstępnych

W celu zwiększenia przewodności cieplnej bazowych PCM, przygotowano nano-domieszkowane materiały zmiennofazowe (NEPCMy) stosując metodę dwustopniową. Przygotowanie NEPCMy rozpoczęto od stopienia bazowego materiału zmiennofazowego i utrzymania go w stanie ciekłym. Następnie dodano domieszki o określonej masie i oba składniki mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego SBS-MR-1600/1T Pro Steinberg, który posiada czujnik temperatury i platformę grzewczą (zapewniające mieszanie i podgrzanie do temperatury 220°C, patrz rys. 6.1a). Następnie kontynuowano mieszanie mieszaniny przy zastosowaniu mieszadła (homogenizatora) ultradźwiękowego Sonoplus HD 2070.2 Bandelin (rys. 6.1b).

a) b)

Rys. 6.1.Urządzenia użyte do przygotowania próbek nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych (NEPCMów): a) mieszadło magnetyczne,. b) homogenizator ultradźwiękowy.

Do badań wstępnych przygotowano próbki bazowego PCM (RT22 HC) z nanopłytkami grafenu o wielkości do 2 μm, grubości 1 – 4 nm oraz powierzchni 700 – 800 m^2/g (dane producenta

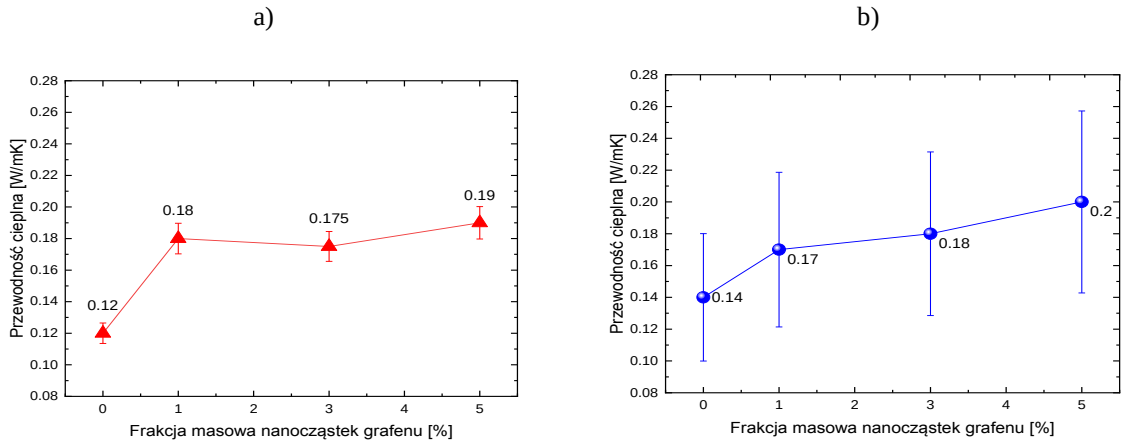
PlasmaChem GmbH). Zgodnie z dwustopniową procedurą mieszania, do stopionego RT22 HC dodano nanocząstki grafenu (o udziale masowym z zakresu 1% – 5%), które najpierw mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 2.5 h (z prędkością obrotową 450 obr./min.), a następnie przez 1 h przy użyciu mieszadła ultradźwiękowego. Bazowy PCM (RT22 HC) z domieszkami nanocząstek znajdował się w zlewce w trakcie mieszania magnetycznego, a potem tę mieszaninę przelano do specjalnego naczynia przeznaczonego dla homogenizatora ultradźwiękowego (rys. 6.1b). Podczas mieszania w homogenizatorze ultradźwiękowym naczynie zostało umieszczone na macie „antywibracyjnej" (zapewniającej stabilność naczynia podczas mieszania) i na platformie grzewczej mieszadła magnetycznego w celu utrzymania temperatury powyżej temperatury przemiany fazowej. W trakcie mieszania przy użyciu ultradźwięków, w mieszadle magnetycznym także była włączona funkcja podgrzewania

Przygotowane w ten sposób próbki materiału RT22 HC z nanocząstkami grafenu zostały użyte w badaniach wstępnych na stanowisku badawczym do pomiaru przewodności cieplnej przy pomocy rurowego aparatu Poensgena (opisanego w pkt. 4.4.1) oraz na stanowisku badawczym do określenia pojemności cieplnej oraz temperatury przemiany fazowej z wykorzystaniem metody T-history (opisanej w pkt. 4.3).

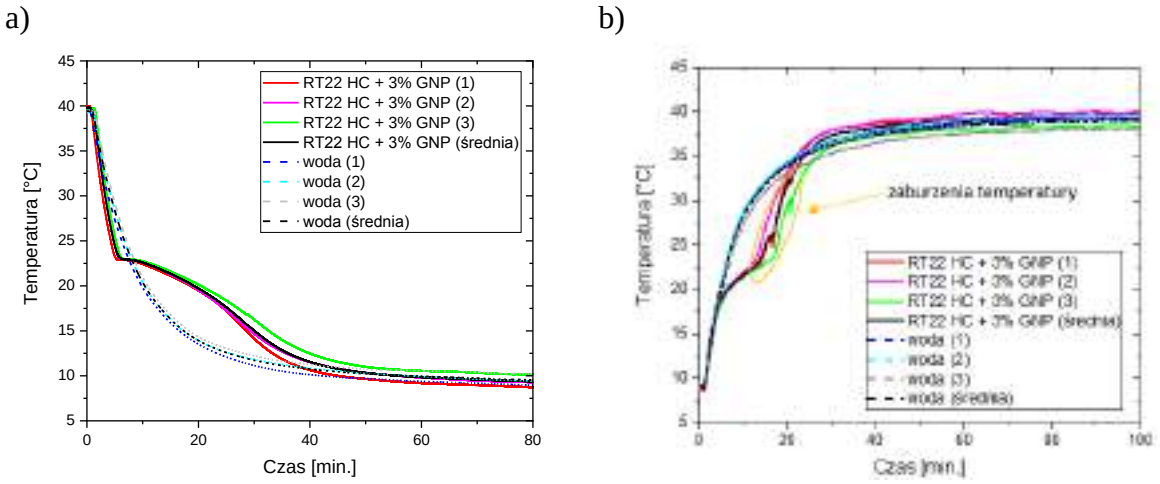
Mieszaninę RT22 HC z nanocząstkami grafenu o odpowiednim udziale masowym (z zakresu 1 – 5 %), tuż po przygotowaniu, wlewano do rurowego aparatu Poensgena w ilości ok. 46 ml, aby zbadać przewodność cieplną cieczy. Wyniki pomiarów przestawiono na rys. 6.2a. Następnie po zakończeniu badań przewodności cieplnej w cieczy, mieszaninę pozostawiano w rurowym aparacie Poensgena do zestalenia w temperaturze otoczenia (w pomieszczeniu o temperaturze 16°C – 17°C). Po pełnym zestaleniu przeprowadzono pomiary przewodności cieplnej w ciele stałym, a ich wyniki przedstawiono na rys 6.2b.

Wyniki wstępnych badań przewodności cieplnej RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu (rys. 6.2), wykazały poprawę przewodności cieplnej w cieczy o 0.03 – 0.06 W/m·K oraz w ciele stałym o 0.06 – 0.07 W/m·K. Ponadto osiągnięto zbliżone wartości współczynnika przewodności cieplnej dla takiej samej zawartości masowej nanocząstek grafenu w obu stanach skupienia. W literaturze inni badacze dodając nanocząstki grafenu do organicznych PCM osiągnęli wzrost przewodności cieplnej badanych materiałów w zakresie 0.1 – 0.81 W/m·K w ciele stałym, a w cieczy w zakresie 0.02 – 0.08. Porównując wyniki otrzymane z badań wstępnych z osiągnięciami innych badaczy zauważono niższą poprawę przewodności cieplnej, w szczególności w ciele stałym. W wyjaśnieniu tej rozbieżności pomogły badania z zastosowaniem metody T-history. Próbkę RT22 HC z nanocząstkami grafenu, tuż po przygotowaniu, czyli w stanie ciekłym, zaaplikowano do probówki i wraz z materiałem referencyjnym (wodą) umieszczono do zestalenia w komorze termicznej o temperaturze 9°C – 10 °C. Przebieg procesu schładzania podczas badań próbki RT22 HC domieszkowanego grafenem (o udziale wagowym 3%) przedstawiono na rys. 6.3a. Po zakończeniu procesu chłodzenia, badane próbki zgodnie z założeniami metody T-history, przeniesiono do drugiej

komory, w której temperatura wynosiła ok. 40 °C, w celu ich ogrzania. Przebieg procesu ogrzewania próbki RT22 HC domieszkowanego grafenem (o udziale wagowym 3%) przedstawiono na rys. 6.3b. Podczas ogrzewania badanych próbek, tuż po zakończeniu przemiany fazowej, zauważono występowanie zaburzeń temperatury próbki (patrz rys. 6.3b), które nie występowały w przypadku wcześniejszych badań bazowego RT22 HC (patrz rys. 5.10).

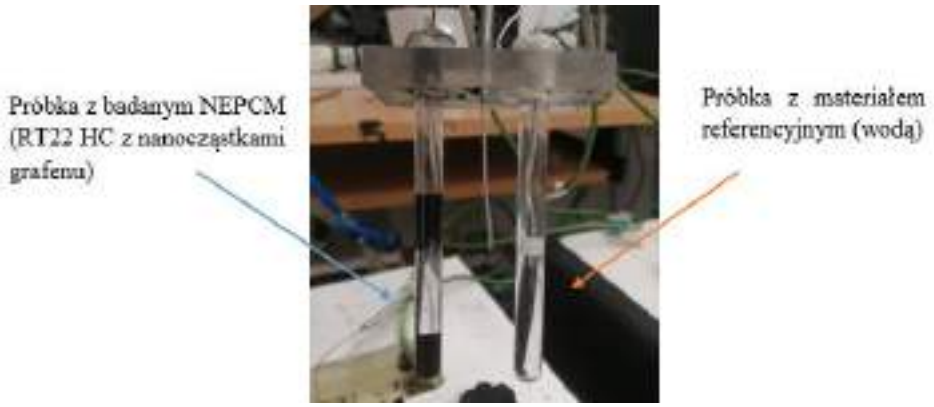


Rys. 6.2. Przewodność cieplna RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu: a) w cieczy, b) w ciele stałym (badania wstępne). Przewodność cieplna RT22 HC bez domieszek została zaznaczona na wykresach, jako punkt 0%.



Rys. 6.3. Przebiegi temperaturowe próbek RT22 HC domieszkowanego grafenem o udziale masowym 3% oraz materiału referencyjnego (wody) podczas badań z zastosowaniem metody T-history: a) proces chłodzenia. b) proces ogrzewania.

Jak się okazało, zaburzenia temperatury nano-domieszkowanego, ciekłego RT22 HC, były spowodowane sedymentacją nanocząstek z mieszaniny (patrz rys. 6.4). Nanocząstki i bazowy PCM (RT22 HC) miały różną gęstość, co spowodowało opadanie nanocząstek, kiedy badana mieszanina była w stanie ciekłym.



Rys. 6.4. Sedymentacja nanocząstek z NEPCM (RT22 HC z nanocząstkami grafenu) podczas badań z użyciem metody T-history.

Występowanie sedymentacji nanocząstek grafenu w nano-domieszkowanym RT22 HC uzasadnia również osiągnięcie niewielkiej poprawy przewodności cieplnej w ciele stałym (rys. 6.2.b). Prawdopodobnie w trakcie zestalania mieszaniny RT22 HC z nanocząstkami grafenu w rurowym aparacie Poensgena (w temperaturze otoczenia), postępowało osiadanie nanocząstek, które po dłuższym czasie doprowadziło do powstania sedymentu w dolnej części rurowego aparatu Poensgena. Część nanocząstek grafenu utrzymująca się w mieszaninie z RT22 HC pozostała po zestaleniu rozproszona w całej objętości materiału zmiennofazowego i spowodowała tylko niewielki przyrost przewodności cieplnej.

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych wysunięto następujące wnioski:

- istnieje konieczność podjęcia działań zapobiegających sedymentacji nanocząstek z NEPCM,
- należy zrezygnować z metody T-history do określenia pojemności cieplnej i temperaturowego zakresu przemiany fazowej NEPCM (z uwagi na zbyt długi czas pomiaru zwiększający ryzyko sedymentacji podczas badań, a więc zakłóceń badań mających wpływ na określenie własności NEPCM).

Sedymentacja nanocząstek z NEPCM, powodująca rozwarstwienie w NEPCM na dwie części o różnym stężeniu nanocząstek, jest niepożądana, gdyż prowadzi do niejednorodności własności termofizycznych NEPCM. Dlatego w oparciu o przeprowadzoną kwerendę literatury (przedstawioną w aktualnym stanie wiedzy niniejszej rozprawy doktorskiej) zidentyfikowano następujące metody poprawy stabilności NEPCM oraz roztworów koloidalnych [69, 112]:

- dodanie środków powierzchniowo czynnych – surfaktantów (metoda chemiczna),
- optymalizacja potencjału zeta[1] poprzez dostosowanie wartości pH (metoda chemiczna),
- stosowanie sonikacji, zwłaszcza ultradźwięków (metoda fizyczna).

[1] Potencjał zeta (potencjał elektrokinetyczny) – to potencjał występujący przy powierzchni ciała stałego lub innych cząstek rozproszonych stykających się z warstwą płynu (roztworem elektrolitu), określany na granicy poślizgu. Potencjał zeta służy do określania stabilności układów koloidalnych.

Dodanie do NEPCM surfaktantów powoduje zwiększenie napięcia powierzchniowego, a tym samym zwiększenia sił rządzących zawiesiną nanocząstek. Z kolei optymalizacja pH w roztworze koloidalnym wpływa na zmianę powierzchni poślizgu w pobliżu nanocząstek i zwiększenie potencjału zeta, a więc zwiększenia ładunku elektrostatycznego nanocząstek (sił odpychania w NEPCM). Im wyższa wartość potencjału zeta, tym większe odpychanie elektrostatyczne pomiędzy cząstkami, co sprawia, że NEPCM jest bardziej stabilną mieszaniną [69, 112]. W zapobieganiu sedymentacji nanocząstek stosuje się również sonikację (zwłaszcza ultradźwięki), pozwalającą na rozdrobienie większych cząstek (dyspergowanie) i utworzenie zawiesiny, w której nanocząstki są rozmieszczone równomiernie w cieczy. Chociaż ultradźwięki zmniejszają potencjał niestabilności chemicznej, to w pracy [69] podkreśla się, że w przypadku niektórych NEPCM istnieją pewne zoptymalizowane czasy trwania mieszania, po których nie należy poddawać NEPCM dalszej sonikacji, gdyż może mieć odwrotny skutek i powodować aglomerację nanocząstek.

Z przeprowadzonej kwerendy literatury wynika, że aby zapewnić odpowiednią dyspersję domieszek oraz lepszą stabilność NEPCM najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest połączenie dwóch metod: sonikacji (stosowania ultradźwięków) i dodania środków powierzchniowo czynnych przy przygotowaniu NEPCM. Z tego powodu w dalszych badaniach, których wyniki przedstawiono poniżej, postanowiono jednocześnie użyć sonikacji oraz surfaktantów. Przygotowywano metodą dwustopniową nowe próbki NEPCM z surfaktantem, gdzie do stopionego bazowego PCM (RT22 HC lub RT28 HC) najpierw dodano środek powierzchniowo czynny - dodecylobenzenosulfonian sodu (SDBS) w proporcji 4:1 w stosunku do planowanej ilości nanocząstek. Następnie mieszano go za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 450 obr./min. przez pół godziny, zgodnie z zaleceniami z publikacji [78, 82]. Później do mieszaniny bazowego PCM (RT22 HC lub RT28 HC) z SDBS dodano nanocząstki grafenu (GNP) lub tlenku tytanu (IV) (TiO_2), które mieszano przez 2.5 h mieszadłem magnetycznym. Dalej otrzymaną mieszaninę PCM z nanocząstkami i SDBS przelano do specjalnego naczynia i mieszano ultradźwiękami przez 1 h. Jako surfaktant wybrano dodecylobenzenosulfonian sodu, gdyż był on najczęściej stosowany przez innych badaczy, jako stabilizator nano-domieszkowanych PCM o podobnym zakresie temperatury przemiany fazowej. Natomiast jako domieszki zwiększające przewodność cieplną użyto nanocząstki grafenu w postaci nanopłytek (te same, co w badaniach wstępnych) lub nanocząstki tlenku tytanu (IV) w postaci nanopudru o średniej wielkości cząstek 21±5 nm oraz powierzchni 50±10 m^2/g (dane producenta PlasmaChem GmbH).

Ponadto na podstawie zdobytego doświadczenia z badań wstępnych uznano, że dalsze badania wpływu domieszek na pojemność cieplną i temperaturowy zakres przemiany fazowej bazowego PCM (próbek NEPCMów z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych) zostaną przeprowadzone tylko przy użyciu metody DSC, umożliwiającej przeprowadzenie pomiarów o stosunkowo krótkim czasie. Pozwoli to na eliminację ryzyka sedymentacji domieszek z NEPCM i wystąpienia ewentualnych zaburzeń pomiarów podczas badań. Natomiast pomiary

przewodności cieplnej nowych próbek NEPCMów (z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych) będą przeprowadzane przy użyciu metody rurowego aparatu Poensgena. Przeprowadzone badania przewodności cieplnej bazowych materiałów zmiennofazowych przy użyciu rurowego aparatu Poensgena własnej konstrukcji (patrz rozdział 5.3) wykazały otrzymanie dobrej zgodności pomiarowej z wynikami otrzymanymi przy użyciu komercyjnego urządzenia bazującego na metodzie gorącego drutu. Ponadto, w oparciu o wnikliwy przegląd literatury w zakresie przeprowadzonych dotychczas badań przewodności cieplnej PCM i NEPCM (patrz rozdział 2.6 oraz załącznik 1) dostrzeżono, że brakuje badań, w których wykorzystano by metodę rurowego aparatu Poensgena. Dlatego użycie rurowego aparatu Poensgena własnej konstrukcji w pomiarach przewodności cieplnej NEPCMów może stanowić alternatywę dla dotychczas stosowanych metod i urządzeń pomiarowych, a także wypełni lukę badawczą i pozwoli na wniesie nowej wartości poznawczej.

6.2. Badania przewodności cieplnej NEPCM z surfaktantem

6.2.1 Wyniki badań metodą rurowego aparatu Poensgena

Przed rozpoczęciem badań przewodności cieplnej z użyciem rurowego aparatu Poensgena postanowiono przeprowadzić obserwacje stabilności mieszaniny po zastosowaniu środka powierzchniowo czynnego – w tym przypadku SDBS. W tym celu przygotowano metodą dwustopniową (opis w pkt. 6.1) próbkę RT22 HC domieszkowanego grafenem (o udziale masowym 1%) i SDBS, którą wlano do plastikowego pojemnika o pojemności 100 ml. Przygotowaną próbkę RT22 HC domieszkowanego grafenem (o udziale masowym 1%) i SDBS pozostawiono do obserwacji w temperaturze pokojowej (ok. 24°C) na kilka godzin. W trakcie obserwacji próbki z nano-domieszkowanym PCM ze środkiem powierzchniowo czynnym (w tym przypadku RT22 HC z domieszkami grafenu i SDBS) stwierdzono, że zachowuje ona swoją stabilność przez kilka godzin, patrz rys. 6.5. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji uznano, że możliwe jest zestalenie nowo przygotowanych NEPCM z surfaktantem bez efektu sedymentacji i określenie ich przewodności cieplnej z użyciem rurowego aparatu Poensgena.

a) b) c)

Rys. 6.5. Próbka materiału RT22 HC domieszkowana grafenem (1% masowy) i SDBS: a) tuż po przygotowaniu, b) po 1 h od przygotowania, c) po 2 h od przygotowania.

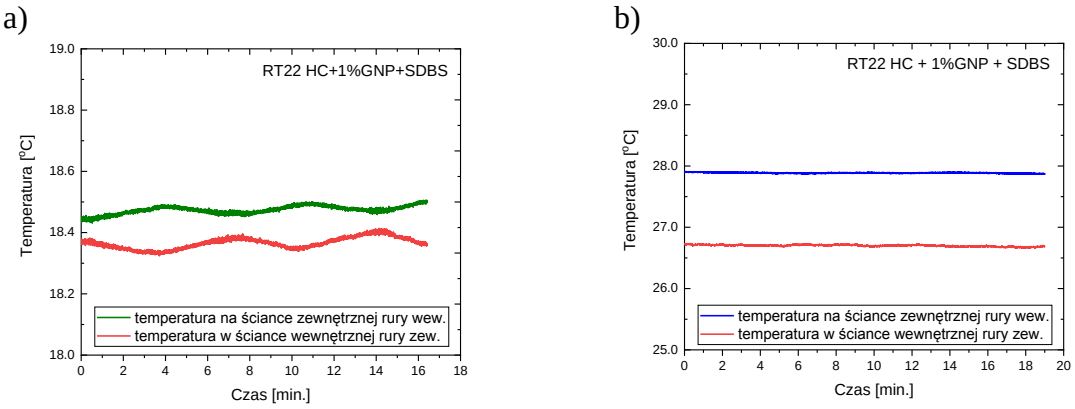
Przygotowane metodą dwustopniową nowe NEPCMy z surfaktantem, tj. próbki z materiałem RT22 HC z domieszkami grafenu (o frakcji masowej 1%, 3%, 5%) i SDBS, oraz próbki z materiałem RT22 HC z domieszkami tlenku tytanu (IV) (o frakcji masowej 1%, 3%, 5%) i SDBS, a także próbki z RT28 HC z domieszkami grafenu (o frakcji masowej 1 %, 3%, 5%) i SDBS, będące w stanie ciekłym wlewano w ilości ok. 46 ml do rurowego aparatu Poensgena.

Badania przewodności cieplnej przygotowanych próbek NEPCMów z surfaktantem przeprowadzono w taki sam sposób jak badania bazowych PCM, tj. najpierw przeprowadzono pomiar w cieczy, a po zakończeniu badań pozostawiano badany materiał do zestalenia w temperaturze otoczenia (ok 16°C – 17°C). Po osiągnięciu pełnego zestalenia wykonywano pomiary w ciele stałym. Moc zadawana na zasilaczu laboratoryjnym podczas badań próbek NEPCMów z surfaktantem przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Ustawienia mocy zasilacza laboratoryjnego podczas pomiarów przewodności cieplnej NEPCMów z surfaktantem w rurowym aparacie Poensgena.

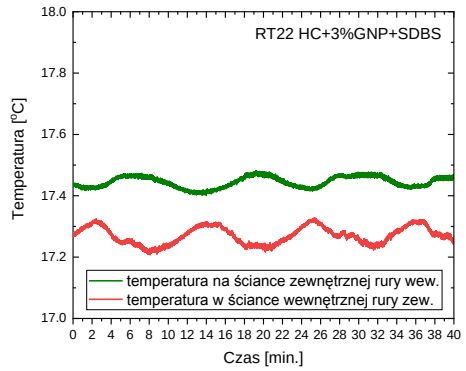
Badany NEPCM	Pomiar w ciele stałym	Pomiar w cieczy
	P [W]	P [W]
RT22 HC + 1% GNP + SDBS	0.13	0.95
RT22 HC + 3% GNP + SDBS	0.26	0.79
RT22 HC + 5% GNP + SDBS	0.17	0.81
RT22 HC + 1% TiO_2 + SDBS	0.14	1.18
RT22 HC + 3% TiO_2+ SDBS	0.14	1.02
RT22 HC + 5% TiO_2+ SDBS	0.19	0.95
RT28 HC + 1% GNP + SDBS	0.24	2.1
RT28 HC + 3% GNP + SDBS	0.42	1.89
RT28 HC + 5% GNP + SDBS	0.38	1.89

Przebieg temperatur (po osiągnięciu stanu równowagi cieplnej) podczas pomiarów przedstawiono na rys. 6.6 – 6.8 dla próbek materiału RT22 HC domieszkowanego grafenem i SDBS, na rys. 6.9 – 6.11 dla RT22 HC domieszkowanego tlenkiem tytanu (IV) i SDBS, a na rys. 6.12 – 6.14 dla RT28 HC domieszkowanego grafenem i SDBS.

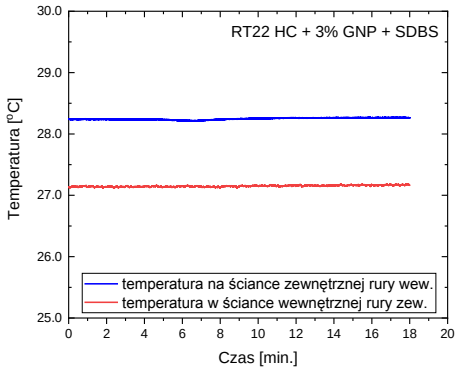


Rys. 6.6. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT22 HC domieszkowanego grafenem (1%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

a)

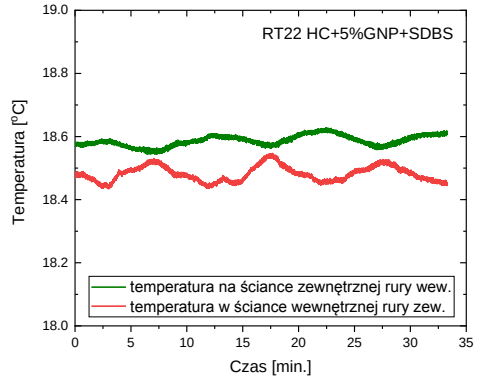


b)

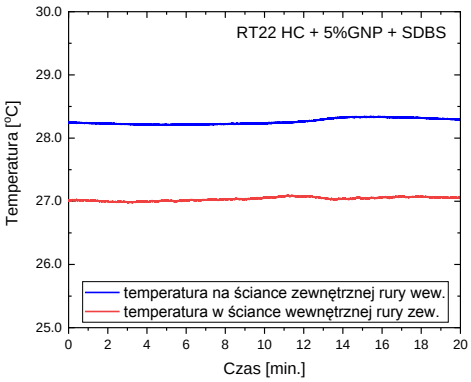


Rys. 6.7. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT22 HC domieszkowanego grafenem (3%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

a)

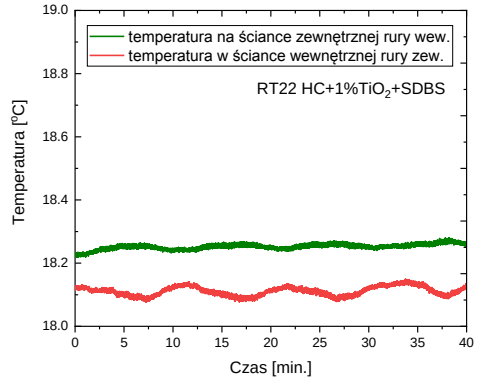


b)

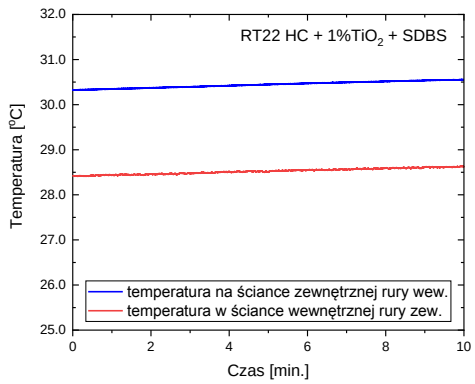


Rys. 6.8.Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT22 HC domieszkowanego grafenem (5%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

a)

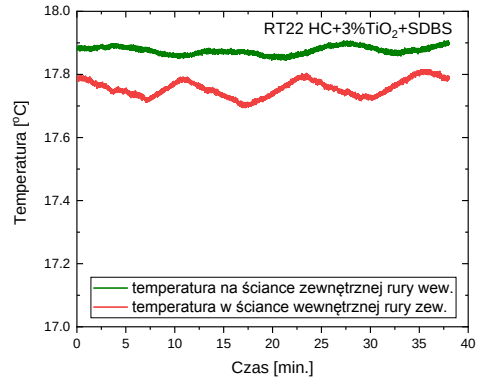


b)

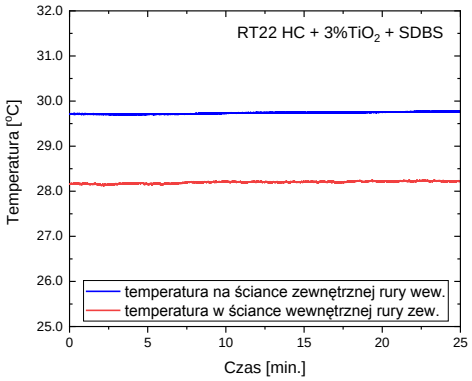


Rys. 6.9. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT22 HC domieszkowanego tlenkiem tytanu (IV) (1%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

a)

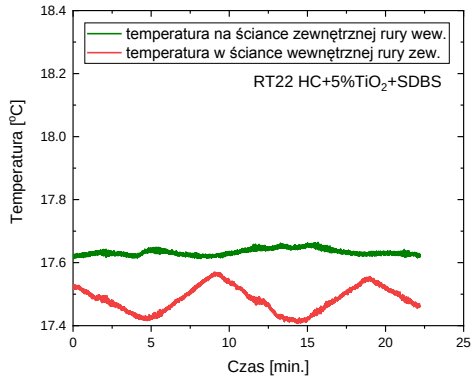


b)

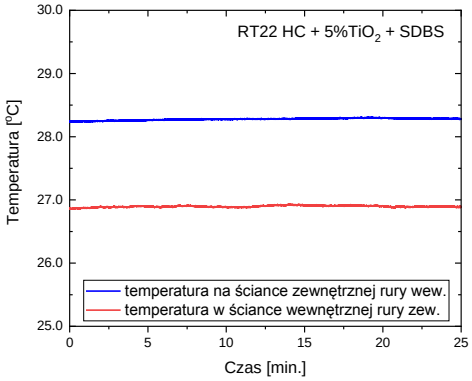


Rys. 6.10. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT22 HC domieszkowanego tlenkiem tytanu (IV) (3%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

a)

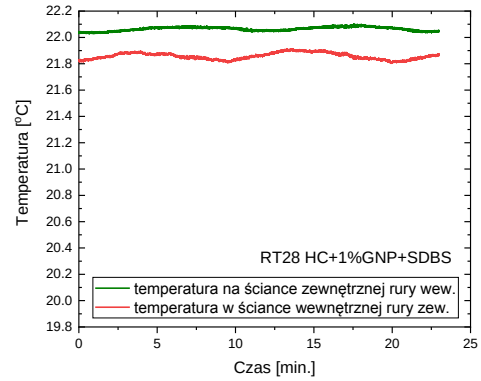


b)

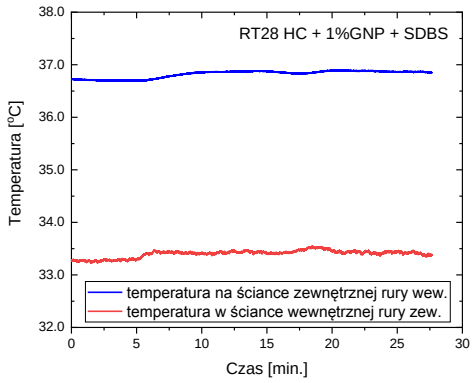


Rys. 6.11. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT22 HC domieszkowanego tlenkiem tytanu (IV) (5%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

a)

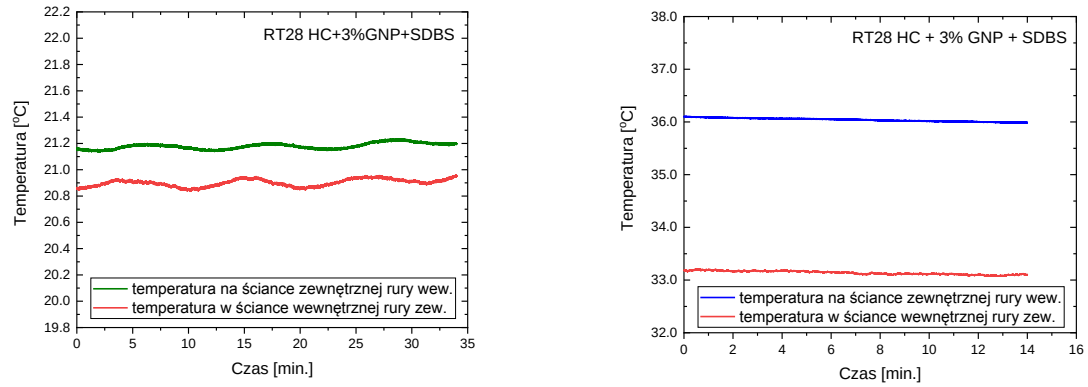


b)



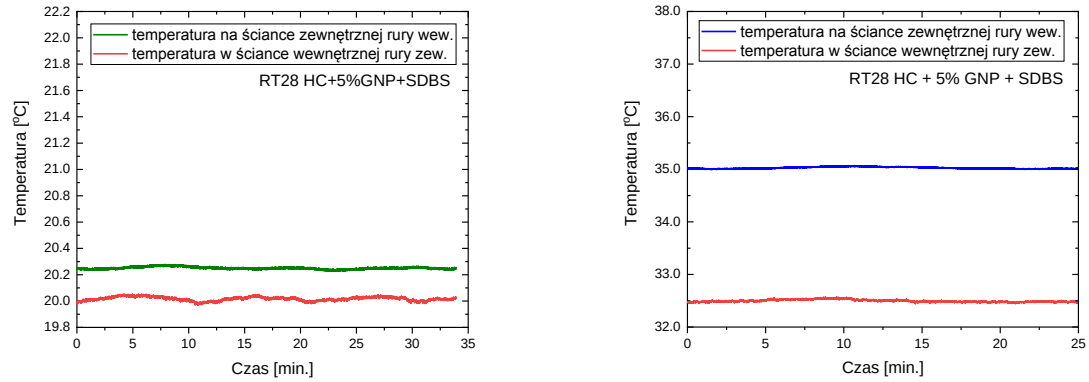
Rys. 6.12. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT28 HC domieszkowanego grafenem (1%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

a) b)



Rys. 6.13. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT28 HC domieszkowanego grafenem (3%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

a) b)



Rys. 6.14. Przebieg temperatur w rurowym aparacie Poensgena podczas badania materiału RT28 HC domieszkowanego grafenem (5%) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy.

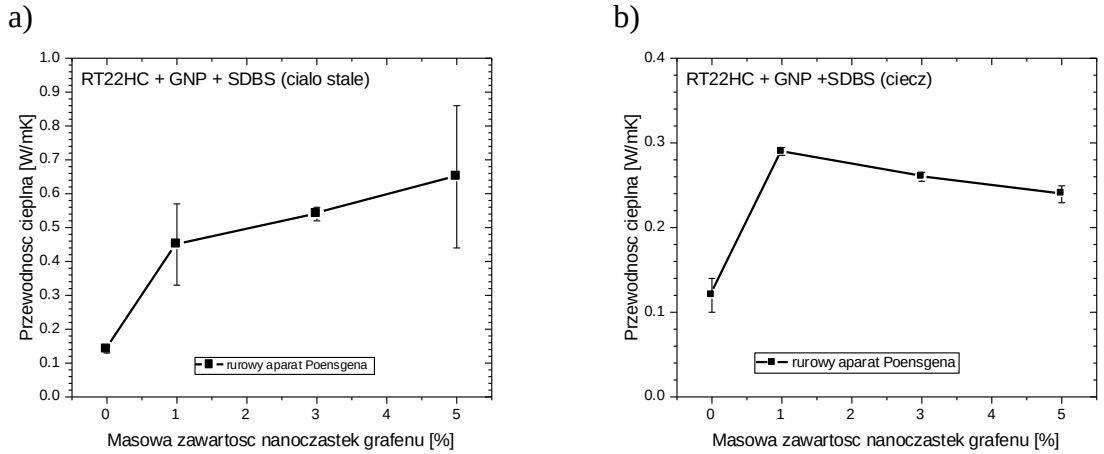
Bazując na różnicy temperatur w aparacie Poensgena, pomiędzy ścianką zewnętrzną rury wewnętrznej, a ścianką wewnętrzną jego rury zewnętrznej, określono przewodność cieplną badanych materiałów w ciele stałym i w cieczy zgodnie z zależnością (4.8). Otrzymane wyniki przewodności cieplnej wraz z niepewnością (odchylenie standardowe) przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Przewodność cieplna badanych NEPCM określona rurowym aparatem Poensgena.

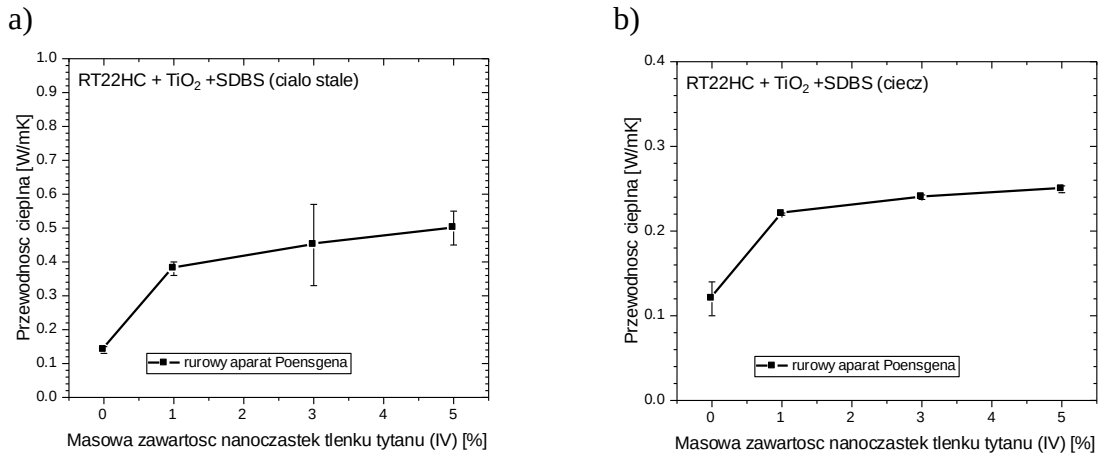
Materiał	λ_s [W/m·K]	λ_l [W/m·K]
RT22 HC+1%GNP+SDBS	0.45±0.12	0.29±0.005
RT22 HC+3%GNP+SDBS	0.54±0.02	0.26±0.005
RT22 HC+5%GNP+SDBS	0.65±0.21	0.24±0.01
RT22 HC+1%TiO_2+SDBS	0.38±0.02	0.22±0.001
RT22 HC+3%TiO_2+SDBS	0.45±0.12	0.24±0.003
RT22 HC+5%TiO_2+SDBS	0.50±0.05	0.25±0.004
RT28 HC+1%GNP+SDBS	0.43±0.02	0.22±0.004
RT28 HC+3%GNP+SDBS	0.55±0.003	0.23±0.006
RT28 HC+5%GNP+SDBS	0.58±0.03	0.27±0.002

6.2.2 Podsumowanie badań przewodności cieplnej NEPCM z surfaktantem

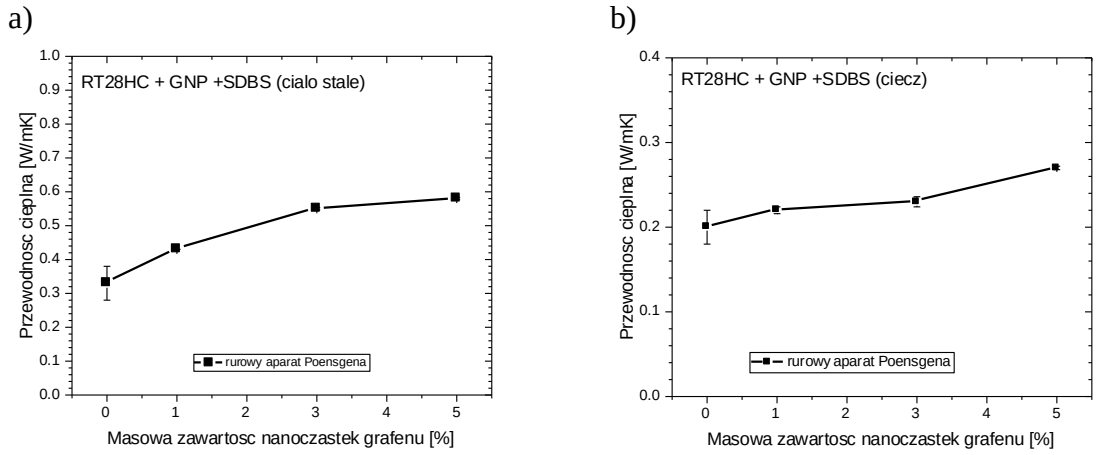
Otrzymane wyniki przewodności cieplnej przy użyciu rurowego aparatu Poensgena przedstawiono jako charakterystyki współczynnika przewodności cieplnej w zależności od masowej zawartości domieszek (nanocząstek grafenu bądź tlenku tytanu (IV)) na wykresach 6.15 – 6.17.



Rys.6.15. Przewodność cieplna RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia. Wartość dla bazowego materiału RT22 HC bez domieszek przedstawiono, jako punkt 0% zawartości masowej nanocząstek.

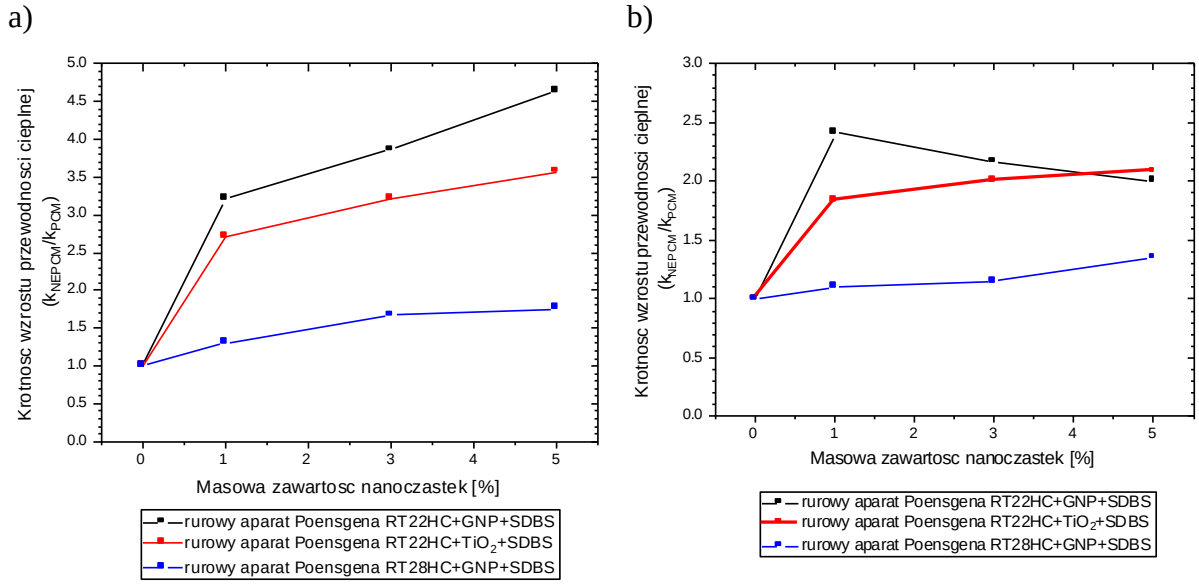


Rys. 6.16. Przewodność cieplna RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia. Wartość dla bazowego materiału RT22 HC bez domieszek przedstawiono, jako punkt 0% zawartości masowej nanocząstek.



Rys. 6.17. Przewodność cieplna RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia. Wartość dla bazowego materiału RT28 HC bez domieszek przedstawiono, jako punkt 0% zawartości masowej nanocząstek.

Analiza charakterystyk współczynnika przewodności cieplnej NEPCM (rys. 6.15 - 6.17) wskazuje na trend wzrostu przewodności cieplnej bazowych materiałów zmiennofazowych po dodaniu do nich grafenu i SDBS lub tlenku tytanu (IV) i SDBS. Współczynnik przewodności cieplnej bazowych PCM wzrasta wraz ze zwiększaniem zawartości masowej nanocząstek. Wyjątek stanowi jedynie pomiar przewodności cieplnej w cieczy dla materiału RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS, gdzie najwyższą wartość współczynnika przewodności cieplnej uzyskuje się dla próbki z masową zawartością grafenu wynoszącą 1% (rys. 6.15b). Prawdopodobnie wynika to z faktu, że przy mniejszym udziale masowym nanocząstek w ciekłym NEPCM, nanocząstki w zawiesinie poruszają się i, jak wskazuje się w pracach [82, 113], jest to spowodowane przez zjawisko quasi-konwekcji.



Rys. 6.18.Porównanie względnego wzrostu przewodności cieplnej bazowych PCM (RT22 HC i RT28 HC) po domieszkowaniu ich nanocząstkami grafenu i SDBS, lub tlenku tytanu (IV) i SDBS: a) w ciele stałym, b) w cieczy. Wartość dla bazowego materiału RT22 HC bez domieszek przedstawiono, jako punkt 0% zawartości masowej nanocząstek.

Analiza wyników eksperymentalnych wskazuje, że w przypadku RT22 HC domieszkowanego grafenem i SDBS przewodność cieplna w ciele stałym (w zależności od zawartości masowej nanocząstek grafenu z zakresu 1 – 5 %), wzrasta o 0.31 – 0.51 W/m·K, czyli od 3 do ok. 5 razy w porównaniu do przewodności cieplnej „czystego" RT22 HC (patrz rys. 6.18a). Z kolei domieszkując RT22 HC nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS (w zależności od zawartości masowej nanocząstek z zakresu 1 – 5 %), przewodność cieplna wzrasta o 0.24 – 0.36 W/m·K, czyli osiąga się ok. 2.5 – 3.5-krotny wzrost przewodności cieplnej względem wartości dla bazowego RT22 HC (patrz rys. 6.18a). Wyniki te wskazują, że większą poprawę przewodności cieplnej dla materiału RT22 HC w ciele stałym można osiągnąć poprzez domieszkowanie go nanocząstkami grafenu.

W cieczy, w wyniku domieszkowania RT22 HC nanocząstkami grafenu i SDBS przewodność cieplna wzrasta o 0.12 – 0.17 W/m·K (w zależności od zawartości masowej nanocząstek z zakresu 1 – 5 %). Natomiast w wyniku domieszkowania RT22 HC nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS otrzymano wzrost przewodności cieplnej o 0.10 – 0.13 W/m·K (także przy zawartości masowej nanocząstek z zakresu 1 – 5 %). Określając krotność wzrostu przewodności cieplnej nano-domieszkowanego RT22 HC w cieczy (patrz rys. 6.18b) można stwierdzić, że w wyniku domieszkowania RT22 HC nanocząstkami grafenu, jego przewodność cieplna w cieczy wzrasta od ok. 2 do 2.5 razy, a wskutek domieszkowania nanocząstkami tlenku tytanu (IV) ok. 1.8 – 2 razy (w zależności od udziału masowego domieszek). Toteż w cieczy, podobnie jak w ciele stałym, lepszą poprawę przewodności cieplnej dla materiału RT22 HC uzyskuje się poprzez dodanie nanocząstek grafenu.

Analiza wyników eksperymentalnych pomiarów przewodności cieplnej wykonanych dla materiału RT28 HC w ciele stałym wskazuje, że dzięki domieszkom grafenu i SDBS, osiągnięto wzrost przewodności cieplnej o 0.1 – 0.25 W/m·K., czyli ok. 1.2 – 1.8 razy (w zakresie zawartości masowej nanocząstek 1 – 5 %) w porównaniu do „czystego" RT28 HC (patrz rys. 6.18a). Zaś w cieczy przyrost przewodności cieplnej RT28 HC w wyniku domieszkowania go nanocząstkami grafenu i SDBS wynosi 0.02 – 0.07 W/m·K, czyli ok. 1.1 – 1.4 razy (także w zakresie zawartości masowej nanocząstek 1 – 5 %) w porównaniu do bazowego RT28 HC.

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań eksperymentalnych stwierdza się, że wskutek dodania do nich nanocząstek grafenu bądź tlenku tytanu (IV) i SDBS, wyższą poprawę przewodności cieplnej bazowych PCM osiąga się w ciele stałym niż w cieczy. Jest to spowodowane tym, że NEPCMy w stanie stałym mają uporządkowaną mikrostrukturę, a w cieczy nie. Ma to kluczowy wpływ na powstawanie „ścieżek" wzmocnionego przewodnictwa cieplnego, utworzonych przez domieszki o wysokim współczynniku przewodności cieplnej. Ponadto rezultaty badań eksperymentalnych wskazują, że domieszkowanie dwóch różnych organicznych PCM – RT22HC i RT28 HC – tym samym rodzajem domieszek (tzn. nanocząstkami grafenu i SDBS) powoduje poprawę przewodności cieplnej zarówno dla ciała

stałego jak i cieczy, chociaż ten sam rodzaj nanocząstek nie musi powodować takiej samej krotności wzrostu przewodnictwa cieplnego w obu materiałach.

6.3. Wyniki badań pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej NEPCM z surfaktantem metodą DSC

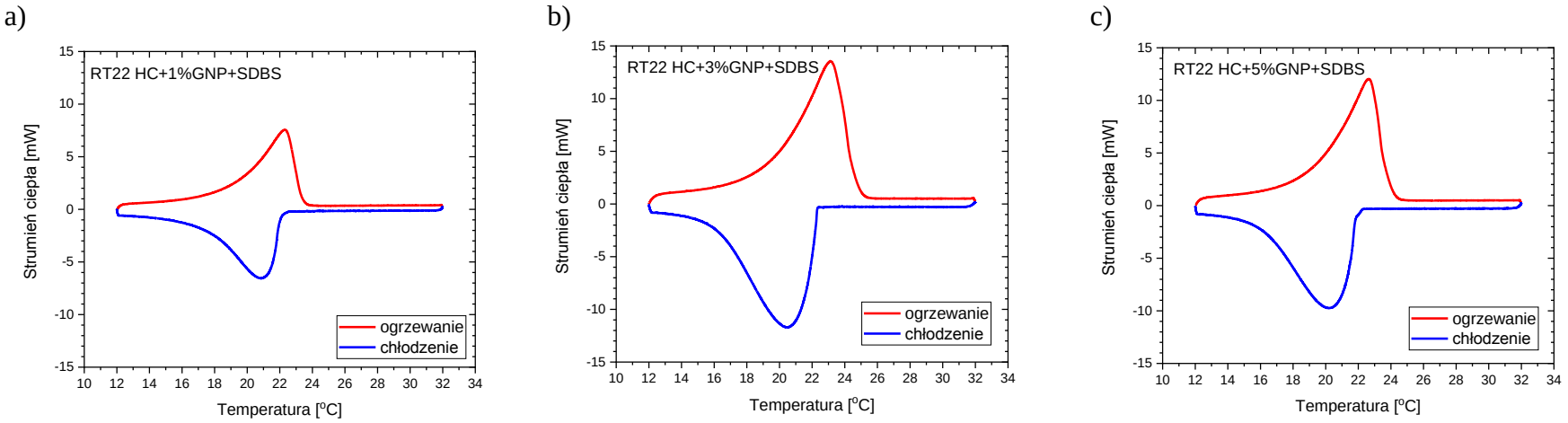
Dla określenia wpływu domieszek na pojemność cieplną i temperaturowy zakres przemiany fazowej bazowych materiałów zmiennofazowych, wykonano pomiary eksperymentalne dla próbek NEPCMów w urządzeniu DSC. Skład badanych próbek NEPCMów wraz z ich masami przedstawiono w tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Masy próbek NEPCM użyte w pomiarach pojemności cieplnej i temperaturowego zakresu przemiany fazowej przy użyciu metody DSC.

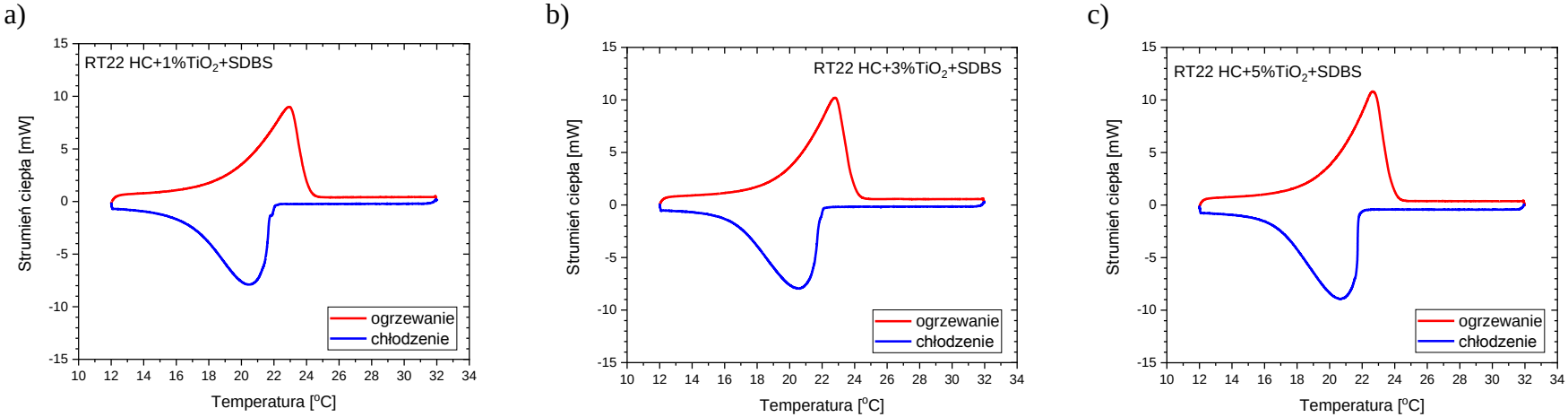
Badany NEPCM	Masa badanej próbki [mg]
RT22 HC + 1% GNP + SDBS	9.80
RT22 HC + 3% GNP + SDBS	25.00
RT22 HC + 5% GNP + SDBS	20.91
RT22 HC + 1% TiO_2 + SDBS	13.80
RT22 HC + 3% TiO_2+ SDBS	15.00
RT22 HC + 5% TiO_2+ SDBS	16.00
RT28 HC + 1% GNP + SDBS	30.41
RT28 HC + 3% GNP + SDBS	18.20
RT28 HC + 5% GNP + SDBS	19.00

Ze względu na możliwość wystąpienia sedymentacji, próbki były badane w jednym cyklu ogrzewania/chłodzenia z szybkością zmian temperatury wynoszącą 1 K/min. Próbki materiałów RT22 HC i RT28 HC z domieszkami były badane w tych samych zakresach temperatur, co materiały bazowe, tj. od 12°C – do 32°C dla RT22 HC oraz w zakresie 18°C – 38°C dla RT28 HC. Otrzymane wyniki pomiarów w postaci wykresów strumienia ciepła w funkcji temperatury, zamieszczono na rys. 6.19 dla próbek z RT22 HC domieszkowanym nanocząstkami grafenu i SDBS, na rys. 6.20 dla próbek z RT22 HC domieszkowanym nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS, oraz na rys. 6.21 dla próbek z RT28 HC domieszkowanym nanocząstkami grafenu i SDBS.

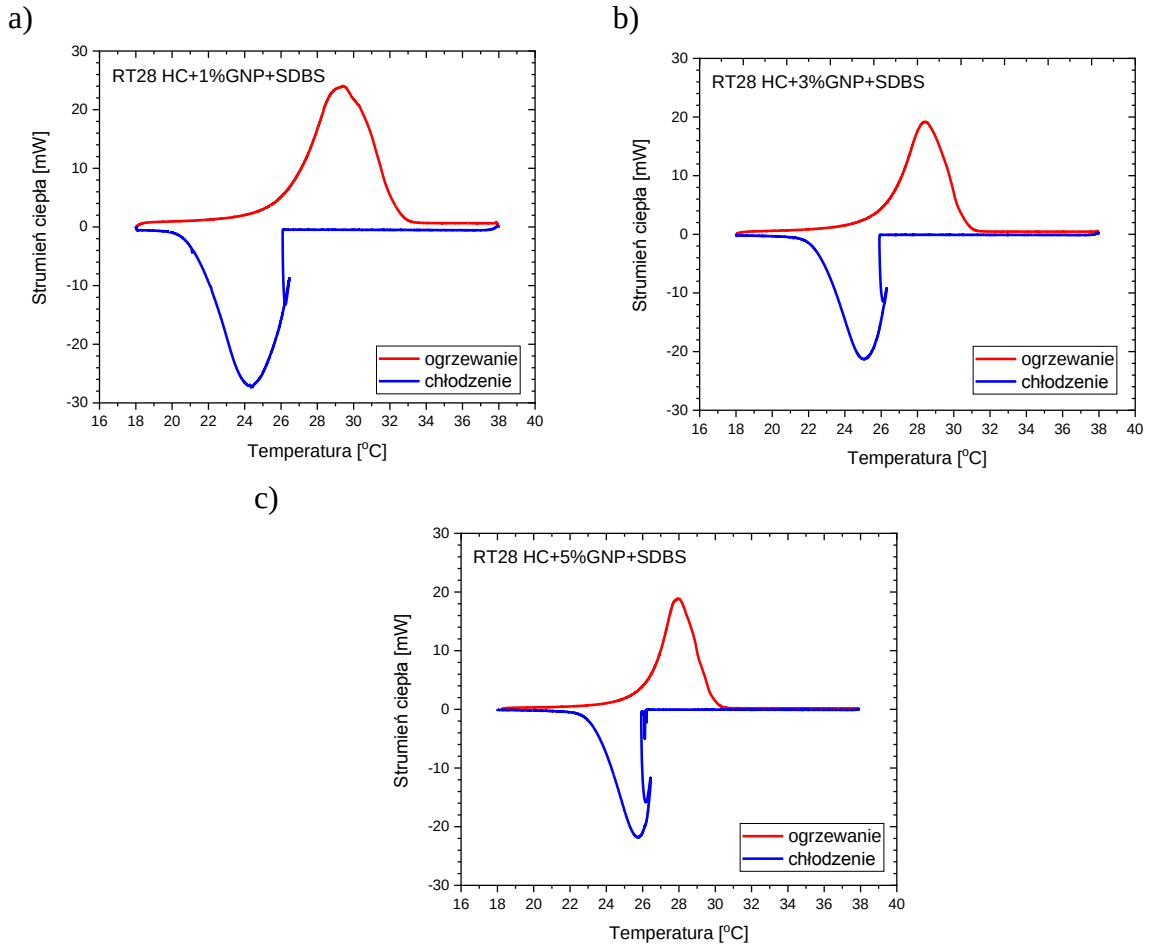
Następnie na podstawie otrzymanych wyników strumienia ciepła określono ciepło właściwe zgodnie z zależnościami (5.1 – 5.7). Wykresy ciepła właściwego przedstawiono na rys. 6.22 dla próbek z RT22 HC domieszkowanym nanocząstkami grafenu i SDBS, na rys. 6.23 dla próbek z RT22 HC domieszkowanym nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS, a na rys. 6.24 dla próbek z RT28 HC domieszkowanym nanocząstkami grafenu i SDBS.



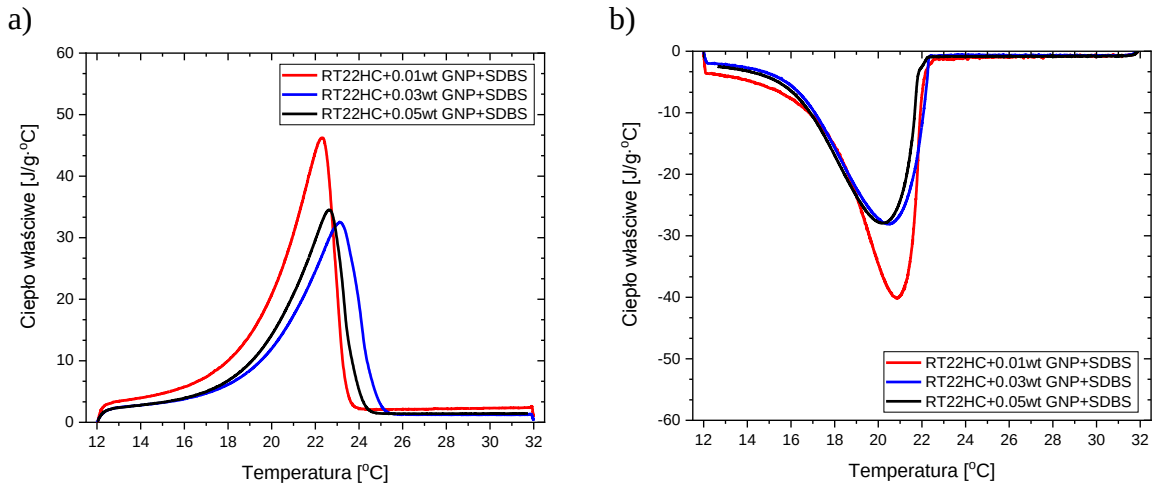
Rys. 6.19. Strumień ciepła w funkcji temperatury podczas badań w DSC – pomiar RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS. Zawartość masowa nanocząstek: a) 1%, b) 3%, c) 5%.



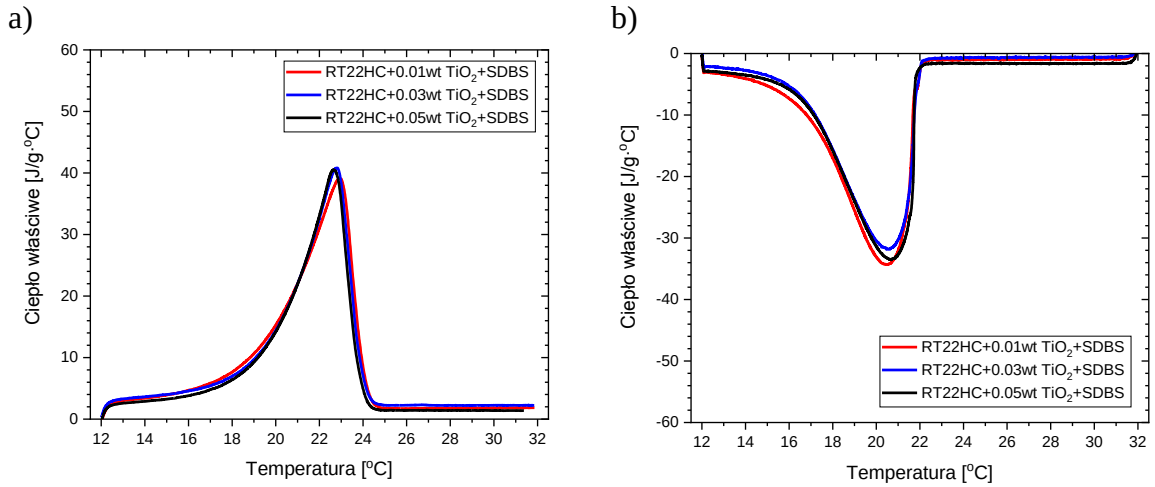
Rys. 6. 20. Strumień ciepła w funkcji temperatury podczas badań w DSC – pomiar RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS. Zawartość masowa nanocząstek: a) 1%, b) 3%, c) 5%.



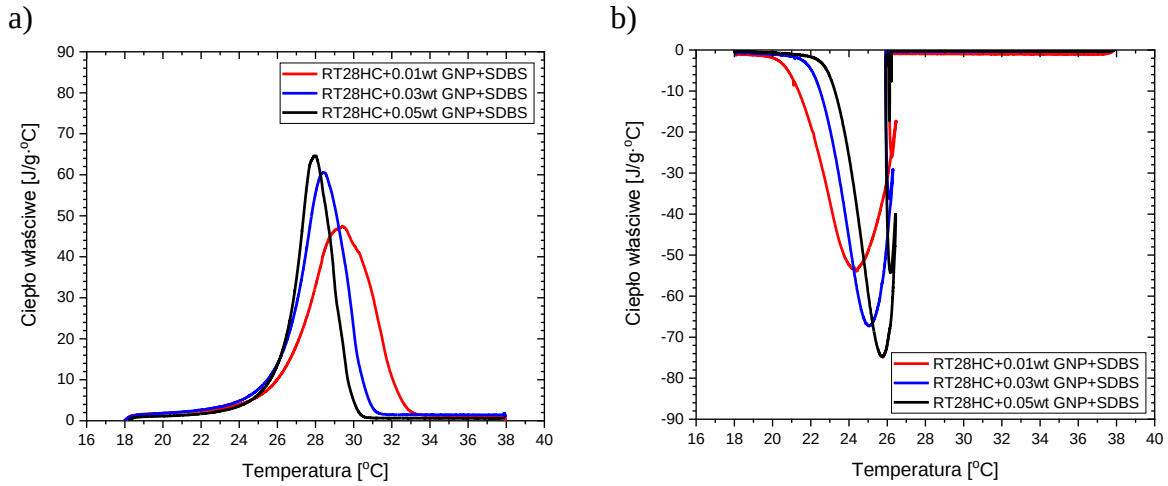
Rys. 6. 21. Strumień ciepła w funkcji temperatury podczas badań w DSC – pomiar RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS. Zawartość masowa nanocząstek: a) 1%, b) 3%, c) 5%.



Rys. 6. 22. Rozkłady ciepła właściwego RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS, otrzymane na podstawie pomiarów DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.



Rys. 6.23. Rozkłady ciepła właściwego RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS, otrzymane na podstawie pomiarów DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

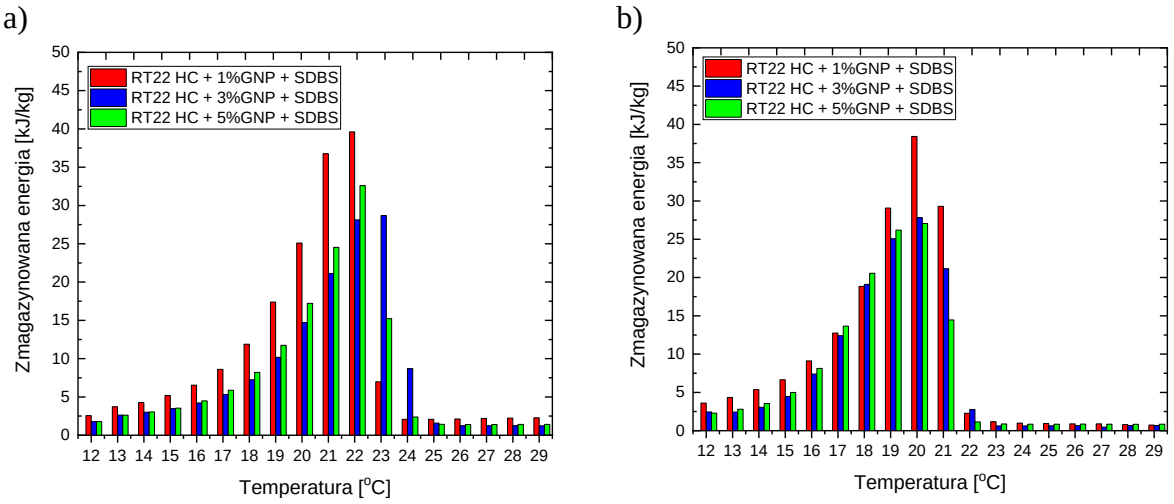


Rys. 6.24. Rozkłady ciepła właściwego RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS, otrzymane na podstawie pomiarów DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

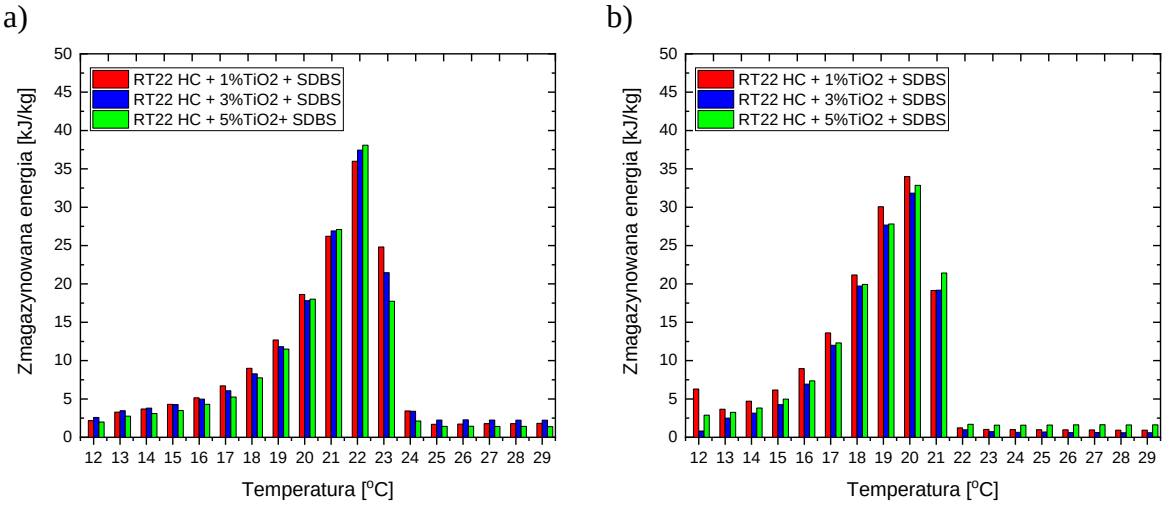
Rozkłady zmagazynowanej energii dla badanych NEPCMów wyznaczono zgodnie z zależnością (5.8) w przedziale 12°C – 29°C i przedstawiono na rys. 6.25 dla RT22HC z nanocząstkami grafenu i SDBS oraz na rys. 6.26 dla RT22HC z nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS. Natomiast rozkład energii zmagazynowanej w przedziale 19°C – 35°C przez RT28 HC z domieszkami nanocząstek grafenu i SDBS przedstawiono na rys. 6.27.

Rozkłady zmagazynowanej energii sugerują, że przemiana fazowa dla RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS, bądź domieszkowanego nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS, zachodzi w zakresie ok. 19°C – 23°C podczas ogrzewania, a podczas chłodzenia w zakresie ok. 18°C – 21°C, a więc tak samo jak w przypadku bazowego PCM – RT22 HC.

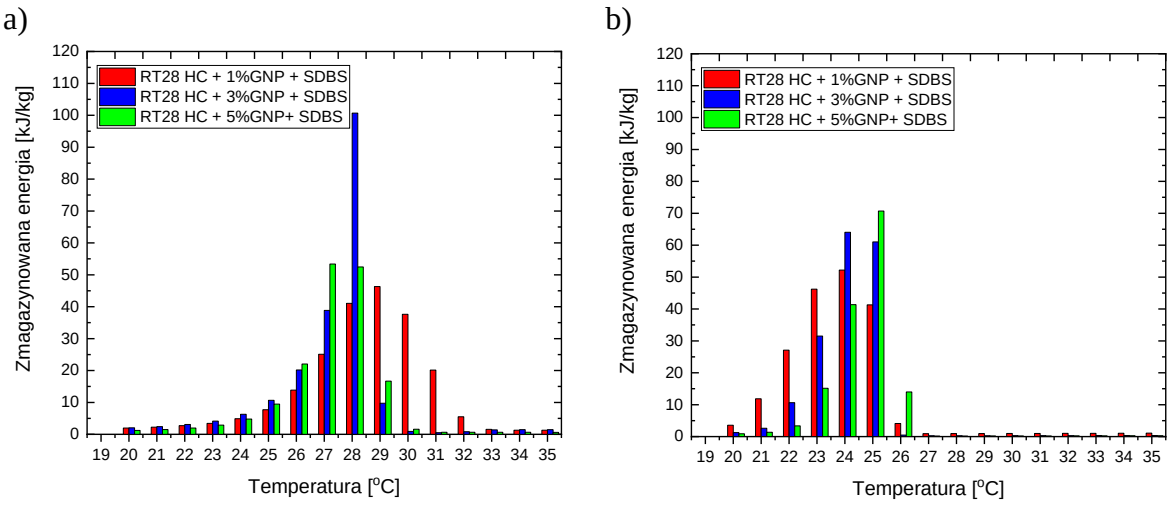
W przypadku RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS, przemiana fazowa podczas ogrzewania ma miejsce w zakresie 26°C – 31°C, a w procesie chłodzenia w zakresie temperatur ok. 22°C – 26°C, a więc również podobnie jak dla bazowego RT28 HC.



Rys. 6.25.Rozkład energii zmagazynowanej przez RT22 HC domieszkowany nanocząstkami grafenu i SDBS, otrzymany w wyniku pomiarów z użyciem DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.



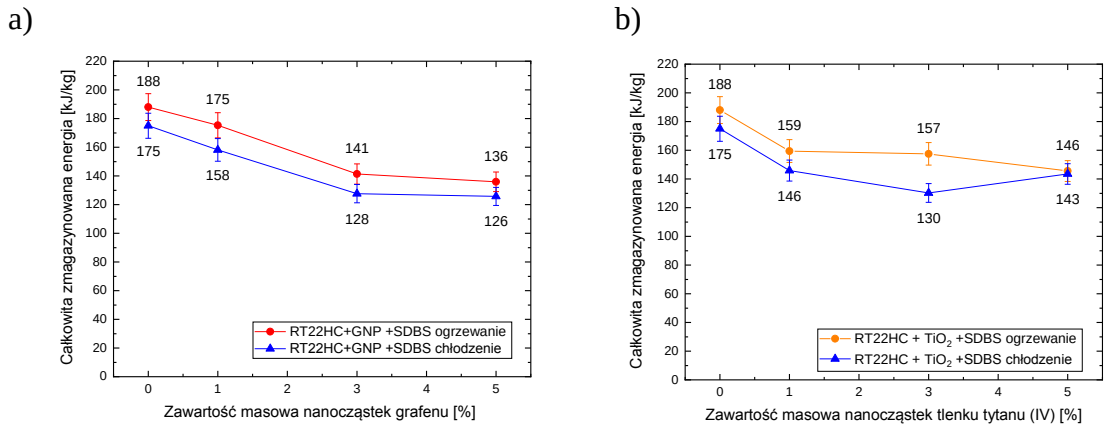
Rys. 6.26. Rozkład energii zmagazynowanej przez RT22 HC domieszkowany nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS, otrzymany w wyniku pomiarów z użyciem DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.



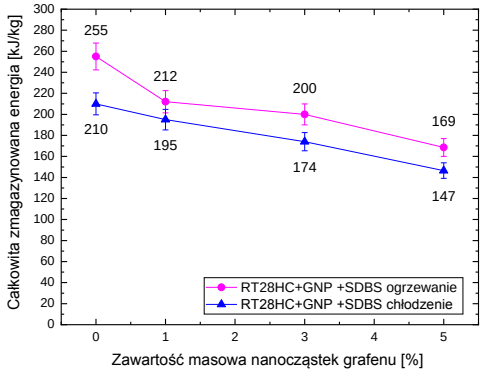
Rys. 6.27. Rozkład energii zmagazynowanej przez RT28 HC domieszkowany nanocząstkami grafenu i SDBS, otrzymany w wyniku pomiarów z użyciem DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

Ponadto przeprowadzone pomiary RT28 HC z domieszkami nanocząstek grafenu i SDBS wskazują, że wciąż występuje efekt przechłodzenia w temperaturze ok. 26°C. Nie zauważono, żeby dodane domieszki mogły wpłynąć na efekt przechłodzenia i go osłabić.

Całkując otrzymane zależności określono całkowitą energię zmagazynowaną w zakresie temperatur 14°C – 29°C dla próbek z nano-domieszkowanym RT22 HC i w zakresie 21°C – 36°C dla próbek z nano-domieszkowanym RT28 HC, a więc w takich samych zakresach jak dla bazowych PCM. Otrzymane wyniki, w zależności od zawartości masowej nanocząstek grafenu lub tlenku tytanu (IV), przedstawiono na rys. 6.28 i 6.29.



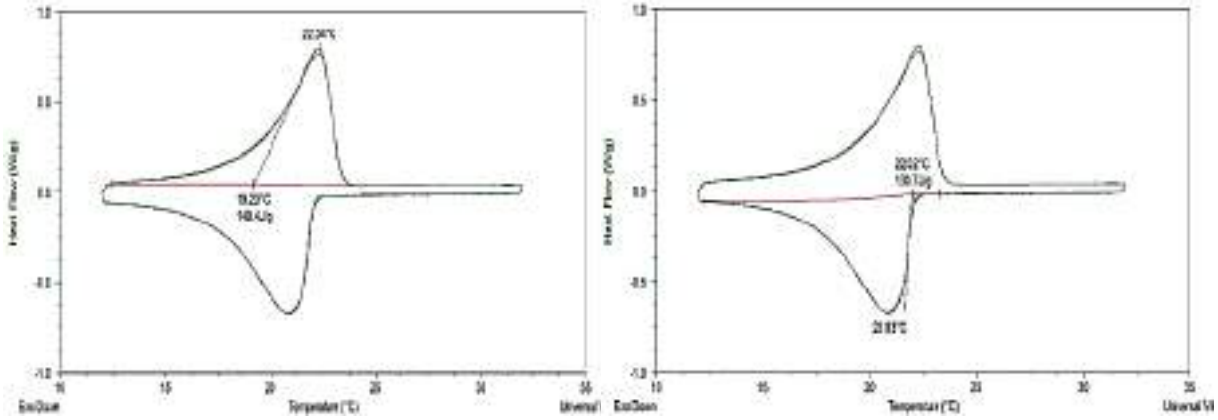
Rys. 6.28. Całkowita zmagazynowana energia materiału RT22 HC domieszkowanego: a) nanocząstkami grafenu i SDBS, b) nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS. Całkowita zmagazynowana energia została określona dla zakresu temperatur 14°C – 29°C, a wartość dla bazowego materiału RT22 HC bez domieszek przedstawiono, jako punkt o 0% zawartości masowej nanocząstek.



Rys. 6.29. Całkowita zmagazynowana energia materiału RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS. Całkowita zmagazynowana energia została określona dla zakresu temperatur 21°C – 36°C, a wartość dla bazowego materiału RT28 HC bez domieszek przedstawiono, jako punkt o 0% zawartości masowej nanocząstek.

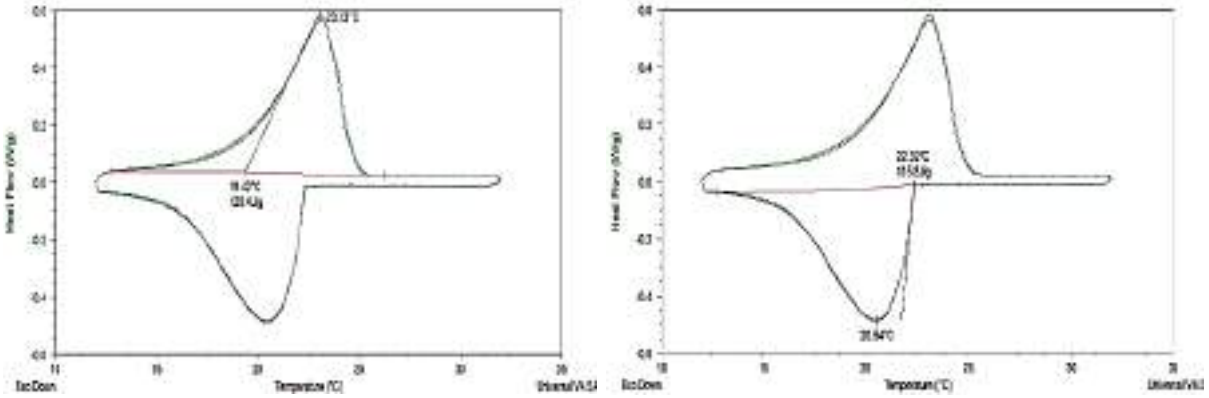
Korzystając z oprogramowania „TA Universal Analysis" wyznaczono także wartości ciepła utajonego i temperatur dla pików zestalania lub topnienia badanych NEPCMów, w celu określenia wpływu domieszek na te własności w stosunku do bazowych PCM. Wyniki otrzymane dla RT22 HC z nanocząstkami grafenu i SDBS zaprezentowano na rys. 6.30 – 6.32, a z nanocząstkami tlenku tytanu (IV) i SDBS na rys. 6.33 – 6.35. Natomiast wyniki dla RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS umieszczono na rys. 6.36 – 6.38.

a) b)



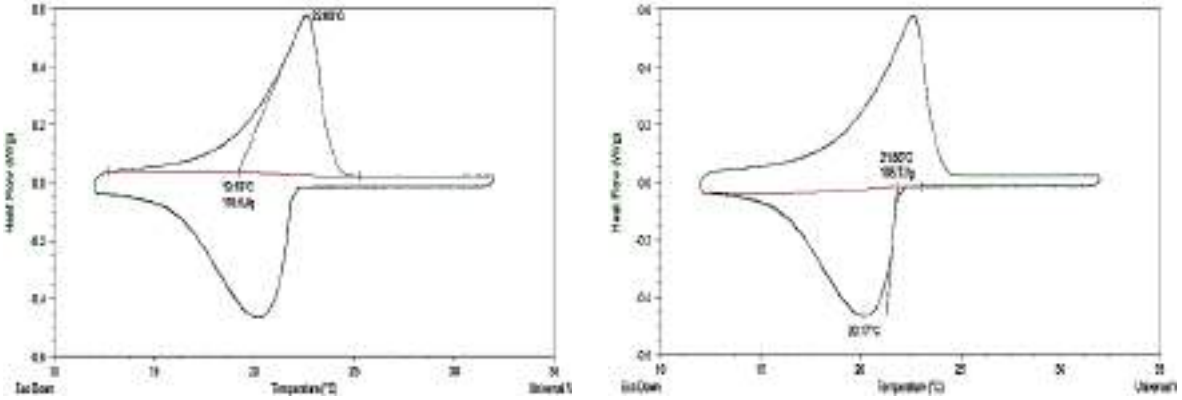
Rys. 6.30. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu (zawartość masowa 1%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

a) b)



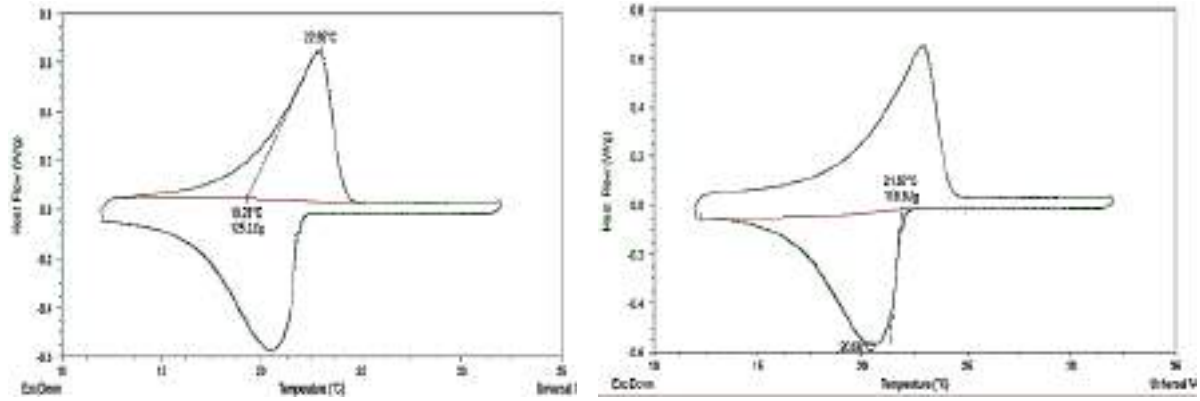
Rys. 6.31. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu (zawartość masowa 3%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

a) b)



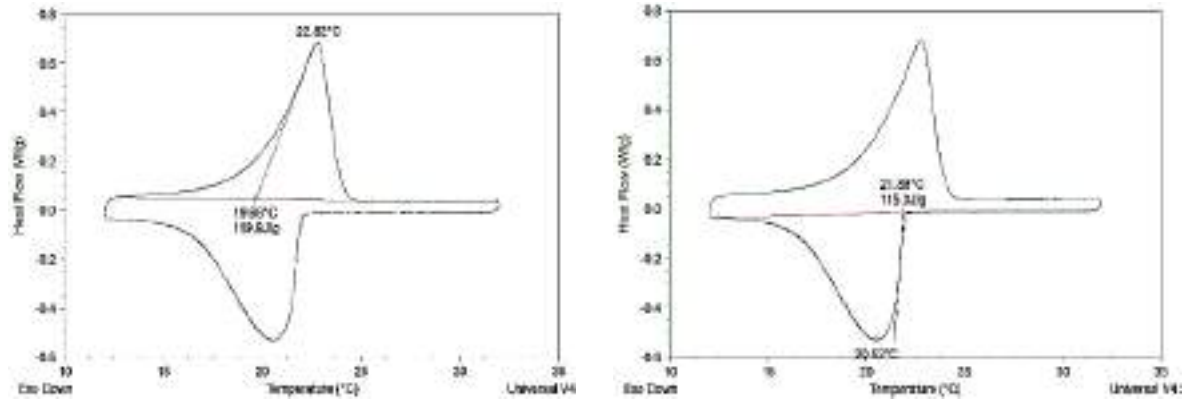
Rys. 6.32. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu (zawartość masowa 5%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

a) b)



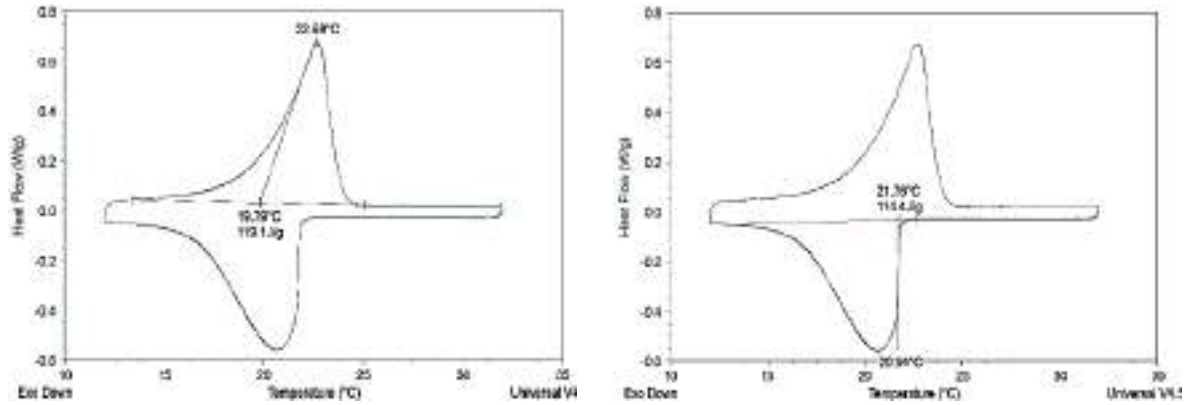
Rys. 6.33. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami tlenku tytanu (IV) (zawartość masowa 1%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

a) b)



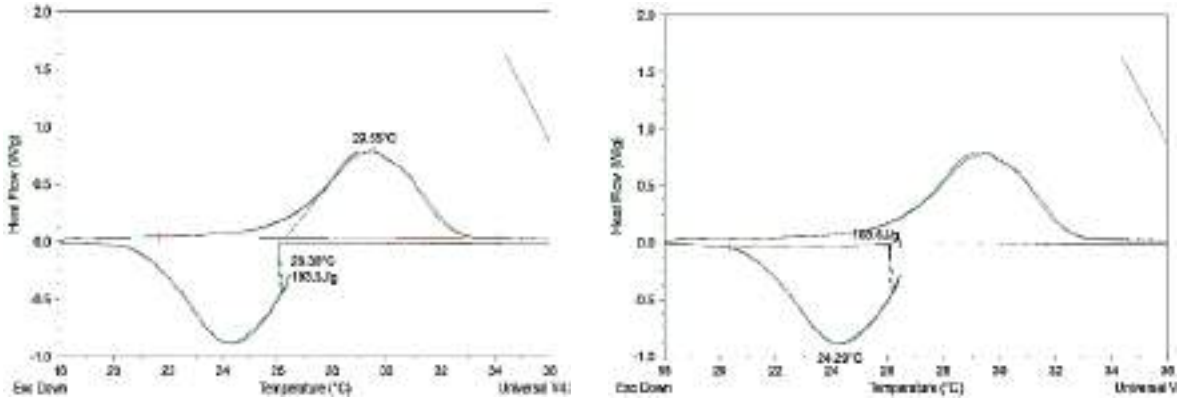
Rys. 6.34. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami tlenku tytanu (IV) (zawartość masowa 3%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

a) b)



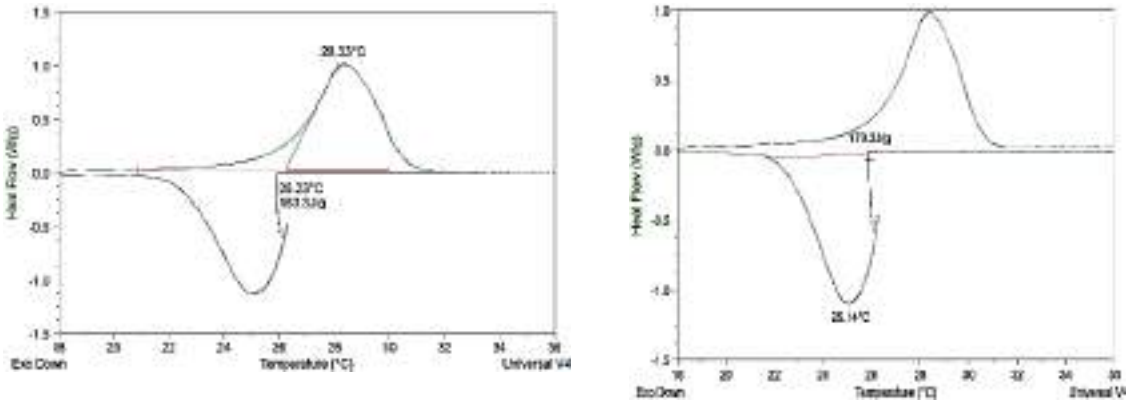
Rys. 6.35. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT22 HC domieszkowanego nanocząstkami tlenku tytanu (IV) (zawartość masowa 5%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

a) b)



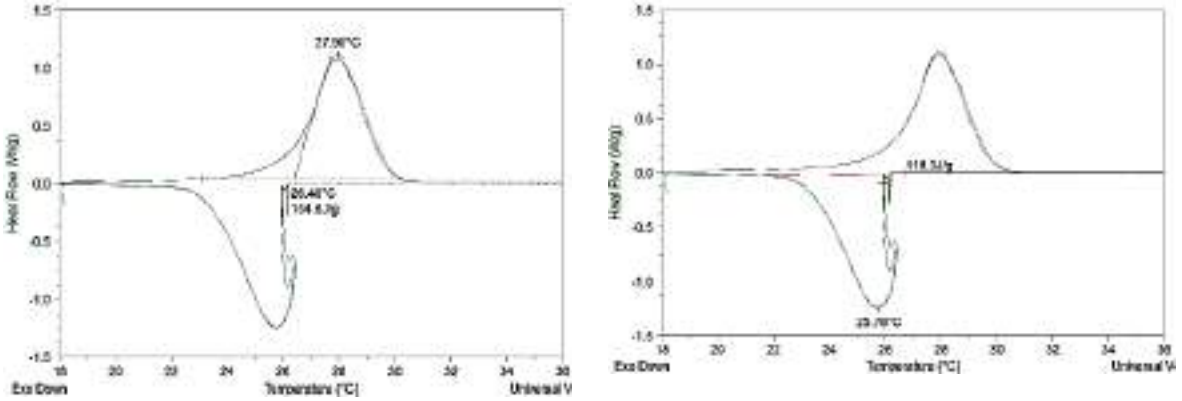
Rys. 6.36. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu (zawartość masowa 1%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

a) b)



Rys. 6.37. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu (zawartość masowa 3%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

a) b)



Rys. 6.38. Wykresy przedstawiające wyznaczenie ciepła utajonego RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu (zawartość masowa 5%) i SDBS za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" w pomiarach DSC: a) proces ogrzewania, b) proces chłodzenia.

Zestawienie (patrz tabela 6.4) rezultatów obliczeń całkowitej zmagazynowanej energii, a także wyników pomiarów ciepła utajonego i temperatury maksimów strumienia ciepła topnienia lub

zestalania, określonych przy użyciu oprogramowania „TA Universal Analysis" dla NEPCMs i bazowych PCM wskazuje, że wraz z zwiększeniem udziału wagowego domieszek w NEPCMs następuje zmniejszenie pojemności cieplnej i ciepła utajonego bazowego materiału zmiennofazowego. W wyniku dodania do RT22 HC nanocząstek grafenu (o zawartości masowej z zakresu 1% - – 5%) i SDBS całkowita pojemność cieplna zmalała o 7% – 28% w procesie ogrzewania oraz o 10% – 28% w procesie chłodzenia. Natomiast użycie nanocząstek tlenku tytanu (IV) (o zawartości masowej 1% - 5%) i SDBS spowodowało obniżenie całkowitej pojemności cieplnej o 15% – 22% w procesie ogrzewania oraz o 17% – 26% w procesie chłodzenia. W oparciu o wyniki dla ciepła utajonego (określonego z wykresów „przepływu ciepła" za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis") szacuje się, że 1% – 5% domieszki grafenu i SDBS obniżyły jego wartość o 3% – 24%, a domieszki tlenku tytanu (IV) i SDBS o 14% – 18%.

Tabela 6.4. Porównanie wartości całkowitej zmagazynowanej energii, ciepła utajonego i temperatur maksimów topnienia/zestalania bazowych PCM i NEPCMów, otrzymanych z pomiarów w DSC.

Materiał	Zmagazyn. energia – ogrzewanie [kJ/kg]	Zmagazyn. energia – chłodzenie [kJ/kg]	Ciepło utajone – ogrzewanie [kJ/kg]	Ciepło utajone – chłodzenie [kJ/kg]	T_m (pik) [°C]	T_s (pik) [°C]
RT22 HC	188	175	144.9	139.2	22.66	20.2
RT22 HC +1%GNP+SDBS	175	158	140.4	130.7	22.34	20.93
RT22 HC +3%GNP+SDBS	141	128	120.4	115.8	23.13	20.54
RT22 HC +5%GNP+SDBS	136	126	110.8	105.7	22.69	20.17
RT22 HC +1%TiO_2+SDBS	159	146	125.2	119.9	22.95	20.56
RT22 HC +3%TiO_2+SDBS	157	130	119.9	115	22.82	20.52
RT22 HC +5%TiO_2+SDBS	146	143	119.1	114.4	22.68	20.64
RT28 HC	255	210	219.5	195.4	28.95	26.02
RT28 HC +1%GNP+SDBS	212	195	193.5	188.6	29.55	24.29
RT28 HC +3%GNP+SDBS	200	174	183.3	170.3	28.33	25.14
RT28 HC +5%GNP+SDBS	169	147	154.6	118.3	27.95	25.78

Dodanie domieszek grafenu (1% – 5% masy) i SDBS do RT28 HC spowodowało zmniejszenie całkowitej zmagazynowanej energii o 17% – 34% w procesie ogrzewania i o 7% – 30% w procesie chłodzenia. Można też zauważyć, że domieszki w postaci nanocząstek grafenu i SDBS spowodowały zmniejszenie pojemności cieplnej w podobnym zakresie dla dwóch różnych organicznych PCM. Jak wskazują obliczenia ciepła utajonego, jego spadek jest nieco wyższy po dodaniu tych samych domieszek do RT28 HC, gdzie w procesie ogrzewania wynosi on 12% – 29%, a w procesie chłodzenia 3% – 40%. Należy jednak mieć na uwadze, że wyniki ciepła utajonego określane w oparciu o wykresy „przepływu ciepła" za pomocą oprogramowania „TA Universal Analysis" mogą być obarczone błędem, gdyż to oprogramowanie wymaga subiektywnego, manualnego oznaczania punktów na wykresach, dla których oszacowywana jest wartość – w tym przypadku ciepła utajonego. W przeglądzie literatury przedstawiono, że redukcja pojemności cieplnej organicznych PCM po dodaniu do nich domieszek występowała w zakresie 1 – 25% podczas ogrzewania i w zakresie 2 – 35% podczas chłodzenia. Można, więc

stwierdzić, że w badaniach prezentowanych w tej pracy osiągnięto podobną tendencję redukcji pojemności cieplnej.

Na podstawie przeprowadzonych badań nie można stwierdzić, żeby domieszki dodawane do bazowych RT22 HC i RT28 HC miały wpływ na przesunięcie temperatury maksimów topnienia i zestalania, a także by powodowały zmianę temperaturowego zakresu przemiany fazowej tych materiałów.

6.4. Podsumowanie wyników badań własności termofizycznych NEPCM

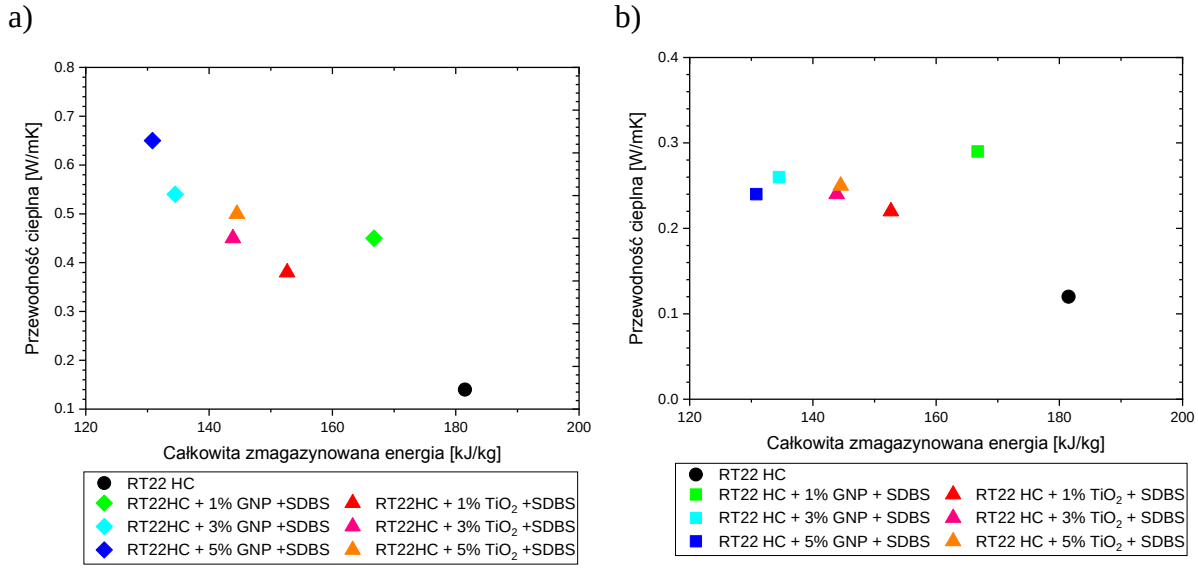
Zgodnie z przewidywaniami, badania eksperymentalne wykazały, że domieszki w postaci nanocząstek grafenu lub nanocząstek tlenku tytanu (IV) wraz z stabilizatorem SDBS zwiększają przewodność cieplną badanych PCM. Pomiary przewodnictwa cieplnego przy użyciu rurowego aparatu Poensgena dwóch różnych organicznych PCM o nazwach RT22 HC i RT28 HC prowadzą do wniosku, że wraz ze wzrostem zawartości masowej domieszek następuje na ogół wzrost przewodności cieplnej tych materiałów.

W rezultacie badań eksperymentalnych wykazano, że dodając do materiału RT22 HC domieszki grafenu i SDBS osiąga się wyższą poprawę przewodności cieplnej niż stosując domieszki tlenku tytanu (IV) i SDBS. Badania wskazują także, że w zależności od zawartości wagowej nanocząstek grafenu (z zakresu 1 – 5%) uzyskuje się od ponad 3 do ok. 5 razy większą przewodność cieplną w ciele stałym i od 2 do ok.2.5 razy większą przewodność cieplną w cieczy, w odniesieniu do zmierzonej przewodności cieplnej bazowego RT22 HC. Natomiast dodanie domieszek tlenku tytanu (IV) i SDBS w zależności od zawartości masowej nanocząstek TiO_2 (z zakresu 1 - 5%) powoduje wzrost przewodności cieplnej od ponad 2.5 do ok. 3.5 razy w ciele stałym, oraz od 1.8 do ponad 2 razy w cieczy, w porównaniu do zmierzonej przewodności cieplnej bazowego RT22 HC. Natomiast badania materiału RT28 HC domieszkowanego nanocząstkami grafenu i SDBS wykazały, że w zależności od zawartości masowej nanocząstek (z zakresu 1 – 5%) odnotowuje się wzrost przewodności cieplnej od 1.2 do ok. 1.8 razy w ciele stałym i od 1.1 do ok. 1.4 razy w cieczy.

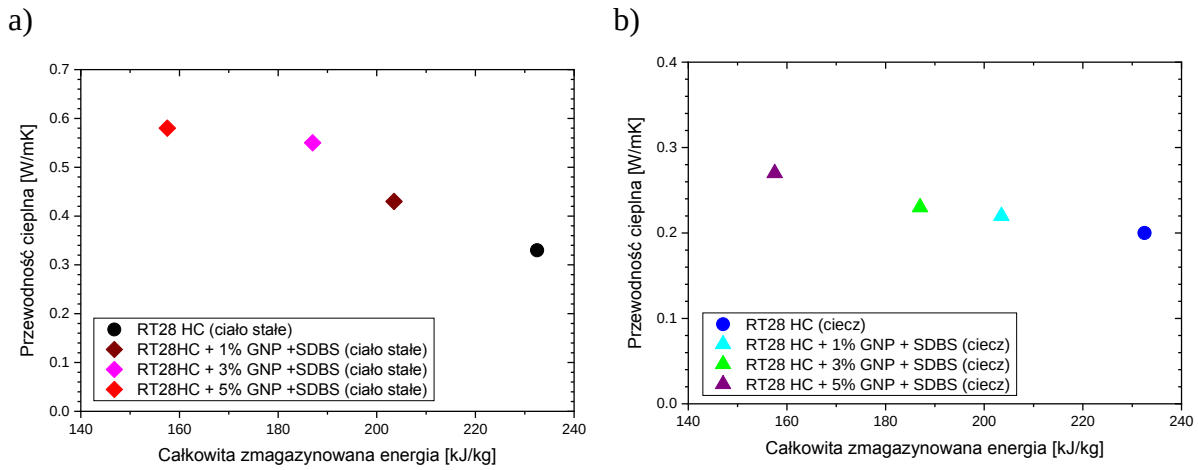
Z drugiej strony, dodawane domieszki nie wpłynęły na temperaturowy zakres przemiany fazowej, ale spowodowały zmniejszenie pojemności cieplej. W zależności od wagowej zawartości domieszki grafenu i SDBS zmniejszyły całkowitą zmagazynowaną energię dla RT22 HC o 9 – 28 %, a domieszki tlenku tytanu (IV) i SDBS o 16 – 24%. Dodanie nanocząstek grafenu i SDBS do RT28 HC spowodowało obniżenie zmagazynowanej energii o 8 – 32 %. Obniżenie pojemności cieplnej w porównaniu do bazowych PCM nastąpiło wskutek zmniejszenia udziału czystego PCM w mieszaninie (w NEPCM).

W przypadku zastosowań materiałów zmiennofazowych, gdzie wymagane jest szybkie pochłonięcie lub uwolnienie energii (np. w magazynach z PCM w systemach grzewczych lub chłodniczych), powinno się stosować materiały o jak najwyższym współczynniku przewodności cieplnej, czyli w przypadku badanych tutaj nano-domieszkowanych PCM o jak największej zawartości domieszek. Jednak w większości przypadków głównym czynnikiem

decydującym o wyborze materiału akumulacyjnego dla magazynu energii cieplnej (LHTES) jest jego wysoka pojemność cieplna. Z tego względu ważne jest, aby dla nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych znaleźć kompromis pomiędzy zwiększeniem przewodności cieplnej a redukcją pojemności cieplnej materiału. Dlatego dla badanych materiałów sporządzono charakterystyki przewodności cieplnej w zależności od całkowitej zmagazynowanej energii (średniej wartości z wyników dla ogrzewania i chłodzenia uzyskanych przy użyciu metody DSC), które przedstawiono na rys. 6.39 i 6.40.



Rys.6.39. Porównanie przewodności cieplnej i całkowitej zmagazynowanej energii „bazowego" RT22 HC i RT22 HC z domieszkami grafenu bądź tlenku tytanu (IV) i SDBS: a) wyniki w ciele stałym, b) wyniki w cieczy.



Rys.6.40. Porównanie przewodności cieplnej i całkowitej zmagazynowanej energii „bazowego" RT28 HC i RT28 HC z domieszkami grafenu i SDBS: a) wyniki w ciele stałym, b) wyniki w cieczy.

Z charakterystyk przedstawionych na rys. 6.39 – 6.40 wynika, że najmniejsze obniżenie zmagazynowanej energii (o ok. 8 – 9%) występuje przy 1% udziale masowym nanocząstek grafenu dla obu materiałów (RT22 HC i RT28 HC). Przy tym udziale następuje również wyraźna poprawa przewodności cieplnej względem dwóch bazowych PCM. Dlatego można

przyjąć, że dodatek nanocząstek grafenu o 1% udziale wagowym i SDBS może stanowić korzystny wybór między zwiększeniem przewodności cieplnej a zmniejszeniem pojemności cieplnej badanych materiałów zmiennofazowych.

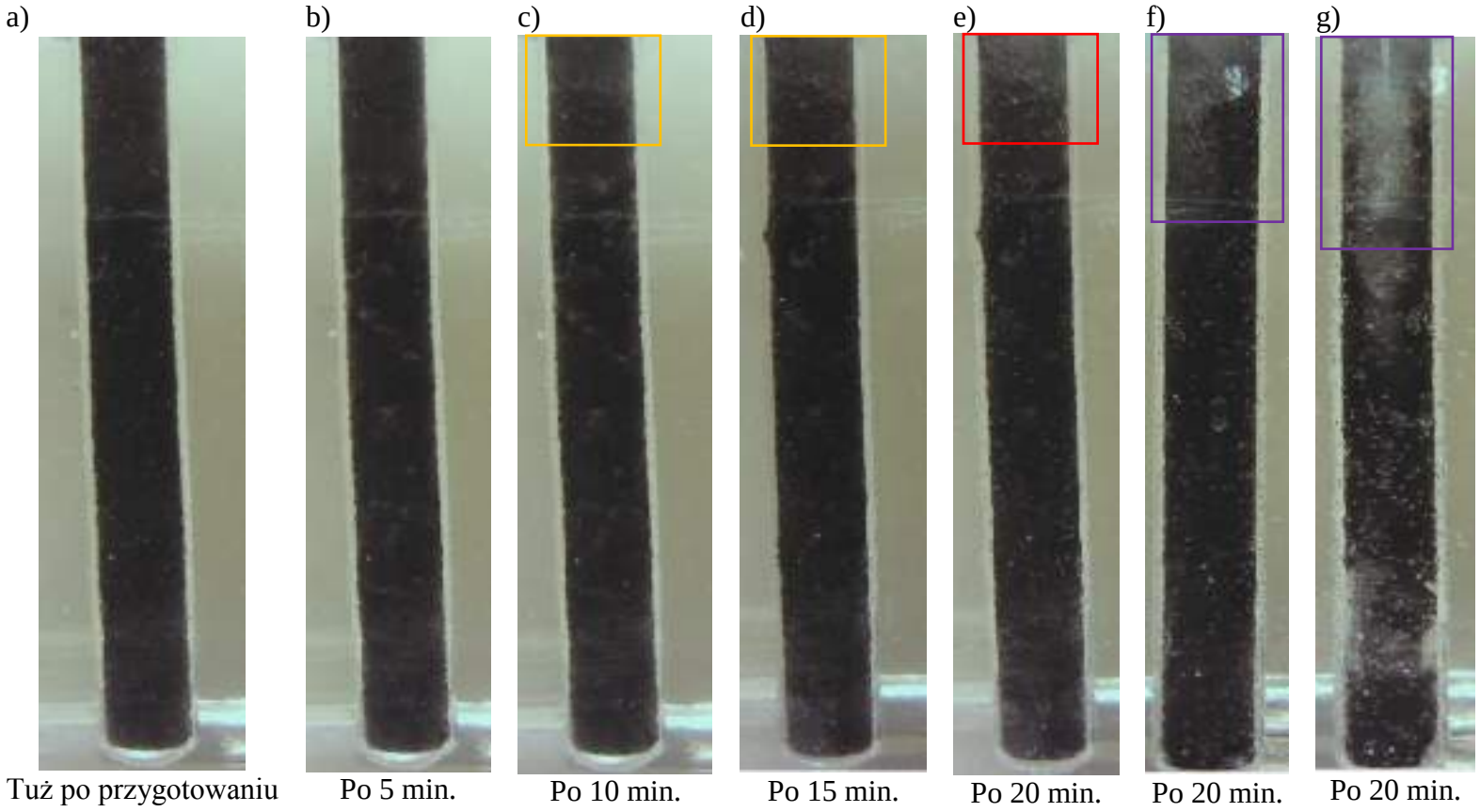
Podsumowując, w oparciu o prezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej wyniki badań eksperymentalnych, rekomenduje się stosowanie materiałów RT22 HC i RT28 HC z domieszkami grafenu o zawartości wagowej 1% stabilizowanymi SDBS, aby zintensyfikować wymianę ciepła i skrócić czas ładowania/rozładowania magazynów energii.

7. Badania wizualne stabilności NEPCMów

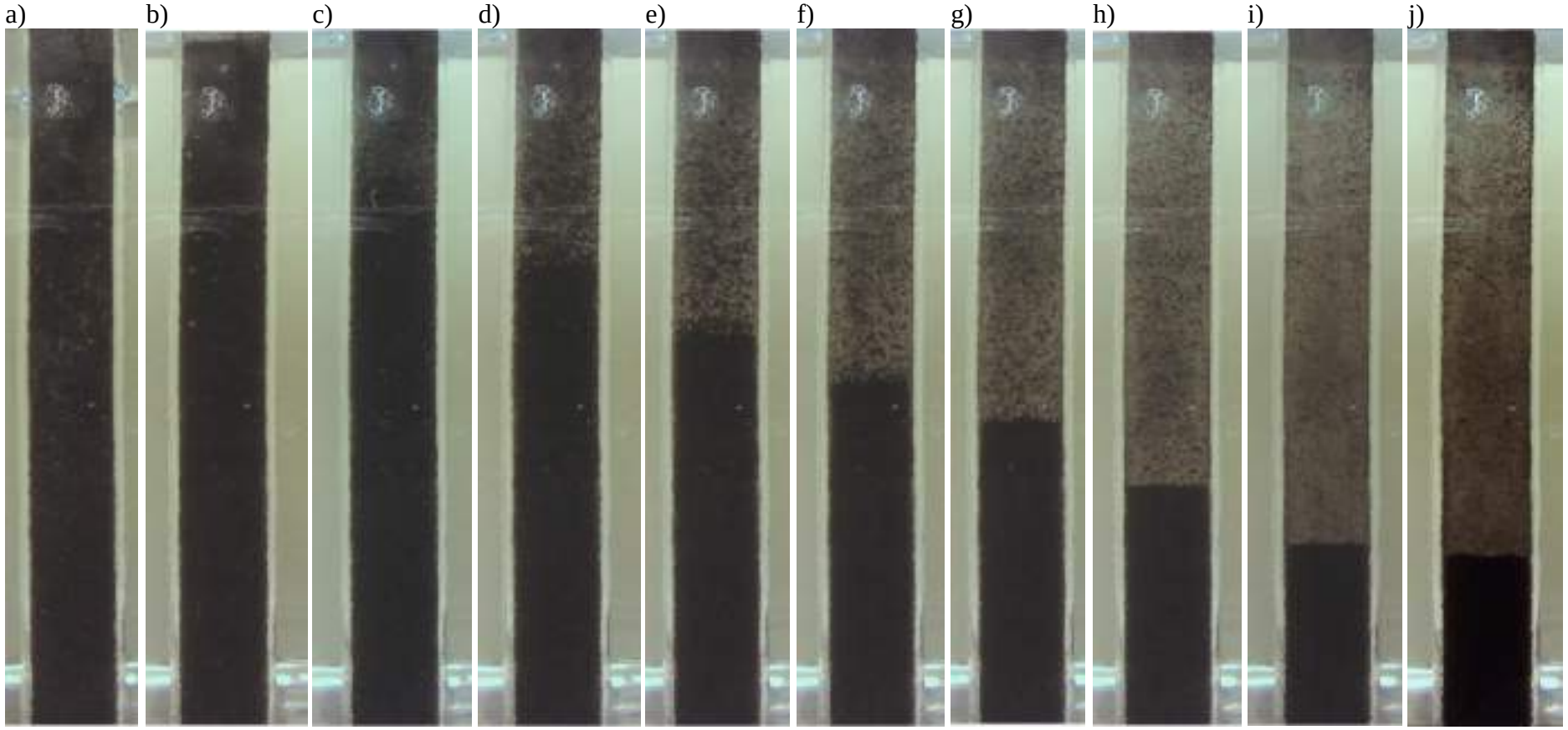
7.1. Problem sedymentacji – badania wizualne próbki PCM z domieszkami bez stabilizatora

W trakcie badań eksperymentalnych prezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej, zauważono występowanie problemu sedymentacji nanocząstek w próbce z przygotowanym nano-domieszkowanym PCM. Problem sedymentacji również został dostrzeżony przez innych badaczy w pracach [69, 114, 115], gdzie odnotowano, że rozwarstwienie PCM i nanocząstek następowało po pewnym czasie, kiedy NEPCM był w stanie ciekłym. Jest to problem nowy, który dopiero staje się tematem prac badawczych w dyskursie międzynarodowym. Chcąc ustalić jak przebiega sedymentacja nanocząstek oraz w którym momencie następuje rozwarstwienie w NEPCM bez stabilizatora, przeprowadzono badania wizualne. Badania polegały na rejestracji zachowania próbki NEPCM podczas jej chłodzenia i ogrzewania. Próbka materiału RT22 HC z nanocząstkami grafenu o udziale wagowym 3%, tuż po przygotowaniu (w stanie ciekłym) została zanurzona w zbiorniku z zimną wodą (o temp. ok. 13°C) w celu schłodzenia. Po zestaleniu i osiągnięciu równowagi termicznej, została przeniesiona do zbiornika z ciepłą wodą (o temp. ok. 30 °C) w celu ogrzania. W badaniach wizualnych do rejestracji obrazu (zdjęć) użyto kamerę USB8MP02G-SFV firmy ELP. Otrzymane w wyniku badań wizualnych serie zdjęć, przedstawiające zachowanie badanego NEPCM bez stabilizatora, zestawiono na rys. 7.1 dla chłodzenia oraz na rys. 7.2 dla ogrzewania obserwowanej próbki.

Wykonane badania wizualne podczas chłodzenia badanego NEPCM bez stabilizatora wskazują, że pomimo niezwłocznego (tuż po przygotowaniu) przeniesienia próbki do zimnej wody w celu jej szybkiego zestalenia, nastąpiła częściowa sedymentacja nanocząstek w górnej części próbki. Widoczna sedymentacja nanocząstek następowała już po 10 min od umieszczenia próbki z NEPCM w zimnej wodzie (patrz rys.7.1c, obszar zaznaczony pomarańczową obwódką). W wyniku sedymentacji nanocząstek w trakcie zestalania próbki NEPCM, w jej górnej części powstał pół-przeźroczysty obszar widoczny na rys. 7.1.e (zaznaczony kolorem czerwonym) o zmniejszonym stężeniu nanocząstek. Rozwarstwienie próbki NEPCM podczas zestalania było również widoczne po obrocie zestalonej, badanej próbki o 180° (patrz rys. 7.1.f i rys. 7.1.g – obszary oznaczone kolorem fioletowym). Natomiast badania wizualne podczas ogrzewania tej samej, wcześniej zestalonej próbki (z widocznym rozwarstwieniem w górnej części) wskazują, że w NEPCM bez stabilizatora występuje stopniowe rozwarstwienie PCM i nanocząstek już w trakcie topnienia. Ponadto badania wizualne wskazują, że po stopieniu część nanocząstek unosi się i porusza się w zawiesinie (patrz rys.7.2.i, rys. 7.2.j).



Rys. 7.1. Seria fotografii NEPCM bez stabilizatora (RT22 HC z nanocząstkami grafenu o udziale masowym 3%) podczas chłodzenia w zimnej wodzie: a) próbka tuż po przygotowaniu (ciecz) zanurzona w zimnej wodzie, b) próbka po 5 min. od umieszczenia w zimnej wodzie, c) próbka po 10 min., d) próbka po 15 min., e) próbka po 20 min. (koniec schładzania), f) próbka po 20 min. od umieszczenia w zimnej wodzie (próbka obrócona o 90 stopni, g) próbka po 20 min. od umieszczenia w zimnej wodzie (próbka obrócona o 180 stopni)



Rys. 7.2. Seria fotografii NEPCM bez stabilizatora (RT22 HC z nanocząstkami grafenu o udziale masowym 3%) podczas ogrzewania w ciepłej wodzie: a) zestalona próbka NEPCM tuż po umieszczeniu w ciepłej wodzie, b) próbka po 1 min. od umieszczenia w ciepłej wodzie, c) próbka po 1.5 min., d) próbka po 2 min., e) próbka po 2.2 min., f) próbka po 2.5 min., g) próbka po 3 min., h) próbka po 3.5 min., i) próbka po 4.5 min., j) próbka po 8 min..

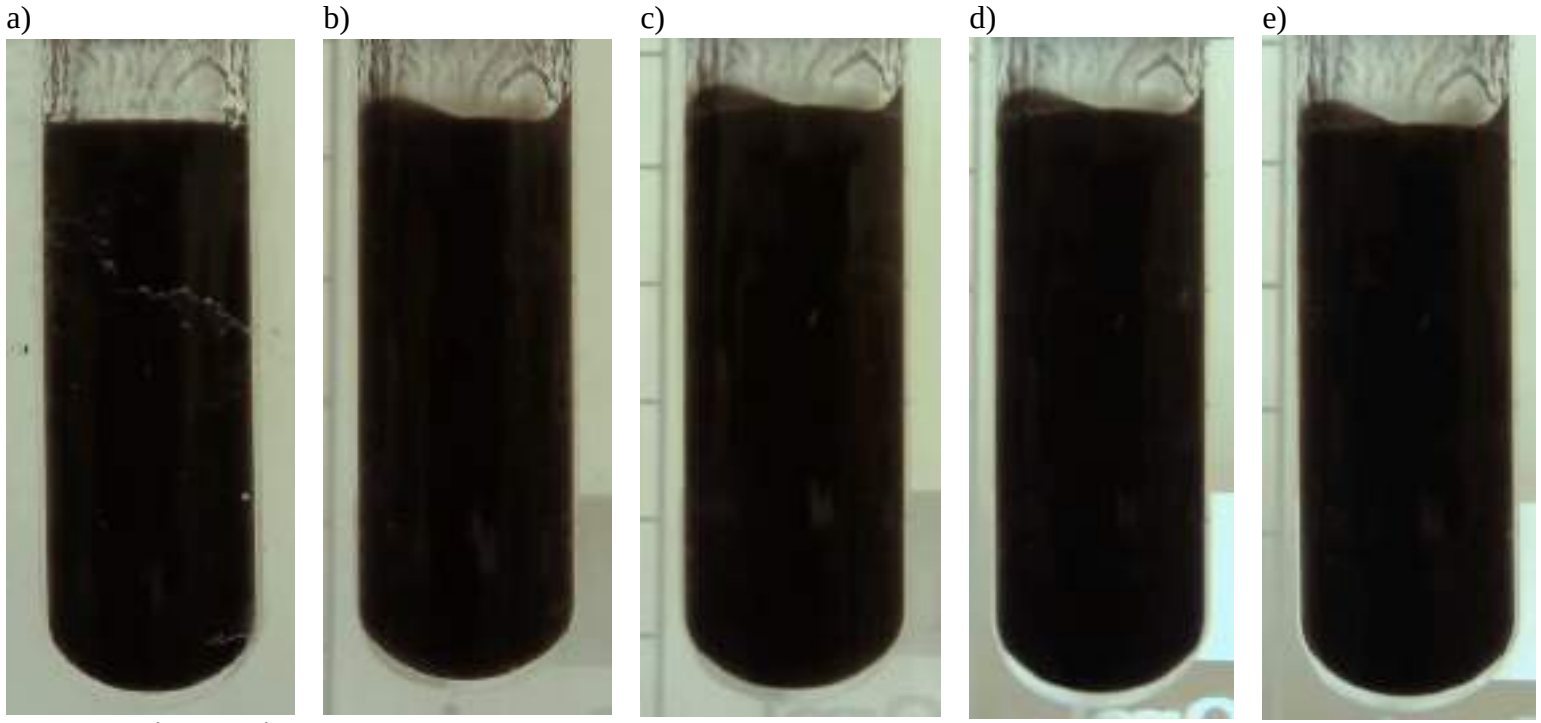
Zrealizowane badania wizualne chłodzenia i ogrzewania próbki z NEPCM potwierdziły tezę, że podczas badań wstępnych przewodności cieplnej RT22 HC z nanocząstkami grafenu przy użyciu rurowego aparatu Poensgena mogło dojść do rozwarstwienia NEPCM (w trakcie jego krzepnięcia). W wyniku rozwarstwienia NEPCM powstały obszary o mniejszym lokalnym stężeniu nanocząstek, wskutek czego zmierzono tylko niewielką poprawę przewodności cieplnej w ciele stałym.

7.2. Badania wizualne stabilności próbki PCM z domieszkami i stabilizatorem

Docelowe badania eksperymentalne własności termofizycznych NEPCM realizowano z dodatkiem stabilizatora – środka powierzchniowo czynnego, którego zadaniem jest utrzymanie jednorodnej zawiesiny nanocząstek w mieszaninie. Jak wykazały przeprowadzone badania eksperymentalne (szczegółowo opisane w podrozdziale 6.2) zastosowanie surfaktantu (stabilizatora) w postaci SDBS i użycie przy przygotowaniu NEPCM ultradźwięków, a więc wykorzystanie metod poprawy stabilności NEPCM wskazywanych w pracach [69, 82, 112, 114]), pozwoliło na otrzymanie znaczącej poprawy przewodnictwa cieplnego w PCM z nanocząstkami i wykonanie poprawnych pomiarów własności termofizycznych NEPCM.

Własne obserwacje (patrz rys. 6.5) oraz rezultaty badań z publikacji [114] wskazują, że dodanie stabilizatora pozwala na zachowanie stabilności NEPCM w stanie ciekłym nawet przez kilka godzin. Taki efekt działania stabilizatora jest wystarczający do realizacji pomiarów własności termofizycznych NEPCM. Jednak ze względu na potencjalne zastosowanie NEPCM, jako materiału akumulacyjnego w magazynach energii konieczne jest sprawdzenie stabilności NEPCM pod kątem długoterminowego zastosowania. Dlatego niezbędne jest określenie zachowania NEPCM podczas przemiany fazowej oraz stabilności zawiesiny nanocząstek po kilku cyklach przemian fazowych. W tym celu postanowiono przeprowadzić badania wizualne przy użyciu kamery wideo (model USB8MP02G-SFV firmy ELP) podczas chłodzenia i ogrzewania próbki NEPCM ze stabilizatorem – RT22 HC z SDBS oraz nanocząstkami grafenu o zawartości masowej 1%.

Badania wizualne przeprowadzono podobnie, jak dla opisanych wyżej NEPCM bez stabilizatora. Obserwowano najpierw proces chłodzenia, gdzie próbka ciekłego NEPCM ze stabilizatorem tuż po przygotowaniu została umieszczona w zimnej wodzie (o temp. ok. 14°C) do zestalenia, a następnie, po osiągnięciu pełnego zestalenia i równowagi termicznej, przeniesiona do zbiornika z ciepłą wodą (o temp. ok. 32°C). Serię zdjęć, przedstawiające zachowanie badanego NEPCM ze stabilizatorem, zestawiono na rys. 7.3 dla chłodzenia oraz na rys. 7.4 dla ogrzewania.



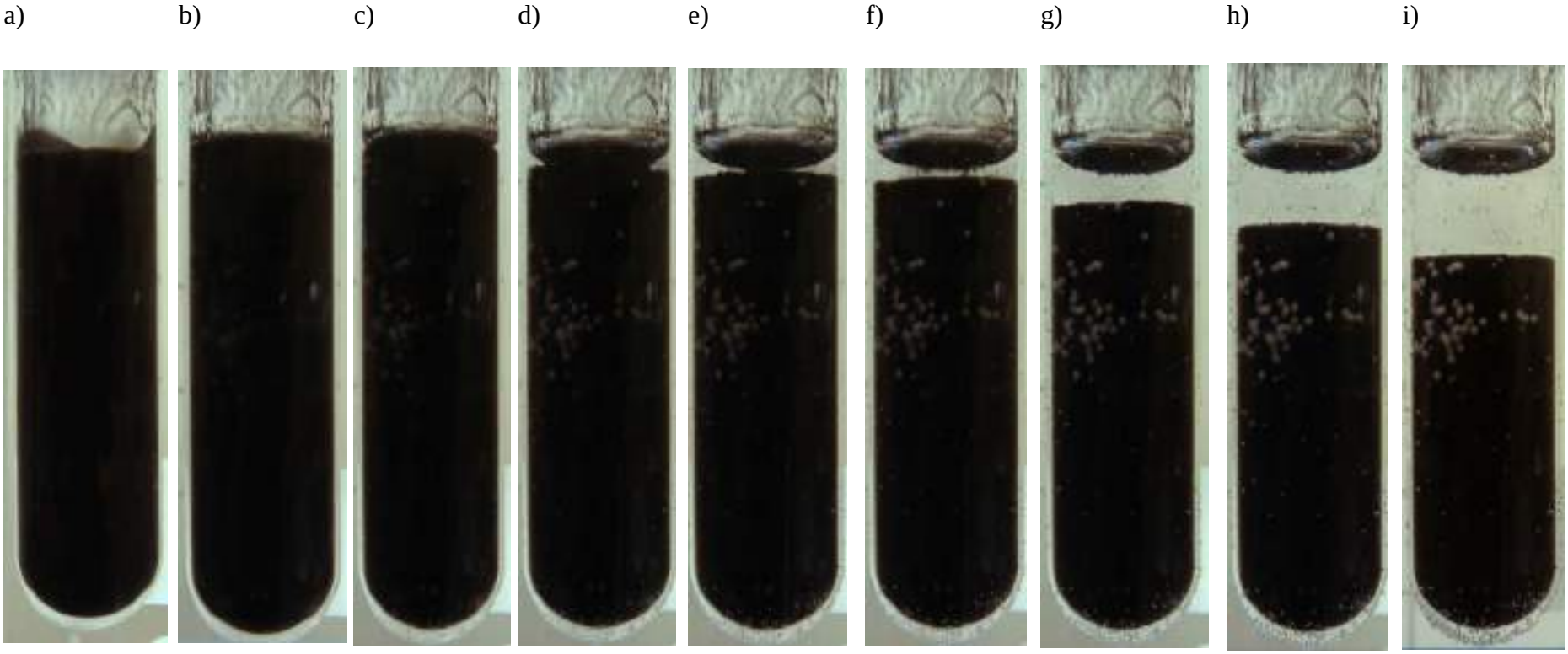
Rys. 7.3. Seria fotografii NEPCM ze stabilizatorem (RT22 HC z SDBS i nanocząstkami grafenu o udziale masowym 1%) podczas chłodzenia w zimnej wodzie: a) próbka tuż po przygotowaniu umieszczona w zimnej wodzie, b) próbka po 7 min. od umieszczenia w zimnej wodzie, c) próbka po 12 min., d) próbka po 20 min., e) próbka po 30 min.

Badania wizualne przebiegu chłodzenia badanego NEPCM ze stabilizatorem w zimnej wodzie (rys. 7.3) pokazują, że podczas zestalania nie nastąpiło widoczne rozwarstwienie nanocząstek, inaczej niż w NEPCM bez dodanego stabilizatora (por. rys. 7.1). Zatem dodanie stabilizatora pozwala na zestalanie NEPCM bez sedymentacji nanocząstek. Na tej podstawie należy sądzić, że podczas zestalania NEPCM ze stabilizatorem w rurowym aparacie Poensgena nie wystąpiło rozwarstwienie NEPCM lub wystąpiło w stopniu minimalnym – niezauważalnym. Z drugiej strony, NEPCM ze stabilizatorem SDBS, który uległ całkowitemu zestaleniu bez rozwarstwienia, po umieszczeniu go w ciepłej wodzie (patrz rys. 7.4) topi się i stopniowo rozwarstwia. W okresie od 4 min. do 10 min. od umieszczenia w pełni zestalonej próbki NEPCM ze stabilizatorem, zauważa się przy ściance w górnej części próbki powstawanie przejrzystego obszaru, który wraz z upływem czasu powiększa się, a jego granica przesuwa się w kierunku środka badanej próbki (patrz rys. 7.4.c – 7.4.e). Jest to skutek spadku napięcia powierzchniowego w zawiesinie, widoczny jako rozwarstwienie (patrz rys. 7.4.f), pod którym postępuje opadanie nanocząstek (patrz rys. 7.4.g – 7.4.i), aż do zebrania się sedymentu na dnie probówki.

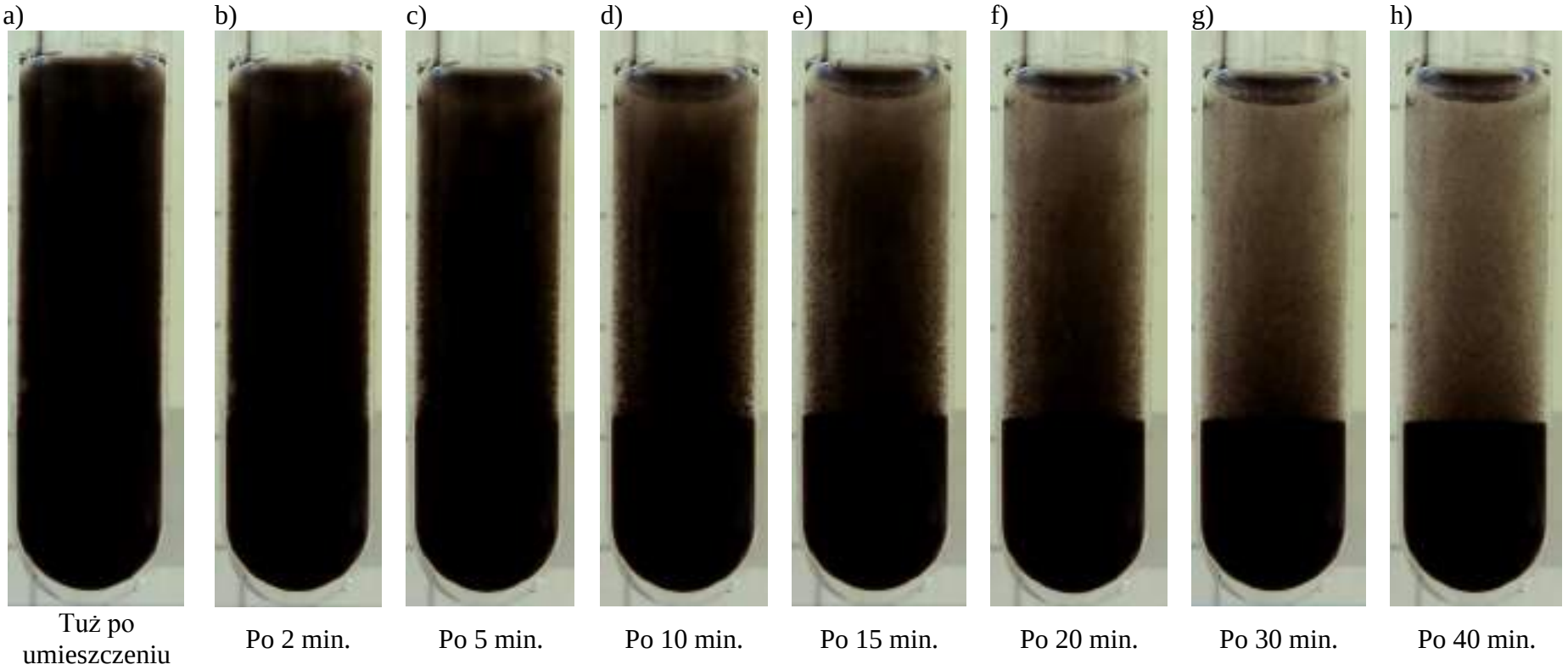
Pomimo ponownego wymieszania (wstrząśnięcia) tej rozwarstwionej próbki NEPCM (patrz rys. 7.5.a) i pozostawieniu jej w stanie ciekłym w wodzie o temp. ok. 31 °C, zauważa się po ok. 5 – 10 min. początek rozwarstwiania (rys. 7.5.c – rys. 7.5d) i ponowne, stopniowe opadanie nanocząstek na dno probówki (rys. 7.5.e – rys. 7.5.i).

Przeprowadzone badania wizualne wskazują, że podczas ogrzewania próbki NEPCM ze stabilizatorem przemiana fazowa powoduje, że stabilizator (surfaktant, w tym przypadku SDBS) przestaje działać lub jego działanie staje się ograniczone. Podobne zachowanie zauważono w pracy [116] dla organicznego PCM (RT50) z nanocząstkami tlenku żelaza i tlenku aluminium wraz ze stabilizatorem w postaci stearynianu sacharozy, gdzie odnotowano, że średnio po dwóch cyklach topnienia/krzepnięcia następowała sedymentacja nanocząstek.

Na podstawie przeprowadzonych badań wizualnych wnioskuje się, że przemiana fazowa powoduje osłabienie działania stabilizatora (surfaktantu), co powoduje, że NEPCM mimo dodatku SDBS nie jest stabilny w wielu cyklach przemian fazowych, co ogranicza jego przydatność w magazynach energii.



Rys. 7.4. Seria fotografii NEPCM ze stabilizatorem (RT22 HC z SDBS i nanocząstkami grafenu o udziale masowym 1%) podczas ogrzewania w ciepłej wodzie: a) zestalona próbka tuż po umieszczeniu w ciepłej wodzie, b) próbka po 1 min. od umieszczenia w ciepłej wodzie, c) próbka po 4 min., d) próbka po 8 min., e) próbka po 10 min., f) próbka po 12 min., g) próbka po 17 min., h) próbka po 22 min., i) próbka po 28 min.



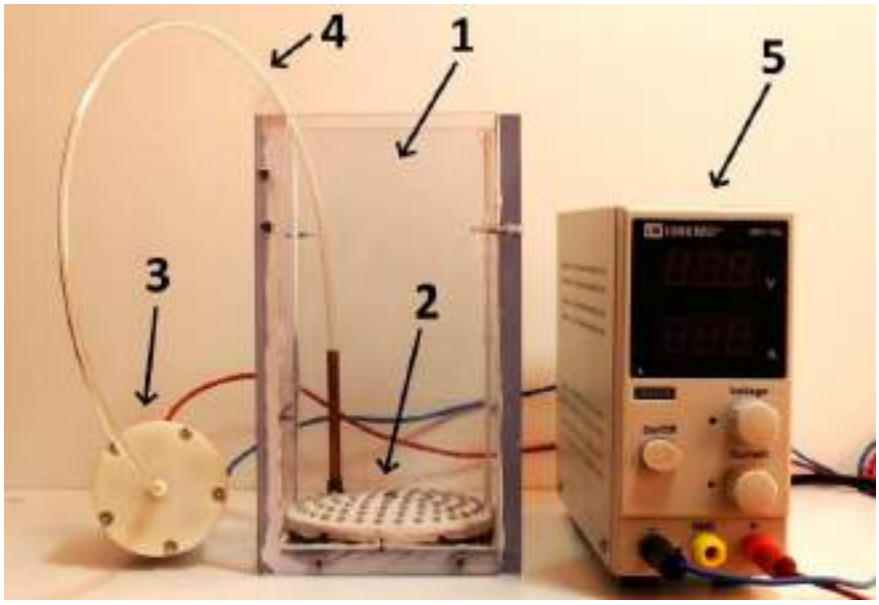
Rys. 7.5. Seria fotografii NEPCM ze stabilizatorem (RT22 HC z SDBS i nanocząstkami grafenu o udziale masowym 1%) - próbki, w której po ogrzaniu nastąpiła sedymentacja nanocząstek usunięta przez wstrząśnięcie próbki: a) próbka tuż po wymieszaniu, zanurzona w wodzie o temp. 31°C, b) próbka po 2 min. od umieszczenia w wodzie, c) próbka po 5 min., d) próbka po 10 min., e) próbka po 15 min., f) próbka po 20 min., g) próbka po 30 min., h) próbka po 40 min.

8. Propozycja nowej metody do przeciwdziałania sedymentacji nanocząstek z NEPCM

8.1. Zastosowanie barbotażu do przeciwdziałania sedymentacji nanocząstek z NEPCM

Występujący problem sedymentacji nanocząstek z NEPCM, nawet po dodaniu stabilizatora (surfaktantu), utrudnia w chwili obecnej użycie NEPCM (o przemianie fazowej ciało stałe–ciecz) w magazynach energii. Opierając się na rezultatach prac badawczych przedstawianych w rozdziałach 6 i 7, zauważa się, że aktualnie stosowane metody zapobiegania sedymentacji nie są skuteczne po wystąpieniu przejścia fazowego z ciała stałego w ciecz. Dlatego w rozprawie doktorskiej proponuje się użycie innej metody przeciwdziałania skutkom sedymentacji nanocząstek z NEPCM – zastosowanie procesu barbotażu.

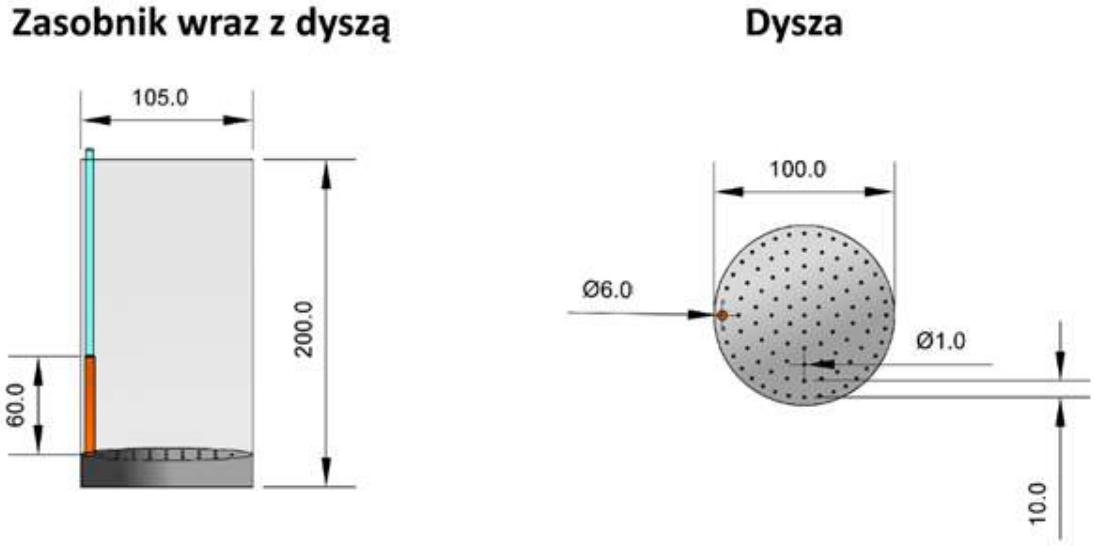
Opadanie nanocząstek w cieczy, mające miejsce podczas topnienia lub po pełnej zmianie stanu skupienia NEPCM w ciecz, powoduje rozwarstwianie nanocząstek w NEPCM i powstawanie na dnie sedymentu. Wykorzystanie barbotażu wywołanego generacją pęcherzy gazu (np. powietrza) na dnie zasobnika z NEPCM będzie powodować, że unoszące się pęcherze gazu, przepływające przez obszary ciekłego NEPCM zabierają z sobą wytrącone z NEPCM domieszki (nanocząstki). W efekcie stopniowego unoszenia części frakcji domieszek przez pęcherze gazu, nastąpi mieszanie się sedymentu i cieczy, a następnie ponowne uzyskanie początkowego stanu zawiesiny w NEPCM.



Rys. 8.1. Stanowisko badawcze do sprawdzenia wpływu procesu barbotażu na unoszenie i wymieszanie domieszek z PCM: 1 – zasobnik, 2- dysza wielootworowa, 3 – pompa membranowa, 4 – rurka łącząca dyszę z pompą, 5 – zasilacz laboratoryjny.

Chcąc sprawdzić, czy użycie barbotażu pozwoli na uniesienie i skuteczne wymieszanie domieszek z PCM, przygotowano stanowisko badawcze (patrz rys. 8.1) składające się z prostopadłościennego naczynia (zasobnika), dysz, pompy membranowej oraz zasilacza

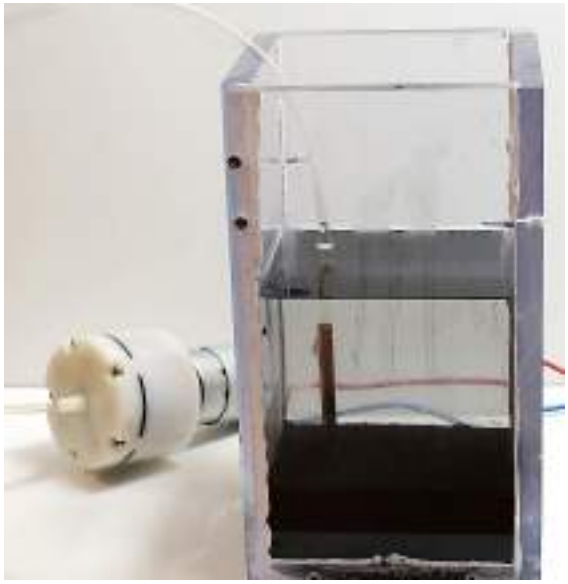
laboratoryjnego. Zasobnik został wykonany ze szkła akrylowego, dzięki czemu możliwa jest obserwacja wizualna przez ścianki. Do dna zasobnika przymocowano dyszę wielootworową która jest źródłem pęcherzyków do barbotażu. Wymiary dysz i zasobnika przedstawiono na rys. 8.2. Użyta do testów dysza posiadała 97 otworów o średnicy 1 mm oddalonych od siebie o ok. 10 mm, a także rurkę o średnicy 6 mm i długości 6 cm, do której przymocowano przewód doprowadzający powietrze (patrz rys 8.1). Generacja pęcherzy gazu w prezentowanym zasobniku z NEPCM następuje wskutek tłoczenia powietrza przez rurkę połączoną przez przewód z pompą membranową, zasilaną z zasilacza laboratoryjnego.



Rys. 8.2. Konstrukcja i wymiary (w mm) zasobnika i dyszy wielootworowej.

Badania na stanowisku pokazanym na rys. 8.1, dotyczące sprawdzenia skuteczności barbotażu w przeciwdziałaniu skutkom sedymentacji nanocząstek z NEPCM, polegały na wizualnym sprawdzeniu podnoszenia sedymentu domieszek przez pęcherze gazu (powietrza) i ich mieszania się z ciekłym PCM. Badania i obserwacje przeprowadzono na próbce NEPCM (RT22HC z nanocząstkami grafenu o udziale masowym 1% i SDBS), która przeszła przemianę fazową z ciała stałego w ciecz oraz w której nastąpiło widoczne rozwarstwienie domieszek (patrz rys. 8.3.). Do rejestracji obrazu (zdjęć) podczas testu użyto kamerę wideo USB8MP02G-SFV firmy ELP.

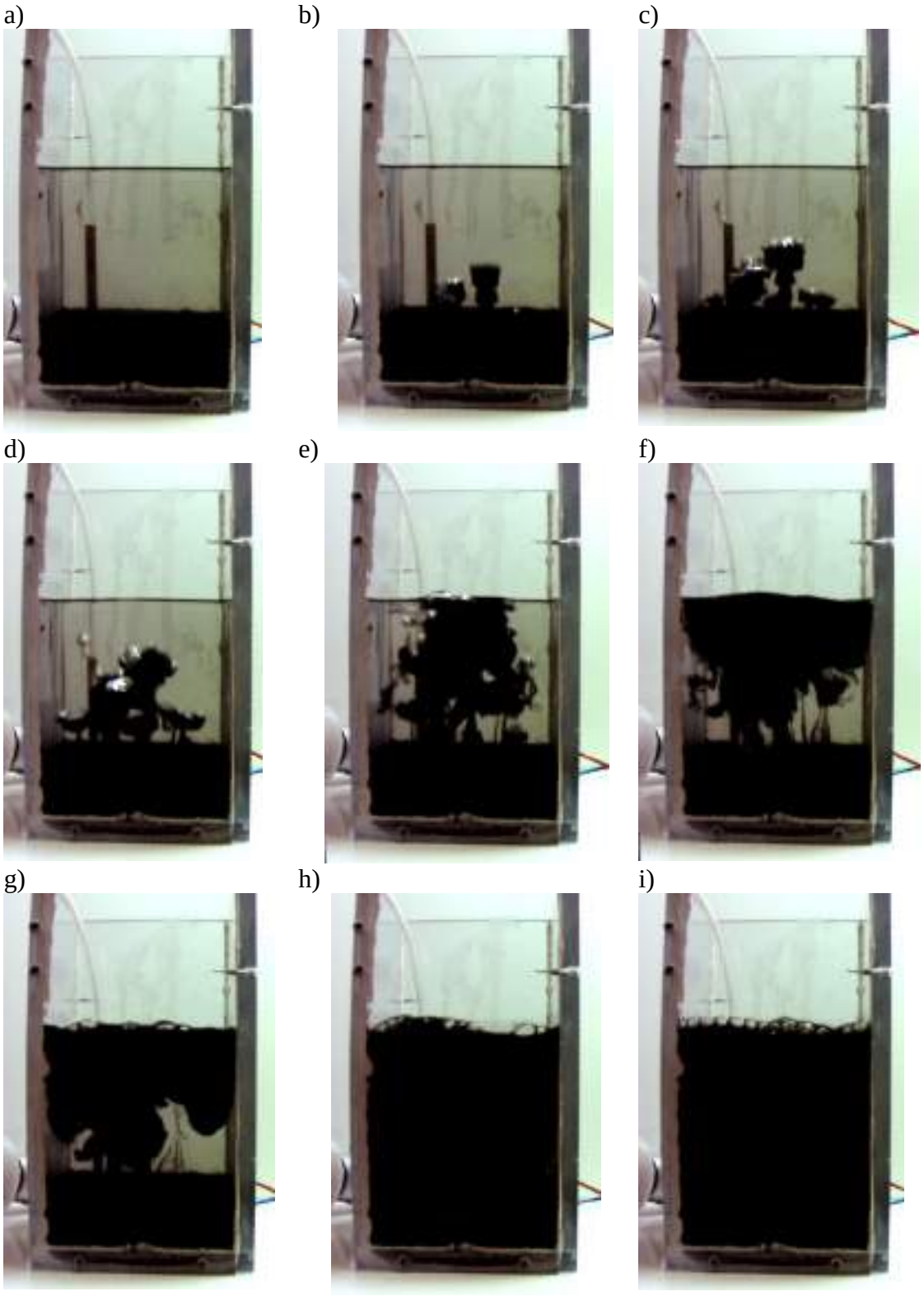
Test próbki NEPCM z widocznym rozwarstwieniem nanocząstek zaczynał się od uruchomienia barbotażu, czyli tłoczenia powietrza do otworów dyszy zamontowanej na dnie zasobnika przez pompą membranową. Pompa była zasilana prądem o napięciu 3 V i natężeniu 0.4 A, a wydatek tłoczonego powietrza wynosił ok. 4 l/min. Wypływ pęcherzyków powietrza z dyszy trwał przez ok. 1 min. Następnie pozostawiono mieszaninę i rejestrowano zachowanie zawiesiny nanocząstek. Serię zdjęć, przedstawiające badany NEPCM z widocznym na początku sedymentem nanocząstek, który następnie poddano barbotażowi, przedstawiono na rys. 8.4. Natomiast na rys. 8.5 przedstawiono zachowanie badanej próbki po zakończeniu barbotażu.



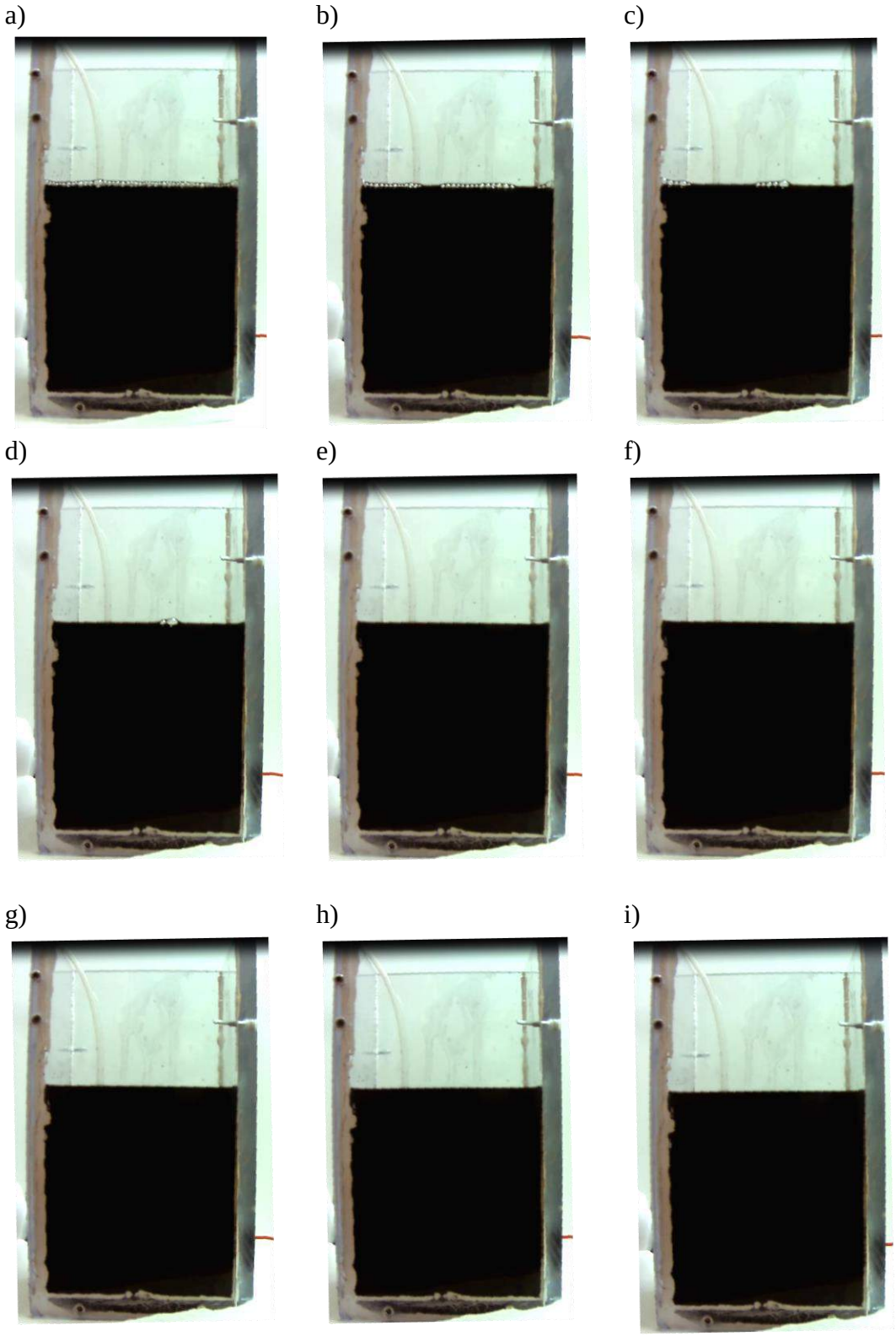
Rys. 8.3. Zasobnik wypełniony NEPCM z widocznym rozwarstwieniem (sedymentem) nanopłytek grafenu.

Na podstawie przeprowadzonego testu można potwierdzić, że zastosowanie barbotażu wywołało uniesienie z dna sedymentu domieszek już w pierwszych kilku sekundach działania pompy powietrza (patrz rys. 8.4b – 8.4.e), a następnie powodowało ponowne mieszanie domieszek z ciekłym PCM (patrz rys. 8.4f – 8.4i). Po zakończeniu tłoczenia powietrza do dyszy, a więc zaprzestaniu generacji pęcherzyków (barbotażu) na lustrze cieczy przez ok. 2–3 minuty utrzymywała się warstwa piany z pęcherzy powietrza, które następnie stopniowo zanikały (patrz rys. 8.5a – 8.5d). Ponowne wymieszanie PCM z domieszkami w wyniku powtórzenia barbotażu spowodowało, że w mieszaninie pozostawionej w temperaturze pokojowej (ok. 26°C) przez ok. 1 h 40 min. nie zauważono rozwarstwienia nanocząstek (patrz rys. 8.5e – 8.5i), a więc mieszanina zachowała przez ten czas stabilność.

Rezultaty badań wizualnych wykorzystania barbotażu do poderwania osadu domieszek i ponownego wymieszania ich z PCM wskazują, że jest on skuteczny. Wskazuje to na możliwość wykorzystania barbotażu w magazynach z nano-domieszkowanym PCM w sytuacji, kiedy NEPCM jest w stanie ciekłym i tuż przed chłodzeniem magazynu powodującym zestalanie NEPCM. Jednak, aby wykorzystywać proces barbotażu wymagane jest odpowiednie przystosowanie konstrukcji zmiennofazowego magazynu energii.



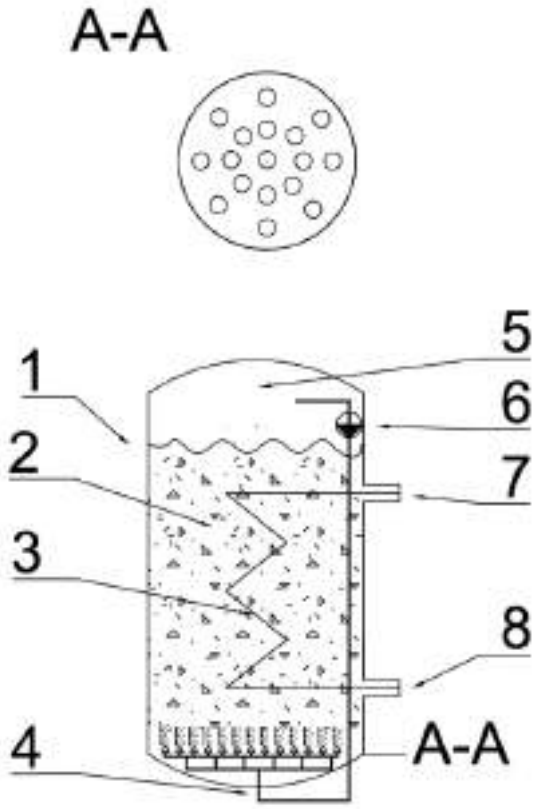
Rys. 8.4. Seria fotografii wykonanych podczas testów barbotażu w próbce ciekłego NEPCM (RT22 HC z domieszkami grafenu o udziale masowym 1% i SDBS), po przemianie fazowej, która spowodowała opadnięcie nanocząstek: a) tuż przed uruchomieniem barbotażu, b) ok. 1 s po włączeniu pompy, c) po ok. 1.5 s, d) po ok. 2 s, e) po ok. 2.5 s, f) po ok. 3 s, g) po ok. 4 s, h) po ok.10 s, i) po ok. 20 s.



Rys. 8.5. Seria fotografii pokazujących zachowanie próbki NEPCM (RT22 HC z domieszkami grafenu o udziale wagowym 1% i SDBS po przejściu przemiany fazowej) po zakończeniu barbotażu: a) tuż po zakończeniu barbotażu, b) po 2 min., c) po 4 min., d) po 8 min., e) po 15 min., f) po 25 min., g) po 60 min., h) po 1h 20 min., i) po 1 h 40 min.

8.2. Wytyczne dla magazynu energii z materiałami zmiennofazowymi z domieszkami

Bazując na rezultatach prac badawczych przeprowadzonych w prezentowanej rozprawie w rozdziałach 6–7 oraz przedstawionej powyżej skuteczności użycia barbotażu jako nowej metody do zapobiegania efektom sedymentacji domieszek z NEPCM (rozdział 8.1), opracowano wytyczne dla magazynu energii z materiałami zmiennofazowymi z domieszkami. Zaproponowano konstrukcję magazynu energii, którą przedstawiono na rys. 8.6.



Rys. 8.6. Propozycja konstrukcji nowego typu zmiennofazowego magazynu energii z nanoczątkami i aktywnym systemem barbotażu, pozwalającego na magazynowanie ciepła lub chłodu: 1 – zasobnik, 2 – PCM z nanocząstkami (NEPCM), 3 – wymiennik ciepła, 4 – płyta ze specjalnym układem dysz, 5 – poduszka powietrzna wewnątrz magazynu (miejsce pobierania powietrza), 6 – pompa tłocząca powietrze, 7, 8 – króciec wylotowy i wlotowy nośnika ciepła.

Zaproponowany nowy zmiennofazowy magazyn energii przeznaczony dla materiałów zmiennofazowych z domieszkami (NEPCM) (patrz rys. 8.6) tworzą następujące elementy konstrukcyjne: zasobnik, wymiennik ciepła, aktywny system barbotażu.

Zasobnik wypełniony materiałem zmiennofazowym z nanocząstkami (NEPCM) jest wyposażony w wymiennik ciepła (np. wężownice), przez który przepływa nośnik ciepła. Nośnik ciepła wpływa i wypływa odpowiednio przez króciec wlotowy i wylotowy. Zasobnik jest również wyposażony w aktywny system barbotażu, składający się z pompy i płyty ze specjalnym układem dysz powietrznych, połączonych ze sobą za pomocą węża. Płyta z dyszami jest umieszczona na dnie zasobnika (magazynu) i połączona z układem doprowadzającym

powietrze do dysz. Powietrze jest zasysane z poduszki powietrznej, utworzonej w górnej części zasobnika (powyżej PCM) i jest tłoczone przez pompę do układu dysz. W czasie, kiedy materiał zmiennofazowy z nanocząstkami (NEPCM) jest w stanie ciekłym, pęcherzyki powietrza wydostają się przez dysze. Powietrze jest zasysane z wnętrza zasobnika, aby miało zbliżoną temperaturę do temperatury ciekłego NEPCM. Pęcherzyki powietrza, przemieszczają się w cieczy do góry i powodują porywanie nanocząstek (domieszek), które zdążyły już opaść lub są w trakcie opadania, kierując je w stronę lustra cieczy, wskutek czego następuje wymieszanie materiału zmiennofazowego z nanocząstkami. Cyrkulacja powietrza wewnątrz magazynu powoduje zachowanie zbliżonej temperatury wtłaczanego powietrza i całej objętości ciekłego materiału zmiennofazowego, co jest trudniejsze do uzyskania w przypadku wtłaczania powietrza z zewnątrz (mającego zazwyczaj inną temperaturę oraz zawierającego wilgoć). Specjalny układ dysz to otwory, które rozmieszcza się równomiernie na płycie, aby zapewnić jednolity rozpływ pęcherzy w danej objętości i zapewnić ciągłość ruchu nanocząstek. Liczba dysz jest uzależniona od pola powierzchni podstawy zbiornika (zasobnika). Zakłada się, aby liczba dysz przypadających na jednostkę powierzchni podstawy zbiornika wyrażoną w decymetrach kwadratowych, wynosiła od 20 do 150, a średnica otworów dysz mieściła się w zakresie od 0.1 do 1.0 mm, w zależności od zastosowanego materiału zmiennofazowego oraz wielkości magazynu ciepła. Pompa tłocząca powietrze z poduszki powietrznej wewnątrz zasobnika wymaga zasilania zewnętrznego.

Proponowana nowa konstrukcja zmiennofazowego magazynu energii dzięki możliwości generacji pęcherzyków powietrza (zastosowanie procesu barbotażu) niweluje efekt sedymentacji nanocząstek, który dotychczas stanowił problem w długoterminowym wykorzystaniu materiałów zmiennofazowych z nanocząstkami w magazynach ciepła lub chłodu. Dlatego może zwiększać zakres zastosowania NEPCM w rozwiązaniach długoterminowych.

Prezentowana tutaj propozycja nowej konstrukcji zmiennofazowego magazynu energii została zgłoszona do Urzędu Patentowego RP, jako zgłoszenie patentowe (nr **P.443098**). pt. „*Urządzenie i sposób magazynowania ciepła i/lub chłodu*” . W dniu 01.10.2024r. została wydana decyzja o udzieleniu patentu - Patent Nr 246199 (nr zgłoszenia P.443098) pt. “Urządzenie i sposób magazynowania ciepła i/lub chłodu”. Twórcy patentu: Paulina Roksana Rolka, Tomasz Przybyliński, Roman Kwidziński, Marcin Lackowski. Patent udzielono na rzecz: Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk, Gdańsk, Polska.

9. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych dotyczących poprawy przewodności cieplnej niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych w wyniku dodania do nich wybranych domieszek, wpływu domieszek na dotychczasową zdolność tych materiałów do akumulacji energii, a także możliwość zastosowania PCM z domieszkami w magazynach energii.

Najważniejsze rezultaty z przeprowadzonych prac badawczych to:

- Wybór metod określania własności termofizycznych materiałów zmiennofazowych, w efekcie czego opracowano dwa stanowiska badawcze – stanowisko do pomiarów pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej przy użyciu metody T-history (z zastosowaniem komór termicznych własnego projektu) oraz stanowisko do pomiarów przewodności cieplnej z użyciem rurowego aparatu Poensgena (zaproponowano własną konstrukcję urządzenia pomiarowego), a otrzymane wyniki porównano z pomiarami otrzymanymi innymi metodami i za pomocą urządzeń komercyjnych.

- Badania eksperymentalne przewodności cieplnej bazowych niskotemperaturowych organicznych PCMów przeprowadzone przy użyciu dwóch odmiennych metod (metody gorącego drutu i rurowego aparatu Poensgena) wskazują, że:
  a) przewodność cieplna RT22 HC w ciele stałym wynosi ok. 0.14 – 0.18 W/m·K, natomiast w cieczy ok. 12 W/m·K,
  b) przewodność cieplna RT 28 HC w ciele stałym wynosi ok. 0.31 – 0.33 W/m·K, a w cieczy ok. 0.13 – 0.2 W/m·K,
  c) wyniki otrzymane przy użyciu rurowego aparatu Poensgena własnej konstrukcji są w dobrej zgodności z wynikami pomiarów wykonanych przy użyciu komercyjnego urządzenia TEMPOS (działającego w oparciu o metodę gorącego drutu),
  d) metoda rurowego aparatu Poensgena może być stosowana do określania współczynnika przewodności cieplnej PCMów i NEPCMów w ciele stałym oraz w cieczy.

- Badania eksperymentalne pojemności cieplnej i temperatury przejścia fazowego bazowych niskotemperaturowych organicznych PCMów przeprowadzone przy użyciu dwóch różnych metod (T-history i DSC) wskazują, że:
  a) całkowita zmagazynowana energia dla bazowego RT22 HC w zakresie 14 – 29°C wynosi ok. 190 kJ/kg w procesie ogrzewania i ok. 180 kJ/kg w procesie chłodzenia (średnio ok. 185 kJ/kg), a przejście fazowe odbywa się w zakresie temperatur 18 – 23°C,
  b) całkowita zmagazynowana energia dla bazowego RT28 HC w zakresie 21 – 36°C wynosi ok. 258 kJ/kg w procesie ogrzewania i ok. 227 kJ/kg w procesie chłodzenia (średnio ok. 244 kJ/kg), a przejście fazowe odbywa się w zakresie temperatur 25 – 31°C,
  c) porównanie wyników dla całkowitej zmagazynowanej energii określonej trzema różnymi metodami (T-history i DSC użytymi w badaniach eksperymentalnych oraz metodą 3LC – deklaracje producenta) wskazuje na uzyskanie dobrej zgodności (uwzględniając niepewności pomiarowe),
  d) materiał RT28 HC wykazuje przechłodzenie.

- Badania eksperymentalne przewodności cieplnej niskotemperaturowych organicznych PCMów z domieszkami (NEPCMów) wykazały, że:
  a) dodanie domieszek w postaci nanocząstek o wysokim przewodnictwie cieplnym – nanocząstek grafenu lub nanocząstek tlenku tytanu (IV) wraz ze stabilizatorem (dodecylobenzenosulfonian sodu, SDBS) powoduje poprawę przewodności cieplnej RT22 HC i RT28 HC,
  b) wraz ze wzrostem zawartości masowej zastosowanych domieszek następuje na ogół wzrost przewodności cieplnej tych materiałów,
  c) dodając do materiału RT22 HC domieszki grafenu i SDBS osiąga się wyższą poprawę przewodności cieplnej niż stosując domieszki tlenku tytanu (IV) i SDBS,
  d) po dodaniu nanocząstek grafenu (o udziale masowym z zakresu 1 – 5%) i SDBS do RT22 HC osiągnięto od 3 do ok. 5 razy większą przewodność cieplną w ciele stałym i od 2 do ok. 2.5 razy wyższą w cieczy, w odniesieniu do przewodności cieplnej bazowego RT22 HC,
  e) po dodaniu nanocząstek grafenu (o udziale masowym z zakresu 1 – 5%) i SDBS do RT28 HC osiągnięto wzrost przewodności cieplnej od 1.2 do 1.8 razy w ciele stałym i od 1.1 do ok. 1.4 razy w cieczy, w odniesieniu do przewodności cieplnej bazowego RT28 HC.

- Badania eksperymentalne pojemności cieplnej i temperatury przejścia fazowego niskotemperaturowych organicznych PCM z domieszkami potwierdziły, że:
  a) zastosowane domieszki nie wpływają na zmianę temperaturowego zakresu przemiany fazowej RT22 HC i RT28 HC,
  b) domieszki nanocząstek grafenu (o zawartości masowej 1 – 5%) i SDBS zmniejszyły całkowitą zmagazynowaną energię RT22 HC o 9 – 28 %, a domieszki tlenku tytanu (IV) (o zawartości masowej z zakresu 1 – 5%) i SDBS o 16 – 24%,
  c) domieszki nanocząstek grafenu (o zawartości masowej 1 – 5%) i SDBS spowodowały obniżenie całkowitej zmagazynowanej energii dla RT28 HC o 8 – 32 %.

- Opracowanie charakterystyk przewodności cieplnej w funkcji pojemności cieplnej dla materiałów RT22 HC i RT28 HC z domieszkami pozwala wybrać kompromis pomiędzy zwiększeniem przewodności cieplnej a redukcją pojemności cieplnej NEPCM, który dla materiałów na bazie RT22 HC i RT28 HC zaproponowano dla dodatku domieszek nanocząstek grafenu o 1% udziale masowym i SDBS. Należy jednak zaznaczyć, że indywidualne rozwiązania konstrukcyjne magazynów mogą wymagać innych parametrów domieszek. Wymaga to oddzielnych analiz dla konkretnych rozwiązań konstrukcyjnych.

- Badania eksperymentalne i wizualne stabilności niskotemperaturowych PCM z domieszkami potwierdziły problem sedymentacji nanocząstek w NEPCM i występowanie rozwarstwienia nanocząstek po pewnym czasie, nawet w przypadku zastosowania dodatkowo stabilizatora (surfaktantu SDBS). Prawdopodobnie przejście fazowe z ciała stałego w ciecz powoduje zmianę napięcia powierzchniowego w zawiesinie, a więc zakończenie działania stabilizatora i opadanie nanocząstek. W konsekwencji prowadzi to do zaniku poprawy własności termofizycznych NEPCM z biegiem czasu i wyklucza zastosowanie NEPCM bez wprowadzenia dodatkowych rozwiązań konstrukcyjnych w magazynach energii.

- W dążeniu do podjęcia działań ukierunkowanych na możliwość stosowania PCM z domieszkami w magazynach energii, zaproponowano zastosowanie barbotażu jako nowej metody do przeciwdziałania skutkom sedymentacji nanocząstek w NEPCM, która pozwala na skuteczne porywanie z dna osadu nanocząstek i ponowne ich mieszanie z PCM w stanie ciekłym, co potwierdziły przeprowadzone badania wizualne.

- Przeprowadzona analiza wyników pomiarów eksperymentalnych, badań wizualnych oraz zdobyte doświadczenie w trakcie realizacji pracy doktorskiej pozwoliło na opracowanie wytycznych dla magazynu energii z materiałami zmiennofazowymi z domieszkami oraz na przedstawienie propozycji nowej konstrukcji magazynu energii (magazynu ciepła/chłodu).

Podsumowując, w oparciu o przedstawione powyżej wyniki zrealizowanych prac badawczych można stwierdzić, że stawiany cel pracy doktorskiej został osiągnięty.

Stawiana teza została potwierdzona, gdyż osiągnięto znaczącą poprawę przewodnictwa cieplnego niskotemperaturowych organicznych PCM (RT22 HC i RT28 HC) w wyniku zastosowania domieszek w postaci nanocząstek grafenu i SDBS lub nanocząstek tlenku tytanu (IV) i SDBS, a także wykazano, że wzrost współczynnika przewodności cieplnej jest zależny od udziału masowego stosowanych domieszek. Badania wykazały również, że dodawanie tych samych domieszek o tym samym udziale wagowym do różnych organicznych PCM nie powoduje jednakowej poprawy współczynnika przewodności cieplnej.

Ponadto zadania cząstkowe zostały również zrealizowane, gdyż:
- potwierdzono, że dodanie domieszek powoduje zmniejszenie pojemności cieplnej, czyli zdolności materiału akumulacyjnego do gromadzenia energii, a stopień redukcji zmagazynowanej energii jest zależny od udziału masowego zastosowanych domieszek; tym samym niezbędne jest opracowywanie charakterystyk pojemności cieplnej NEPCM w zależności od zawartości masowej domieszek i charakterystyk przewodności cieplnej NEPCM w zależności od ich pojemności cieplnej, w celu określenia kompromisu między zwiększeniem współczynnika przewodności cieplnej a redukcją pojemności cieplnej;
- przedstawiono, że dodawanie domieszek do PCM w celu zwiększenia przewodnictwa cieplnego jest problematyczne ze względu na sedymentację nanocząstek w NEPCM i brak stabilności zawiesiny nanocząstek, co dotychczas skłaniało do dyskwalifikacji zastosowania NEPCM w magazynach energii; jednak zaproponowanie wykorzystania procesu barbotażu oraz opracowanie specjalnych wytycznych dla konstrukcji magazynu stwarza szansę na stosowanie w przyszłości nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych w magazynach energii.

Wyciągając wnioski z realizowanych prac badawczych prezentowanych w rozprawie doktorskiej opracowano wytyczne dla nowej konstrukcji magazynu energii przeznaczonego dla nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych.

Bibliografia

[1] IPCC, 2021: Podsumowanie dla Decydentów. W: Zmiana Klimatu 2021: Fizyczne Podstawy Naukowe. Wkład I Grupy Roboczej do Szóstego Raportu Oceny Międzyrządowego Zespołu ds. Zmiany Klimatu. [V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (red.)]. Cambridge University Press. W druku.

[2] Komunikat 03/2021 interdyscyplinarnego Zespołu doradczego do spraw kryzysu klimatycznego przy prezesie PAN na temat perspektyw dekarbonizacji wytwarzania energii elektrycznej w Polsce, Polska Akademia Nauk, kwiecień 2021.

[3] Biuletyn Europejski Biura Analiz Sejmowych. Numer specjalny. 2020, nr 3(45), ISSN 2657-876X, dostęp online: https://orka.sejm.gov.pl/WydBAS.nsf/0/897CE040E89D255AC12587F3002C4B73/$file/BE_045_NS_006.pdf [dostęp 04.07.2022]

[4] Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiej, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego I Komitetu Regionów. Plan REPowerEU. SWD(2022) 230 Final. Bruksela, dnia 18.5.2022 r., COM(2022) 230 Final. Dostęp online: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:fc930f14-d7ae-11ec-a95f-01aa75ed71a1.0010.02/DOC_1&format=PDF [dostęp 23.06.2022r.]

[5] Eurostat. Energy, transport and environment statistics. 2020 Edition. Statistical Books, Eurostat, 2020, ISBN 978-92-76-20736-8, ISSN 2363-2372, doi:10.2785/522192, KS-DK-20-001-EN-N. https://ec.europa.eu/eurostat/documents/3217494/11478276/KS-DK-20-001-EN-N.pdf/06ddaf8d-1745-76b5-838e-013524781340?t=1605526083000 [dostęp 06.07.2022r.]

[6] Ürge-Vorsatz D., Cabeza L., Serrano S., Barreneche C., Petrichenko K., Heating and cooling energy trends and drivers in buildings, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41, 85-98. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.039

[7] IEA (2020), *Is cooling the future of heating?*, IEA, Paris. Dostęp online: https://www.iea.org/commentaries/is-cooling-the-future-of-heating [dostęp 12.07.2022r.]

[8] Red. nauk. Chwieduk D., Jaworski M., Energetyka odnawialna w budownictwie. Magazynowanie energii, 2018, PWN, Wydanie I, ISBN 978-83-01-20046-6, Warszawa.

[9] Domański R., Magazynowanie energii cieplnej, 1990, PWN, ISBN 83-01-09397-8, Warszawa.

[10] Lizana J., Chacartegui R., Barrios-Padura A., Ortiz C., Advanced low-carbon energy measures based on thermal energy storage in buildings: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82, Part 3, 3705-3749, ISSN 1364-0321, https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.093.

[11] Tatsidjodoung P., Le Pierrès N., Luo L, A review of potential materials for thermal energy storage in building applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18, 327-349, ISSN 1364-0321, https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.025.

[12] Sarbu I., Sebarchievici C., A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage, Sustainability, 2018, 10(1),191. https://doi.org/10.3390/su10010191.
[13] Melcer A., Klugmann – Radziemska E., Lewandowski W., Materiały zmiennofazowe. Właściwości, klasyfikacja, zalety i wady, Przemysł chemiczny, 2012, 91/7, 1000 – 1011.
[14] Mehling H., Cabeza L., Heat and Cold Storage with PCM. An up to Date Introduction into Basics and Applications, 2008, Springer, ISBN 978-3-540-68556-2, Berlin.
[15] Kalaiselvam S., Parameshwaran R., Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability: Systems Design, Assessment and Applications, 2014, Academic Press, ISBN 978-0-12-417291-3. https://doi.org/10.1016/C2013-0-09744-7
[16] **Kapica P.**, Karwacki J., 2018, Kryteria wyboru i przegląd materiałów zmiennofazowych mogących mieć zastosowanie w współpracy z instalacjami chłodniczymi, Materiały konferencyjne 50 Dni Chłodnictwa. Aktualne trendy w rozwiązaniach technicznych urządzeń i systemów chłodniczych, klimatyzacyjnych, wentylacyjnych oraz pomp ciepła, 2018, Wyd. SYSTHERM, Poznań, ISBN 978-83-61265-17-7, 121- 132.
[17] Cabeza L., Advances in Thermal Energy Storage Systems. Methods and Applications, 2015, Woodhead Publishing, ISBN 978-1-78242-088-0. https://doi.org/10.1016/C2013-0-16453-7
[18] **Rolka P.**, Karwacki J., Jaworski M. Compatibility Tests between Three Commercially Available Organic PCMs and Metals Typically Used in Fin-and-Tube Heat Exchangers, Materials, 2021, 14(18), 5172. https://doi.org/10.3390/ma14185172
[19] Jaworski M., Materiały zmiennofazowe (PCM) do zastosowań w budownictwie, Polska Energetyka Słoneczna, 2008, tom 1-4, 57 – 60.
[20] Ostrý M., Bantová S., Struhala K., Compatibility of Phase Change Materials and Metals: Experimental Evaluation Based on the Corrosion Rate, Molecules, 2020, 25(12), 2823. https://doi.org/10.3390/molecules25122823
[21] Browne M., Boyd E., McCormack S., Investigation of the corrosive properties of phase change materials in contact with metals and plastic, Renewable Energy, 2017, 108, 555-568. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.082
[22] Strona internetowa przedstawiająca urządzenie chłodzące o nazwie MiraCradle®: https://miracradle.com/product.html [dostęp 21.08.2022r.]
[23] Huang J., Luo Y.,3 Weng M., Yu J., Sun L., Zeng H., Liu Y., Zeng W.,8 Min Y.,Guo Z., Advances and Applications of Phase Change Materials (PCMs) and PCMs-based Technologies, ES Materials and Manufacturing, 2021, 13, 23-39. https://www.espublisher.com/journals/articledetails/458/
[24] Bartkowiak G., Kierunki rozwoju odzieży inteligentnej, Bezpieczeństwo Pracy : nauka i praktyka, Centralny Instytut Ochrony Pracy - Państwowy Instytut Badawczy, 2010, nr 1, 18 – 22.
[25] Weng Y., Cho P., Chang C., Chen S., Heat pipe with PCM for electronic cooling, Applied Energy, 2011, 88, 5, 1825-1833. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.004 .

[26] Jaworski M., Thermal performance of heat spreader for electronics cooling with incorporated phase change material, Applied Thermal Engineering, 2012, 35, 212-219. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.10.036 .

[27] Malik M., Dincer I., and Rosen M. A., Review on use of phase change materials in battery thermal management for electric and hybrid electric vehicles., Int. J. Energy Res., 2016, 40, 1011– 1031. https://doi.org/10.1002/er.3496

[28] Sevugan A., Pradeep M., Krishnaswamy A., Karunamurthy K., Battery Thermal Management System for electric vehicles using Phase Change Materials, Materials Today: Proceedings, 2022, 51, Part 3, 1604-1611. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.468 .

[29] Mahamudul H., Silakhori M., Henk Metselaar I., Ahmad S., Mekhilef S., Development of a temperature regulated photovoltaic module using phase change material for Malaysian weather condition, Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2014, 8,11–12, 1243– 1245.

[30] Hasan A., McCormack S. J., Huang M. J., Sarwar J., Norton B., Increased photovoltaic performance through temperature regulation by phase change materials: Materials comparison in different climates, Solar Energy, 2015, 115, 264–276. https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.02.003 .

[31] Stropnik R., Stritih U., Increasing the efficiency of PV panel with the use of PCM, Renewable Energy, 2016, 97, 671-679. https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.06.011 .

[32] Mårtensson B., Karlsson T., Cooling integrated solar panels using Phase Changing Materials, Master of Science in Engineering: Mechanical Engineering with emphasis on Innovative and Sustainable Product Development, Faculty of Engineering, Blekinge Institute of Technology, Karlskrona, Sweden, 2018.

[33] Cabeza L., Castellón C., Nogués M., Medrano M., Leppers R., Zubillaga O., Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings, Energy and Buildings, 2007, 39 (2), 113-119. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.03.030 .

[34] Kuznik F., Virgone J., Roux J., Energetic efficiency of room wall containing PCM wallboard: A full-scale experimental investigation, Energy and Buildings, 2008, 40, 2, 148-156. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2007.01.022 .

[35] Athienitis A., Liu C., Hawes D., Banu D., Feldman D., Investigation of the Thermal Performance of a Passive Solar Test-Room with Wall Latent Heat Storage, Building and Environment, 1997, 32, 5, 405-410. https://doi.org/10.1016/S0360-1323(97)00009-7

[36] Karlessi T., Santamouris M., Synnefa A., Assimakopoulos D., Didaskalopoulos P., Apostolakis K., Development and testing of PCM doped cool colored coatings to mitigate urban heat island and cool buildings, Building and Environment, 2011, 46, 3, 570-576. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.09.003.

[37] Baetens R., Jelle B., Gustavsen A., Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review, Energy and Buildings, 2010, 42, 9,1361-1368. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.03.026 .

[38] Lee K., Medina M., Raith E., Sun X., Assessing the integration of a thin phase change material (PCM) layer in a residential building wall for heat transfer reduction and

management, 2015, Applied Energy, 137, 699-706. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.003 .
[39] Berardi U., Soudian S., Experimental investigation of latent heat thermal energy storage using PCMs with different melting temperatures for building retrofit, 2019, Energy and Buildings, 185, 180-195. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.12.016 .
[40] Yanbing K., Yi J., Yinping Z., Modeling and experimental study on an innovative passive cooling system—NVP system, Energy and Buildings, 2003, 35, 4, 417-425. https://doi.org/10.1016/S0378-7788(02)00141-X .
[41] Zalba B., Marín J., Cabeza L., Mehling H., Free-cooling of buildings with phase change materials, International Journal of Refrigeration, 2004, 27, 8, 839-849. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2004.03.015 .
[42] Butala V., Stritih U., Experimental investigation of PCM cold storage, Energy and Buildings, 2009, 41, 3, 354-359. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2008.10.008 .
[43] Nallusamy N., Sampath S., Velraj R., Experimental investigation on a combined sensible and latent heat storage system integrated with constant/varying (solar) heat sources, Renewable Energy, 2007, 32, 7, 1206-1227, https://doi.org/10.1016/j.renene.2006.04.015
[44] Meenakshi Reddy R., Nallusamy N., Hemachandra Reddy K., The Effect of PCM Capsule Material on the Thermal Energy Storage System Performance, International Scholarly Research Notices, 2014, 529280. https://doi.org/10.1155/2014/529280
[45] Sekret R., Starzec P., Magazynowanie chłodu z wykorzystaniem ciepła przemiany fazowej woda-lód, Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, 2021, 52/12, 5 – 11.
[46] Vérez D., Borri E., Crespo A., Mselle B., de Gracia Á., Zsembinszki G., Cabeza L., Experimental Study on Two PCM Macro-Encapsulation Designs in a Thermal Energy Storage Tank, Appl. Sci., 2021, 11, 6171. https://doi.org/10.3390/app11136171
[47] Xu T., Chiu J., Palm B., Sawalha S., Experimental investigation on cylindrically macro-encapsulated latent heat storage for space heating applications, Energy Conversion and Management, 2019, 182, 166-177. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.056
[48] Xu T., Humire E., Trevisan S., Ignatowicz M., Sawalha S., Chiu J., Experimental and numerical investigation of a latent heat thermal energy storage unit with ellipsoidal macro-encapsulation, Energy, 2022, 238, Part B, 121828. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121828 .
[49] Cabeza L., Zsembinszki G., Martín M., Evaluation of volume change in phase change materials during their phase transition, Journal of Energy Storage, 2020, 28, 101206. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101206 .
[50] Longeon M., Soupart A., Fourmigue J.F., Bruch A., Marty P., Experimental and numerical study of annular PCM storage in the presence of natural convection, Applied Energy, 2013, 112, 175-184. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.007
[51] Esapour M., Hamzehnezhad A., Rabienataj Darzi A.A., Jourabian M., Melting and solidification of PCM embedded in porous metal foam in horizontal multi-tube heat storage system, Energy Conversion and Management, 2018, 171, 398-410. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.086

[52] Hosseini M.J., Rahimi M., Bahrampoury R., Experimental and computational evolution of a shell and tube heat exchanger as a PCM thermal storage system, International Communications in Heat and Mass Transfer, 2014, 50, 128-136. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.11.008

[53] Hu M., Xu T., Chiu J., Experimental analysis of submerged coil and encapsulated slab latent heat storage, Applied Thermal Engineering, 2022, 209, 118259. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118259

[54] Dogkas G., Koukou M., Konstantaras J., Pagkalos C., Lymperis K., Stathopoulos V., Coelho L., Rebola A., Vrachopoulos M., Investigating the performance of a thermal energy storage unit with paraffin as phase change material, targeting buildings' cooling needs: an experimental approach, International Journal of Thermofluids, 2020, 3–4, 100027. https://doi.org/10.1016/j.ijft.2020.100027 .

[55] Rahimi M., Ranjbar A.A., Ganji D.D., Sedighi K., Hosseini M.J., Bahrampoury R., Analysis of geometrical and operational parameters of PCM in a fin and tube heat exchanger, International Communications in Heat and Mass Transfer, 2014, 53, 109-115. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.02.025 .

[56] Medrano, M.; Yilmaz, M.O.; Nogués, M.; Martorell, I.; Roca, J.; Cabeza, L.F. Experimental evaluation of commercial heat exchangers for use as PCM thermal storage systems. Appl. Energy 2009, 86, 2047–2055. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.01.014

[57] Helm M., Hagel K., Pfeffer W., Hiebler S., Schweigler C., Solar Heating and Cooling System with Absorption Chiller and Latent Heat Storage – A Research Project Summary, Energy Procedia, 2014, 48, 837-849. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.097 .

[58] Kaizawa H., Kawai A., Jozuka N., Senda Maruoka T., Maruoka N., Akiyama T., Thermal and flow behaviors in heat transportation containers using phase change materialEnergy Convers. Manag., 49 (4) (2008), pp. 698-706. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.07.022

[59] Wang W., Guo S., Li H., Yan J., Zhao J., Li X., Ding J., Experimental study on the direct/indirect contact energy storage container in mobilized thermal energy system (M-TES), Applied Energy, 2014, 119, 181-189. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.058

[60] Ravotti R., Fellmann O., Lardon N., Fischer L.J., Stamatiou A., Worlitschek J., Synthesis and Investigation of Thermal Properties of Highly Pure Carboxylic Fatty Esters to Be Used as PCM, Applied Sciences, 2018, 8(7), 1069. https://doi.org/10.3390/app8071069

[61] Ravotti R., Fellmann O., Lardon N., Fischer L.J., Stamatiou A., Worlitschek J., Analysis of Bio-Based Fatty Esters PCM's Thermal Properties and Investigation of Trends in Relation to Chemical Structures, Applied Sciences, 2019, 9(2), 225. https://doi.org/10.3390/app9020225

[62] Septiadi W. N., Rizkiantoro C., Alim M., Ramadhani D., Adi M. N. P., The Battery Thermal Management System Based on Animal Fat as Phase Change Material and Heat Pipe for Electric Vehicles Application, 7th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT), 2022, 38-45, doi: 10.1109/ICEVT55516.2022.9924848.

[63] Rubio-Pérez G., Muñoz-Rujas N., Aguilar F., Ravotti R., Müller L., Montero E., Evolution of the Study of Phase Diagram of Binary and Ternary Mixtures Involving Fatty Acid Esters, Materials, 2021, 14, 369. https://doi.org/10.3390/ma14020369

[64] Ghadim H., Shahbaz K., Al-Shannaq R., Farid M., Binary mixtures of fatty alcohols and fatty acid esters as novel solid-liquid phase change materials, International Journal of Energy Research, 2019, 43, 14, 7711- 8928. https://doi.org/10.1002/er.4852

[65] Wang C., Wang S., Cheng X., Zhang Y., Wang Z., Research progress and performance improvement of phase change heat accumulators, Journal of Energy Storage, 2022, 56, Part A, 105884. https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105884.

[66] Abokersh M. H., Osman M., El-Baz O., El-Morsi M., Sharaf O., Review of the phase change material (PCM) usage for solar domestic water heating systems (SDWHS)., 2018, Int. J. Energy Res., 42, 329– 357. doi: 10.1002/er.3765.

[67] Sheikholeslami M., Nematpour Keshteli A., Babazadeh H., Nanoparticles favorable effects on performance of thermal storage units, Journal of Molecular Liquids, 2020, vol. 300, 112329. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112329.

[68] Delgado-Diaz W., Stamatiou A., Maranda S.,Waser R., Worlitschek J, Comparison of Heat Transfer Enhancement Techniques in Latent Heat Storage, Appl. Sci., 2020, vol. 10, 5519. https://doi.org/10.3390/app10165519

[69] Williams J.D., Peterson G.P., A Review of Thermal Property Enhancements of Low-Temperature Nano-Enhanced Phase Change Materials, Nanomaterials, 2021, 11, 2578. https://doi.org/10.3390/nano11102578

[70] Jebasingh B. E., Arasu A. V., A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications, Energy Storage Materials, 2020, 24, 52 – 74. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.031 .

[71] Sari A., Karaipekli A., Kaygusuz K., Fatty acid/expanded graphite composites as phase change material for latent heat thermal energy storage Energy Sources, 2008, Part A Recovery, Util. Environ. Eff., 30 , 464-474. DOI: 10.1080/15567030601003700

[72] Zeng J. L., Cao Z., Yang D. W., Sun L. X., Zhang L., Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material, J Therm Anal Calorim, 2010, 101, 385–389. DOI 10.1007/s10973-009-0472-y

[73] Ghossein R., Hossain M., Khodadadi J., Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based silver nanostructure-enhanced phase change materials for thermal energy storage, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, vol. 107, 697-711. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.059

[74] Wu S.Y., Wang H., Xiao S., An investigation of melting/freezing characteristics of nanoparticle-enhanced phase change materials, J. Therm. Anal. Calorim, 2012, 110, 1127. DOI: 10.1007/s10973-011-2080-x

[75] Han L., Zhang X., Ji J., Ma K., Research progress on the influence of nano-additives on phase change materials, Journal of Energy Storage, 2022, Volume 55, Part D, 105807. https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105807 .

[76] Temel Ü.N., Çiftçi B.Y., Determination of thermal properties of A82 organic phase change material embedded with different type nanoparticles, Isı Bilimi Ve Tek. Derg., 2018, 38, 75–85.

[77] Zeng J. L., Cao Z., Yang D. W., Sun L. X., Zhang L., Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material, J Therm Anal Calorim, 2010, 101, 385–389. DOI 10.1007/s10973-009-0472-y

[78] Arshad A., Jabbal M., Darkwa L., Weston N., Yan Y., Development of TiO2/RT–35HC based nanocomposite phase change materials (NCPCMs) for thermal management applications, Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2021, vol. 43, 100865. https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100865

[79] Motahar S., Nikkam N., Alemrajabi A., Khodabandeh R., Toprak M., Muhammed M., Experimental investigation on thermal and rheological properties of n-octadecane with dispersed TiO2 nanoparticles, International Communications in Heat and Mass Transfer, 2014, vol. 59, 68-74. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.10.016 .

[80] Harikrishnan S., Magesh S., Kalaiselvam S., Preparation and thermal energy storage behaviour of stearic acid–TiO2 nanofluids as a phase change material for solar heating systems, Thermochimica Acta, 2013, vol. 565, 137-145. https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.001 .

[81] Radhakrishnan N., Thomas S., Sobhan, C.B., Characterization of thermophysical properties of nano-enhanced organic phase change materials using T-history method, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, vol. 140, 2471–2484. https://doi.org/10.1007/s10973-019-08976-1

[82] Arshad A., Jabbal M., Yan Y., Preparation and characteristics evaluation of mono and hybrid nano-enhanced phase change materials (NePCMs) for thermal management of microelectronics, Energy Conversion and Management, 2020, vol. 205, 112444. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112444 .

[83] Ho C. J., Gao J. Y., Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material., International Communications in Heat and Mass Transfer, 2009, 36, 467–470. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.01.015

[84] Colla L., Fedele L., Mancin S., Buonomo B., Ercole D., Manca O., Nano-PCMs for passive electronic cooling applications, Journal of Physics: Conference Series, 2015, 655, 012030. DOI 10.1088/1742-6596/655/1/012030

[85] Colla L., Fedele L., Mancin S., Danza L., Manca O., Nano-PCMs for enhanced energy storage and passive cooling applications, Applied Thermal Engineering, 2017, vol.110, 584-589. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.161 .

[86] Shirazi H.N., Mohebbi F., Azadi Kakavand M.R., He B., Rabczuk T., Paraffin nanocomposites for heat management of lithium-ion batteries: a computational investigation, Journal of Nanomaterials, 2016, vol. 2016, 1-10. https://doi.org/10.1155/2016/2131946

[87] Fan L., Fang X., Wang X., Zeng Y., Xiao Y., Yu Z. T., Xu X., Hu Y. C., Cen K.F., Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of

paraffin-based nanocomposite phase change materials, Applied Energy, 2013, vol. 110, 163-172. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.043 .

[88] Choi H., Lee J., Hong H., Kang Y. T., Thermal conductivity and heat transfer performance enhancement of phase change materials (PCM) containing carbon additives for heat storage application, International Journal of Refrigeration, 2014, 42, 112-120. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.02.004

[89] Zou D., Ma X., Liu X., Zheng P., Hu Y.,Thermal performance enhancement of composite phase change materials (PCM) using graphene and carbon nanotubes as additives for the potential application in lithium-ion power battery, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, vol. 120, 33-41. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.12.024 .

[90] Sheikh Y., Orhan M., Umair M., Mehaisi E., Azmeer A., Variation in cooling performance of a bio-based phase change material by adding graphene nanoplatelets with surfactants, International Journal of Thermofluids, 2022, vol. 16, 100201. https://doi.org/10.1016/j.ijft.2022.100201 .

[91] Jeon J., Jeong S., Lee J., Seo J., Kim S., High thermal performance composite PCMs loading xGnP for application to building using radiant floor heating system, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 101, 51–56. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.02.028

[92] Li M., A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity, Applied Energy, 2013, vol. 106, 25-30. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.031 .

[93] Barreneche C., Martín M., Calvo-de la Rosa J., Majó M., Fernández, A.I., Own-Synthetize Nanoparticles to Develop Nano-Enhanced Phase Change Materials (NEPCM) to Improve the Energy Efficiency in Buildings, Molecules, 2019, 24, 1232. https://doi.org/10.3390/molecules24071232

[94] Harikrishnan, S.; Kalaiselvam, S. Preparation and Thermal Characteristics of CuO-Oleic Acid and Nanofluids as a Phase Change Material. Thermochimica Acta, 2012, 533, 46–55. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.018

[95] Aichouni M., Alshammari N., Khedher N., Aichouni M., Experimental Evaluation of Nano-Enhanced Phase Change Materials in a Finned Storage Unit, Engineering, Technology & Applied Science Research, 2020, vol. 10, No. 3, 5814-5818 .

[96] Yu S., Jeong S., Chung O., Kim S., Bio-based PCM/carbon nanomaterials composites with enhanced thermal conductivity, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, vol. 120, Part B, 549-554. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.09.037.

[97] **Rolka P.**, Przybylinski T., Kwidzinski R., Lackowski M., The heat capacity of low-temperature phase change materials (PCM) applied in thermal energy storage systems, Renewable Energy, 2021, 172, 541-550. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.038

[98] **Rolka P.**, Kwidzinski R., Przybylinski T., Tomaszewski A., Thermal Characterization of Medium-Temperature Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage Using the T-History Method, Materials 2021, 14 (23), 7371; https://doi.org/10.3390/ma14237371

[99] **Rolka P.**, Przybylinski T., Kwidzinski R., Lackowski M., Thermal properties of RT22 HC and RT28 HC phase change materials proposed to reduce energy consumption in heating

and cooling systems, Renewable Energy, 2022, 197, 462-471. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.07.080

[100] **Kapica P.**, Karwacki J., Użycie metody T-History do określenia termicznych własności materiałów zmiennofazowych, Materiały konferencyjne 50 Dni Chłodnictwa. Aktualne trendy w rozwiązaniach technicznych urządzeń i systemów chłodniczych, klimatyzacyjnych, wentylacyjnych oraz pomp ciepła, 2018, Wyd. SYSTHERM, Poznań, ISBN 978-83-61265-17-7, 121- 132.

[101] **Kapica P.**, Karwacki J., Bykuć S., The use of the T-history method to estimate thermal capacity and latent heat for RT15 and RT18 materials, E3S Web of Conferences, 70, 01008 (2018), HTRSE-2018. https://doi.org/10.1051/e3sconf/201808

[102] Strona internetowa producenta Trójwarstwowego kalorymetru (3LC) W&A: http://www.wunda.tech/ [dostęp 12.01.2022r.]

[103] Höhlein S.. König-Haagen A.. Brüggemann D.. Thermophysical Characterization of MgCl2·6H2O. Xylitol and Erythritol as Phase Change Materials (PCM) for Latent Heat Thermal Energy Storage (LHTES). Materials. 2017. 10(4). 444. https://doi.org/10.3390/ma10040444

[104] Kenfack F.. Bauer M.. Innovative Phase Change Material (PCM) for Heat Storage for Industrial Applications. Energy Procedia. 2014. 46. 310-316. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.187

[105] Palacios A., Cong L., Navarro M.E., Ding Y., Barreneche C., 2019, Thermal conductivity measurement techniques for characterizing thermal energy storage materials – A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 108, 32–52. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.020

[106] Specyfikacje dotyczące jakości i badań dla Materiałów Zmiennofazowych – PCM. Phase Change Material (Phasenwechselmaterial) Gütesicherung Quality Assurance RAL-GZ 896. German Institute For Quality Assurance And Certification. Reg. Assoc. Bonn. March 2018: https://www.pcm-ral.org/pdf/RAL_GZ_896_Phase_Change_Material_Edition_March_2018.pdf [dostęp online 16.01.2023r.]

[107] Sobieski W.. Termodynamika w eksperymentach. Wydanie I. Uniwersytet Warmińsko – Mazurski. Olsztyn. Polska. 2015 : http://pracownicy.uwm.edu.pl/wojsob/pliki/2015-termodynamika/termodynamika.pdf [dostęp 19.07.2023r.]

[108] Broszura informacyjna producenta urządzenia DSC Q2000 TA: https://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2012%20DSC%20Brochure%20r1.pdf [dostęp 19.01.2023r.]

[109] Instrukcja obsługi analizatora własności termicznych TEMPOS firmy METER Group: http://publications.metergroup.com/Manuals/20645%20TEMPOS_Manual_Web.pdf [dostęp 20.07.2023r.]

[110] Zhang Y.. Jiang Y.. Jiang Y. A simple method. the T-history method. of determining the heat of fusion. specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. Meas. Sci. Technol. 1999;10:201–205. DOI 10.1088/0957-0233/10/3/015.

[111] Marín. J.M.; Zalba. B.; Cabeza. L.F.; Mehling. H. Determination of enthalpy-temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: Improvement to temperature dependent properties. Meas. Sci. Technol. 2003. 14. 184–189. DOI 10.1088/0957-0233/14/2/305

[112] Haghighi E. B.. Nikkam N.. Saleemi M..Behi M.. Mirmohammadi S.A.. Poth H.. Khodabandeh R.. Toprak M.S.. Muhammed M.. Palm B.. Shelf stability of nanofluids and its effect on thermal conductivity and viscosity. Meas. Sci. Technol.. 2013. 24. 105301. DOI 10.1088/0957-0233/24/10/105301

[113] Babapoor A., Karimi G., Thermal properties measurement and heat storage analysis of paraffin nanoparticles composites phase change material: Comparison and optimization, Applied Thermal Engineering, 2015, 90, 945-951. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.07.083

[114] Choi D.H., Lee J., Hong H., Kang Y.T., Thermal conductivity and heat transfer performance enhancement of phase change materials (PCM) containing carbon additives for heat storage application, Int. J. Refrig., 2014, 42, 12-120. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.02.004

[115] Radhakrishnan N., Thomas S., Sobhan, C.B. Characterization of thermophysical properties of nano-enhanced organic phase change materials using T-history method., J Therm Anal Calorim, 2020, 140, 2471–2484. https://doi.org/10.1007/s10973-019-08976-1

[116] Wołoszyn J., Identification of phase change materials thermal properties with the selected nanomaterials addition. Identyfikacja właściwości termicznych materiałów fazowo zmiennych z dodatkiem wybranych nanomateriałów, Przemysł Chemiczny, 2022, 101/11, 1023. https://doi.org/10.15199/62.2022.11.16

[117] Jin X., Hu H., Shi X., Zhang X., Energy asymmetry in melting and solidifying processes of PCM, Energy Conversion and Management, 2015, 106, 608-614. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.001

Zestawienie publikacji autorki rozprawy oraz dotychczasowa działalność naukowa

Publikacje naukowe:

1. **Rolka P.**, Przybyliński T., Kwidziński R., Lackowski M., Investigation of low-temperature phase change material (PCM) with nanoadditives improving thermal conductivity for better thermal response of thermal energy storage, Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2024, 66, 103821. https://doi.org/10.1016/j.seta.2024.103821 (IF=7.0, cytowania bez autocytowań Scopus: 24, Web of Science: 22)
2. **Rolka P.**, Nowakowska H., Lackowski M., Analysis of the Properties and Thermal Behavior of Low-Temperature Phase Change Materials (PCMs) That Can Be Applied in Heating and Ventilation Systems, Materials, 2024, 17(22), 5573. https://doi.org/10.3390/ma17225573 (IF=3.2, cytowania bez autocytowań Scopus: 2, Web of Science: 1)
3. Przybyliński T., Tomaszewski A., Krzemianowski Z., Kwidziński R., **Rolka P.**, Sapeta G., Socha R., Evaluation of flow resistance increase due to fouling in cooling channels: a case study for rapid injection molding, Acta Mechanica Et Automatica, 2024, 18(4), pp. 139–150. https://doi.org/10.2478/ama-2024-0067 (IF=0.74, cytowania bez autocytowań Scopus:0 , Web of Science: 0)
4. **Rolka P.**, Lackowski M., The effect of graphene nanoparticles on the thermal conductivity enhancement of organic phase change material and its energy storage properties, Archives of Thermodynamics, 2023, 44(2023), 4, 103–121. https://doi.org/10.24425/ather.2023.149710 (IF=0.8, cytowania bez autocytowań Scopus: 4, Web of Science: 4)
5. **Rolka P.,** Przybylinski T., Kwidzinski R., Lackowski M., Thermal properties of RT22 HC and RT28 HC phase change materials proposed to reduce energy consumption in heating and cooling systems, Renewable Energy, 2022, 197, 462–471. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.07.080 (IF=8.7, cytowania bez autocytowań Scopus: 20, Web of Science: 19)
6. **Rolka P.**, Przybylinski T., Kwidzinski R., Lackowski M., The heat capacity of low-temperature phasechange materials (PCM) applied in thermal energy storage systems, Renewable Energy, 2021, 172, 541–550. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.038 (IF=8.7, cytowania bez autocytowań Scopus: 71, Web of Science: 61)
7. **Rolka P.**, Kwidzinski R., Przybylinski T., Tomaszewski A., Thermal Characterization of Medium-Temperature Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage Using the T-History Method., Materials 2021, 14, 7371. https://doi.org/10.3390/ma14237371 (IF=3.2, cytowania bez autocytowań Scopus: 22, Web of Science:19)
8. **Rolka P.,** Karwacki J., Jaworski M., Compatibility Tests between Three Commercially Available Organic PCMs and Metals Typically Used in Fin-and-Tube Heat Exchangers, Materials, 2021, 14, 5172. https://doi.org/10.3390/ma14185172 (IF=3.2, cytowania bez autocytowań Scopus: 5, Web of Science: 2)
9. Szczęśniak A., Bujalski W., Grzebielec A., Futyma K., Karwacki J., **Rolka P.**, A hybrid district heating substation with an adsorption chiller and PCM storage units: a concept and preliminary study. E3S Web of Conferences, 2021, 321, 02009.

https://doi.org/10.1051/e3sconf/202132102009 (IF=0.38, cytowania bez autocytowań Scopus: 4)

10. Dolna O., Mikielewicz J., **Rolka P.**, Analytical studies on deposition and entrainment present in theVenturi nozzle two-phase flow., Int J Energy Environ Eng, 2021, 12, 487–502. https://doi.org/10.1007/s40095-021-00385-1 (IF=2.4, cytowania bez autocytowań Scopus: 5, Web of Science: 5)
11. Tomaszewski A., Przybylinski T., **Kapica P.**, Lackowski M. Influence of the Spray Scrubber Geometry on the Efficiency of Dust Removal – Theoretical Predictions and CFD Analysis, Journal of Applied Fluid Mechanics, 2020, 13 (4), 1055–1066. https://doi.org/10.36884/jafm.13.04.30926 (IF=1.2, cytowania bez autocytowań Scopus: 6, Web of Science: 6)
12. **Kapica P.**, Magazynowanie energii z prosumenckiej siłowni wiatrowej w cieple z wykorzystaniem zasobnika buforowego z PCM, Rynek Energii, 2020, 3 (148), 47 – 53. (cytowania bez autocytowań Scopus: 1)
13. **Kapica P.**, Analiza ogrzewania budynku jednorodzinnego za pomocą powietrznej pompy ciepła współpracującej z instalacją fotowoltaiczną, Rynek Energii, 2019, 1 (40), 56 – 62. (cytowania bez autocytowań Scopus: 1)
14. Karwacki J., Kwidziński R., Lackowski M., **Kapica P.**, Śniadała T., Leputa P., Laskowski M., 2019, Analiza zastosowania magazynu ciepła z materiałem PCM przy niedopasowaniu wydajności źródła i odbiornika chłodu, Nowa Energia, 2 (67), 40 – 49. (cytowania bez autocytowań Google Schoolar: 2)
15. **Kapica P.**, Karwacki J., Bykuć S., The use of the T-history method to estimate thermal capacity and latent heat for RT15 and RT18 materials, E3S Web Conf., 2018, Vol. 70, 17th International Conference Heat Transfer and Renewable Sources of Energy (HTRSE-2018), 03 December 2018. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20187001008 (IF=0.38, cytowania bez autocytowań Scopus: 5, Web of Science: 5)
16. **Kapica P.**, Karwacki J., Użycie metody T-history do określenia termicznych własności materiałów zmiennofazowych, Materiały konferencyjne 50 Dni Chłodnictwa. Aktualne trendy w rozwiązaniach technicznych urządzeń i systemów chłodniczych, klimatyzacyjnych, wentylacyjnych oraz pomp ciepła, 2018, Wyd. SYSTHERM, Poznań, 133–142, ISBN 978-83-61265-17-7
17. **Kapica P.**, Karwacki J., Kryteria wyboru i przegląd materiałów zmiennofazowych mogących mieć zastosowanie w współpracy z instalacjami chłodniczymi, Materiały konferencyjne 50 Dni Chłodnictwa. Aktualne trendy w rozwiązaniach technicznych urządzeń i systemów chłodniczych, klimatyzacyjnych, wentylacyjnych oraz pomp ciepła, 2018, Wyd. SYSTHERM, Poznań, 2018, 121–132, ISBN 978-83-61265-17-7

Publikacje w czasopismach branżowych:

1. Rolka P., Charakterystyka pomp ciepła typu powietrze-woda, Informator Instalacyjny – Murator 2021, 2021, 1(21), 72–77, ISBN:1641-1005.
2. Kapica P., Karwacki J., Wybór materiału zmiennofazowego PCM do wspomagania pracy instalacji chłodniczej, Chłodnictwo & Klimatyzacja, 2019, 4, 60 – 65, ISSN 1425-9796.

Patenty:

1. **Patent Nr 246199** (nr zgłoszenia P.443098) pt. "Urządzenie i sposób magazynowania ciepła i/lub chłodu". Twórcy patentu: **Paulina Roksana Rolka**, Tomasz Przybyliński, Roman Kwidziński, Marcin Lackowski. Patent udzielono na rzecz: Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk, Gdańsk, Polska. Decyzja o udzieleniu patentu została wydana w dn. 01.10.2024r. Data zgłoszenia wniosku patentowego o nr P.443098: 09.12.2022r.
2. **Patent Nr 246197** (nr zgłoszenia P.442482) pt. "Zmiennofazowy magazyn ciepła/ chłodu z nanocząsteczkami i mechanizmem mieszającym". Twórcy patentu: Piotr Leputa, Roman Kwidziński, Tomasz Przybyliński, **Paulina Roksana Rolka**, Marcin Lackowski. Patent udzielono na rzecz: Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk, Gdańsk, Polska. Decyzja o udzieleniu patentu została wydana w dn. 01.10.2024r. Data zgłoszenia wniosku patentowego nr P.442482: 10.10.2022r.

Nagrody:

1. Laureatka Stypendium „START" Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, edycja START2025 (czerwiec 2025, Warszawa)
2. Pierwsze miejsce w konkursie "Ora" dla doktorantów na najlepszą prezentację podczas międzynarodowej konferencji „9th Wdzydzeanum Workshop On Fluid-Solid Interaction" (05–10.09.2021, Wdzydze Kiszewskie, Polska)
3. Pierwsze miejsce w konkursie na najlepszy poster podczas międzynarodowej konferencji „XVIIth International Conference On Heat Transfer And Renewable Sources of Energy, HTRSE-2018" (02–05.09.2018, Międzyzdroje, Polska)

Wyjazdy zagraniczne:

30.05–03.06.2022 – wizyta naukowa, University of Lleida, Hiszpania, grupa badawcza GREiA kierowana przez Prof. Luisa Cabeza. (Szkolenie z zakresu określania własności termofizycznych PCMs przy użyciu metody DSC).

05–09.09.2022 – Szkoła letnia "Summer School on materials for Smart Latent Thermal Energy Storage", Lucerne University of Applied Sciences and Arts (HSLU), Lucerne, Szwajcaria.

Kierowanie projektami badawczymi:

1. Kierownik projektu w projekcie badawczym pt. „Badanie procesu barbotażu do zapobiegania sedymentacji nanocząstek z NEPCM (nano-domieszkowanych materiałów zmiennofazowych) i poprawy wymiany ciepła w zmiennofazowych magazynach energii.", nr projektu 2024/53/N/ST8/03299. Projekt otrzymany w ramach konkursu PRELUDIUM 23 organizowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Okres realizacji projektu: 01.10.2025r. – 30.09.2028r.

Udział w projektach badawczo-rozwojowych:

1. 2020 – 2022 Innowacyjne zmiennofazowe magazyny ciepła i chłodu w nowoczesnej instalacji ciepła sieciowego, INNOSTORAGE [POIR.04.01.04-00-0100/17],
2. 2020 – 2021 POIR.01.01.01-00-054/19, „Powłoki barierowe i hydrofobowe do zastosowania w formach wtryskowych", w ramach Programu operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (wykonawca w CBRTP, Centrum Badań i Rozwoju Technologii dla Przemysłu S.A., członek zespołu badawczego)
3. 2018 – 2020 projekt strategiczny BIOSTRATEG – TechRol
4. 2018 – 2019 projekt SEASTOR „Sezonowy akumulator ciepła dla celów ogrzewania pomieszczeń wykorzystujący przemiany termochemiczne zasilany energią z OZE" (IMP podwykonawcą w projekcie, wykonawca w IMP, członek zespołu badawczego)
5. 2018 – projekt „Wysokosprawny, kompaktowy chiller amoniakalny przeznaczony do procesów zamrażalniczych" (projekt firmy Remstat, wykonawca w zespole IMP)

Załączniki

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[99]	Kwas oleinowy	4 – 6	CuO	10 – 60 nm	0% 0.5% 1% 1.5% 2%	0.22 0.28 0.37 0.40 0.42	LFA	140^{h}, 138^{c} 138^{h},135^{c} 137^{h},131^{c} 133^{h},130^{c} 133^{h},130^{c}	DSC	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękowe (30 – 45 min.)
[96]	Heksadekan	18.65 18.27	xGnP	Średnica: 15µm Grubość: <10nm	0% 3% 5%	0.668 0.992 1.161	HD (TCi™ C-Therm)	232.41 217.33 -	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mechaniczne (20 min., 1000 rpm) i ultradźwiękowe (20 min.)
[90]	RT20 (Rubitherm)	20	Al_2O_3	10 nm	0% 1%	0.254 (25°C) 0.234 (25°C)	HD (TPS 2500S)	117.78 130.49	DSC	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowe (150 min.)
[90]	RT20 (Rubitherm)	20	CB	15 – 20 nm (kształt kulisty)	0% 1%	0.254 (25°C) 0.344 (25°C)	HD (TPS 2500S)	117.78 121.82	DSC	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowe (150 min.)
[101]	PCM pochodzenia biologicznego	21.3 – 28.13 21.1 – 29.2 21.6 – 31.1 21.7 – 31.6	CNTs	-	0% 1% 3% 5%	0.154 (20°C) 0.410 (20°C) 0.490 (20°C) 0.536 (20°C)	HD (TCi™ C-Therm)	146.7^{h},133.1^{c} 133.4^{h},125.1^{c} 132.4^{h},124.5^{c} 130.1^{h},121.0^{c}	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszadło mechaniczne i ultradźwiękowe (20 min.)
[101]	PCM pochodzenia biologicznego	21.3 – 28.13 21.7 – 31.2 21.5 – 30.6 17.0 – 29.6	xGnP	-	0% 1% 3% 5%	0.154 (20°C) 0.274 (20°C) 0.612 (20°C) 0.616 (20°C)	HD (TCi™ C-Therm)	146.7^{h},133.1^{c} 146.6^{h},130.7^{c} 144.5^{h},127.7^{c} 143.5^{h},124.3^{c}	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszadło mechaniczne i ultradźwiękowe (20 min.)

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[90]	RT25 (Rubitherm)	25	Al_2O_3	10 nm	0% 1%	0.254 (25°C) 0.242 (25°C)	HD (TPS 2500S)	117.78 134.18	DSC	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowe (150 min.)
[90]	RT25 (Rubitherm)	25	CB	15 – 20 nm (kształt kulisty)	0% 1%	0.254 (25°C) 0.323 (25°C)	HD (TPS 2500S)	117.78 117.99	DSC	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowe (150 min.)
[88]	n – oktadekan (+ surfaktant)	25.1 – 26.5 25 – 26 25.3 – 26.3	Al_2O_3	159.6 – 196.0 nm	0% 5% 10%	0.13 (30°C) 0.133 (30°C) 0.14 (30°C)	THW (KD2 Pro)	243.1 225.6 212.3	DSC (2 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękowe (ok. 3 h)
[96]	Oktadekan	28.91 29.96	xGnP	Średnica: 15µm Grubość: <10nm	0% 3% 5%	0.497 0.873 0.999	HD (TCi™ C-Therm)	241.97 240.92 -	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mechaniczne (20 min., 1000 rpm) i ultradźwiękowe (20 min.)
[84]	n – oktadekan	28	TiO_2	30 ± 5 nm	0% 1% 3% 5%	0.37 (20°C) 0.47(28°C) 0.14(40°C) 0.37 (20°C) 0.56(28°C) 0.14(40°C) 0.38 (20°C) 0.85(28°C) 0.14(40°C) 0.39 (20°C) 0.57(28°C) 0.14(40°C)	HD (TPS 2500)	-	-	Dwuetapowa, mieszanie mechaniczne i ultradźwiękowe (30 min.)

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[97]	RT27 (Rubitherm)	28.81 27.73 27.5 27.66 27.8	NG	35 nm (kształt kulisty)	0% 1% 4% 7% 10%	0.1264 0.3650 0.4971 0.5685 0.9362	HD (1500TPS)	209.33 202.58 193.26 183.62 181.81	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękowe
[87]	RT28 HC (Rubitherm)	26.64 – 28.89 26.66 – 28.97	GNPs	Średnica: < 10 µm	0% 1%	0.22 (20°C) 0.16 (40°C) 0.38 (20°C) 0.18 (40°C)	HD (TCi™ C-Therm)	254.73 248.69	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mechaniczne (3 h, 450 rpm) i ultradźwiękowe (1h)
	RT28 HC (Rubitherm) + SDBS									
[87]	RT28 HC (Rubitherm)	26.64 – 28.89 26.89 – 28.96	MWCNTs	Średnica: 5 – 15 nm Długość: 10 – 30 µm	0% 1%	0.22 (20°C) 0.16 (40°C) 0.35 (20°C) 0.17 (40°C)	HD (TCi™ C-Therm)	254.73 248.22	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mechaniczne (3 h, 450 rpm) i ultradźwiękowe (1h)
	RT28 HC (Rubitherm) + SDBS									
[87]	RT28 HC (Rubitherm)	26.64 – 28.89 26.72 – 28.90	Al_2O_3	Średnica: 13 nm	0% 1%	0.22 (20°C) 0.16 (40°C) 0.32 (20°C) 0.16 (40°C)	HD (TCi™ C-Therm)	254.73 249.27	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mechaniczne (3 h, 450 rpm) i ultradźwiękowe (1h)
	RT28 HC (Rubitherm) + SDBS									
[87]	RT28 HC (Rubitherm)	26.64 – 28.89 26.95 – 28.94	CuO	Średnica: < 50 nm	0% 1%	0.22 (20°C) 0.16 (40°C) 0.33 (20°C) 0.16 (40°C)	HD (TCi™ C-Therm)	254.73 247.03	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie mechaniczne (3 h, 450 rpm) i ultradźwiękowe (1h)
	RT28 HC (Rubitherm) + SDBS									

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[95]	PureTemp29 (PureTemp)	29	GNPs		0%	0.22	HD (TCi™ C-Therm)	212.2	DSC (1 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękowe (20 min.)
	PureTemp29 (PureTemp) + SSL				1%	0.52 (25°C)		236.5		
					3%	0.67 (25°C)		197.7		
					5%	0.86 (25°C)		128.12		
	PureTemp29 (PureTemp) + SDS					0.54 (25°C)		206.7		
					1%	0.79 (25°C)		167.4		
					3%	1.03 (25°C)		147.3		
					5%					
	PureTemp29 (PureTemp) + SDBS					0.51 (25°C)		145.9		
					1%	0.75 (25°C)		161.8		
					3%	0.83 (25°C)		185.5		
					5%					
[83]	RT35 HC (Rubitherm)	31.47 – 36.09	TiO_2	< 25 nm	0%	0.21 (25°C) 0.15 (45°C)	HD (TCi™ C-Therm)	255.88[h], 260.79[c]	DSC	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (3.5 h) i ultradźwiękoe (1 h)
	RT35 HC (Rubitherm) + SDBS	31.99 – 36.37			0.5%	0.23 (25°C) 0.15 (45°C)		238.33[h], 243.04[c]		
		31.48 – 36.20			1%	0.28 (25°C) 0.16 (45°C)		235.84[h], 239.30[c]		
		30.95 – 34.44			1.5%	0.31 (25°C) 0.16 (45°C)		230.97[h], 234.32[c]		
		30.86 – 36.05			2%	0.34 (25°C) 0.17 (45°C)		227.74[h], 230.06[c]		
[98]	Kwas dekanowy (kaprynowy)	32	CuO	Średnica: 60 – 120 nm	0%	0.15 (40°C)	THW (KD2 Pro)	154	DSC	Dwuetapowa, mieszadło ultradźwiękowe (15 min.)
		32.8			1%	0.18 (40°C)		183		
		32.6			1.5%	0.20 (40°C)		171		
		32.6			3%	0.24 (40°C)		159		

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[78]	Eikozan	37	Ag	Średnica: 5.36 nm	0%	0.42 (20°C) 0.42 (30°C)	HD (TPS 500)	241	DSC (5 K/min.)	Jednoetapowa, synteza chemiczna
					1%	0.45 (20°C) 0.50 (30°C)		229		
					2%	0.48 (20°C) 0.54 (30°C)		208		
					3.5%	0.47 (20°C) 0.54 (30°C)		192		
					5%	0.47 (20°C) 0.50 (30°C)		177		
					6.5%	0.47 (20°C) 0.50 (30°C)		147		
					8%	0.49 (20°C) 0.55 (30°C)		134		
					10%	0.50 (20°C) 0.55 (30°C)		78.3		
[77]	1-tetra-decanol	38	Ag	Średnica: 10 – 30 nm, Długość: 5 – 15 µm (kształt kulisty)	0% 9.09% 23.08% 37.58% 46.08% 62.73%	0.32 0.42 0.5 0.6 0.85 1.46	HD (TPS 500)	220 175 159 140 105 77	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami
[86]	Mieszanina wosku parafinowego i kwasu stearynowego (98%:2%)	43.3 – 54.7 41.4 – 54.4 42.8 – 54.2	SiO_2	<25nm	0% 0.1% 1%	0.294/ 0.267 0.28/ 0.288 0.319/ 0.317	HD / THM	171/ 168 148/ 156 139/ 146	DSC (5 K/min.) / THM	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (1 h) i ultradźwiękowe (4h)

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[86]	Mieszanina wosku parafinowego i kwasu stearynowego (98%:2%)	43.3 – 54.7 42.4 – 54.7 42.8 – 54.2	Al_2O_3	<50nm	0% 0.1% 1%	0.294/ 0.267 0.315/ 0.295 0.345/ 0.338	HD /THM	171/ 168 162/ 157 137/ 124	DSC (5 K/min.) / THM	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (1 h) i ultradźwiękowe (4h)
[86]	Mieszanina wosku parafinowego i kwasu stearynowego (98%:2%)	43.3 – 54.7 42.8 – 54.2 42.2 – 53.8	GNPs	-	0% 0.1% 1%	0.294/ 0.267 0.324/ 0.299 0.376/ 0.348	HD /THM	171/ 168 160/ 156 143/ 134	DSC (5 K/min.) / THM	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (1 h) i ultradźwiękowe (4h)
[94]	Przemysłowa parafina	44	GNPs	Średnica: 80 µm, Grubość 4-7 nm	0% 0.2% 0.5% 0.8% 1% 1.2% 1.5%	0.4 (25°C) 0.45 (25°C) 0.51 (25°C) 0.55 (25°C) 0.57 (25°C) 0.58 (25°C) 0.6 (25°C)	HD (TPS 2500S)	200	-	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (40 min., 700 rpm) i ultradźwiękowe (4 h)
[94]	Przemysłowa parafina	44	MWCNTs	Średnica: 11 nm, Długość: 10 um	0% 0.2% 0.5% 0.8% 1% 1.2% 1.5%	0.4 (25°C) 0.47 (25°C) 0.56 (25°C) 0.62 (25°C) 0.66 (25°C) 0.70 (25°C) 0.77 (25°C)	HD (TPS 2500S)	200	-	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (40 min., 700 rpm) i ultradźwiękowe (4 h)
[94]	Przemysłowa parafina	44	MWCNTs i GNP (stosunek 3:7)	Średnica: 11 nm, Długość: 10 um	0% 1%	0.4 (25°C) 0.88 (25°C)	HD (TPS 2500S)	200	-	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (40 min., 700 rpm) i ultradźwiękowe (4 h)

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[89]	RT45 (Rubitherm)	45	Al_2O_3	10 nm	0% 0.5% 1%	0.2415 (25°C) 0.2506 (25°C) 0.2512 (25°C)	HD (TPS 2500S)	139.71 142.96 143.64	DSC	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowe (150 min.)
[89]	RT55 (Rubitherm)	51 – 57	Al_2O_3	10 nm	0% 0.5% 1.%	0.3336 (25°C) 0.3271 (25°C) 0.3266 (25°C)	HD (TPS 2500S)	179.19 184.78 183.86	DSC	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (20 min., 600 rpm) i ultradźwiękowe (150 min.)
[92]	Wosk parafinowy	51 – 59 51 – 58 50 – 58 51 – 58 50 – 57 50 – 58	S-MWCNTs	Średnica: 815 nm Długość: 0.52 µm	0% 1% 2% 3% 4% 5%	0.26 (30°C) 0.28 (30°C) 0.29 (30°C) 0.31 (30°C) 0.33 (30°C) 0.34 (30°C)	THW (KD2 Pro)	207^h, 205^c 192^h, 197^c 190^h, 195^c 186^h, 189^c 183^h, 187^c 177^h, 176^c	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (15 min.) i ultradźwiękowe (50 min.)
		51 – 59 51 – 58 51 – 58 51 – 58 51 – 58 51 – 58	L-MWNCTs	Średnica : 3050 nm Długość: 515 µm	0% 1% 2% 3% 4% 5%	0.26 (30°C) 0.27 (30°C) 0.28 (30°C) 0.29 (30°C) 0.30 (30°C) 0.31 (30°C)		207^h, 205^c 195^h, 200^c 192^h, 196^c 185^h, 190^c 179^h, 181^c 177^h, 180^c		
[92]	Wosk parafinowy	51 – 59 51 – 59 51 – 58 51 – 58 51 – 58 51 – 58	CFNs	Średnica: 150200 nm Długość: 1030 µm	0% 1% 2% 3% 4% 5%	0.27 (30°C) 0.28 (30°C) 0.28 (30°C) 0.28 (30°C) 0.29 (30°C) 0.31 (30°C)	THW (KD2 Pro)	207^h, 205^c 205^h, 207^c 198^h, 204^c 196^h, 203^c 187^h, 190^c 186^h, 188^c	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (15 min.) i ultradźwiękowe (50 min.)

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[92]	Wosk parafinowy	51 – 59 51 – 58 51 – 58 51 – 58 51 – 58 51 – 58	GNPs	Średnica: 510µm Grubość: 420 nm	0% 1% 2% 3% 4% 5%	0.27 (30°C) 0.37 (30°C) 0.50 (30°C) 0.57 (30°C) 0.62 (30°C) 0.70 (30°C)	THW (KD2 Pro)	207^{h}, 205^{c} 190^{h}, 193^{c} 190^{h}, 192^{c} 189^{h}, 192^{c} 187^{h}, 189^{c} 187^{h}, 188^{c}	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne (15 min.) i ultradźwiękowe (50 min.)
[85]	Kwas stearynowy Kwas stearynowy (+SDBS)	51 – 57 51 – 57 51 – 58 51 – 58 52 – 58 52 – 58 52 - 58	TiO_2	13 – 65 nm	0% 0.05% 0.1% 0.15% 0.2% 0.25% 0.3%	0.19 0.23 0.25 0.283 0.3 0.31 0.325	LFA (LFA 447 NanoFlash analyzer)	131^{h}, 129^{c} 130^{h}, 128^{c} 129^{h}, 127^{c} 128.5^{h}, 126^{c} 128^{h}, 125.5^{c} 127.5^{h}, 125^{c} 126.5^{h}, 124^{c}	DSC	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami (20 – 45 min.)
[96]	Wosk Parafinowy	54.38 55.91	xGnP	Średnica: 15µm Grubość: <10nm	0% 3% 5%	0.356 0.454 0.616	HD (TCi™ C-Therm)	142.72 140.99 -	DSC (5 K/min.)	Dwuetapowa, mieszadło mechaniczne (20 min., 1000 rpm) i ultradźwiękowe (20 min.)
[79]	Parafina Parafina + Hitenol BC-10	58 – 60	Cu	25 nm	0% 0.25% 0.5% 1.25% 2%	0.17 (25°C) 0.27 (60°C) 0.18 (25°C) 0.28 (60°C) 0.185 (25°C) 0.285 (60°C) 0.30 (25°C) 0.19 (60°C) 0.31 (25°C) 0.20 (60°C)	HD	-	-	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[82]	Parafina (Merck)	54 – 58	TiO_2	5 – 20 nm	0%	0.14 (70°C)	THW	138	DSC	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne i ultradźwiękowe
					0.5%	0.15 (70°C)	(KD2 Pro)	140	(5 K/min.)	
					0.7%	0.165 (70°C)		-		
					1%	0.17 (70°C)		168		
					2%	0.175 (70°C)		165		
		54 – 58			3%	0.18 (70°C)		136		
					4%	0.20 (70°C)		130		
	Parafina (Merck) + SSL				0%	0.14 (70°C)		138		
					0.5%	0.155 (70°C)		140		
					0.7%	0.17 (70°C)		-		
					1%	0.18 (70°C)		168		
					2%	0.185 (70°C)		167		
					3%	0.195 (70°C)		167		
					4%	0.22 (70°C)		141		
[100]	Wosk parafinowy A51H	58 – 58.5	Al_2O_3	50 – 100 nm	0%	0.18	THW	-	-	-
					1%	0.316	(KD2 Pro)			
					2%	0.554				
					3%	0.964				
[98]	Kwas palmitynowy	64	CuO	Średnica: 60 – 120 nm	0%	0.15 (75°C)	THW	186	DSC	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami (15 min.)
		63.7			1%	0.21 (75°C)	(KD2 Pro)	202		
		63.7			1.5%	0.23 (75°C)		192		
		64			3%	0.23 (75°C)		191		
[93]	kwas stearynowy	64 – 71	MWCNTs	Średnica: 25 nm	0%	0.175	THW	-	-	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne i ultradźwiękowe (2 h)
					0.05%	0.187				
					0.10%	0.188				
	kwas stearynowy (+PVP)				0.05%	0.19				
					0.10%	0.192				

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[93]	kwas stearynowy	64 – 71	GNPs	Grubość: 7 nm	0% 0.05% 0.10%	0.175 0.187 0.188	THW	-	-	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne i ultradźwiękowe (2 h)
	kwas stearynowy (+PVP)				0.05% 0.10%	0.20 0.212				
[93]	kwas stearynowy	64 – 71	NG	Grubość: 5 µm	0% 0.05% 0.10%	0.175 0.191 0.202	THW	-	-	Dwuetapowa, mieszadło magnetyczne i ultradźwiękowe (2 h)
	kwas stearynowy (+PVP)				0.05% 0.10%	0.189 0.19				
[81]	A82 (PCM Products)	69 – 89	ZnO	18 nm	0% 1% 3% 5%	0.308 0.308 0.311 0.316	THW (KD2 Pro)	175.6^{h}, 159.4^{c} 238.2^{h}, 234.4^{c} 250.4^{h}, 245.3^{c} 234.8^{h}, 229.1^{c}	DSC (2 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami (30 min.)
[81]	A82 (PCM Products)	69 – 89	TiO_2	10 – 25 nm	0% 1% 3% 5%	0.308 0.314 0.316 0.319	THW (KD2 Pro)	175.6^{h}, 159.4^{c} 156.4^{h}, 148.2^{c} 152.8^{h}, 146.0^{c} 144.6^{h}, 146.5^{c}	DSC (2 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami (30 min.)
[81]	A82 (PCM Products)	69 – 89	Al_2O_3	20 nm	0% 1% 3% 5%	0.308 0.299 0.316 0.328	THW (KD2 Pro)	175.6^{h}, 159.4^{c} 165.3^{h}, 155.1^{c} 160.0^{h}, 151.7^{c} 155.6^{h}, 147.7^{c}	DSC (2 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami (30 min.)
[81]	A82 (PCM Products)	69 – 89	MgO	20 nm	0% 1% 3% 5%	0.308 0.316 0.323 0.334	THW (KD2 Pro)	175.6^{h}, 159.4^{c} 168.9^{h}, 159.0^{c} 163.5^{h}, 155.1^{c} 154.6^{h}, 138.9^{c}	DSC (2 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami (30 min.)

Załącznik 1. Zestawienie wyników dotychczasowych badań eksperymentalnych wpływu domieszek na własności bazowych materiałów zmiennofazowych (PCM).

Lit.	PCM bazowy		Nanocząstki			Przewodność cieplna		Ciepło utajone		Metoda przygotowania
	PCM	Temp. przejścia fazowego [°C]	Materiał	Wielkość	Zawartość (%)	**Przewodność cieplna [W/m·K]**	Metoda pomiaru	**Ciepło utajone [kJ/kg]**	Metoda pomiaru	
[81]	A82 (PCM Products)	69 – 89	MWCNTs	20 – 30 nm	0%	0.308	THW (KD2 Pro)	175.6^{h}, 159.4^{c}	DSC (2 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami (30 min.)
					1%	0.312		168.4^{h}, 148.8^{c}		
					3%	0.358		147.0^{h}, 139.3^{c}		
					5%	0.367		151.0^{h}, 148.5^{c}		
[81]	A82 (PCM Products)	69 – 89	GNPs	6 – 8 nm	0%	0.308	THW (KD2 Pro)	175.6^{h}, 159.4^{c}	DSC (2 K/min.)	Dwuetapowa, mieszanie ultradźwiękami (30 min.)
					1%	0.362		156.9h, 152.0^{c}		
					3%	0.557		148.6^{h}, 140.3^{c}		
					5%	0.785		155.0^{h}, 151.1^{c}		

THW – metoda gorącego drutu, HD – metoda gorącego dysku, LFA – metoda błysku lasera, h – proces ogrzewania, c – proces chłodzenia, DSC – metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej, THM – metoda T-history.

Nanocząstki: CNTs – nanorurki węglowe, MWCNTs – wielościenne nanorurki węglowe, S-MWCNTs – krótkie wielościenne nanorurki węglowe, L-MWCNTs – długie wielościenne nanorurki węglowe, GNPs – nanopłytki grafenu, CB – sadza, NG – grafit, CFNs – nanowłókna węglowe, xGnP – złuszczone nanopłytki grafitowe.

Surfaktanty: PVP – Poli(winylopirolidon), SDBS – dodecylobenzenosulfonian sodu, SSL – Stearoilomleczan sodu, SDS – Laurylosiarczan sodu

Załącznik 2 Spis elementów użytych do wykonania komór termicznych własnego projektu dla pomiarów metodą T-history.

Nr	Nazwa elementu	Opis	Zdjęcie
1	Ogniwo Peltiera	Model: TEC1-12712, wymiary: 40x40 mm, maksymalna różnica temperatur między stroną gorącą a zimną wynosząca 79 K.	
2	Radiator wodny	Wykonany z aluminium, wymiary z króćcami 40x40x12 mm, grubość ścianek 0.5 mm, kompatybilny z wężem o średnicy wewnętrznej 8 mm.	
3	Pompa obiegowa	Pompa membranowa R38, napięcie zasilania 6-12V DC, maksymalny przepływ 1.2 – 1.6 l/min.	
4	Chłodnica wentylatorowa	Chłodnica wodna wykonana z aluminium, rozmiary: 480 × 120 × 32mm, 18 rur aluminiowych użebrowanych (8 żeber aluminiowych na 1 cm)	
5	Wentylator	Model BESTFAN XD12038D12HB, napięcie 12 V, wydatek powietrza 180 m^3/h.	
6	Zasilacz laboratoryjny	Zasilacz NDN DF1723003TC, napięcie wyjściowe 0 – 30V, natężenie prądu wyjściowego 0 – 3 A, dokładność pomiaru napięcia: ±1%, dokładność pomiaru prądu ±2%, użyty do zasilania pompy obiegowej i wentylatorów	
7	Zasilacz laboratoryjny	Zasilacz LongWei LW-K3010D, napięcie 0 – 30V, natężenie prądu wyjściowego 0 – 10 A, dokładność wyświetlania wartości chwilowej napięcia/prądu: +/–0.5%, użyty do zasilania ogniw Peltiera	
8	System pomiarowy	System pomiarowy National Instruments model NI SCXI-1000 z modułem termoparowym NI SCXI-1112	

Załącznik 3. Karty katalogowe komercyjnych materiałów zmiennofazowych o nazwach RT22 HC i RT28 HC

Karta katalogowa materiału zmiennofazowego RT22 HC *Rubitherm*

Data sheet

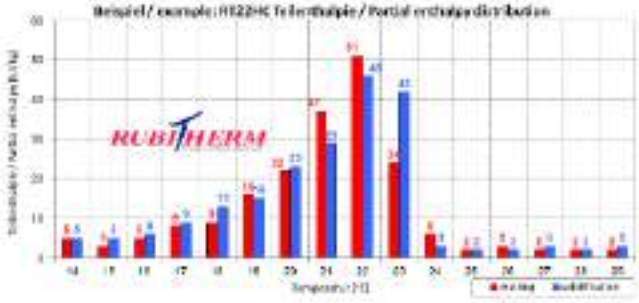
RUBITHERM

RT22HC

RUBITHERM® RT is a pure PCM, this heat storage material utilising the processes of phase change between solid and liquid (melting and congealing) to store and release large quantities of thermal energy at nearly constant temperature.
The RUBITHERM® phase change materials (PCM's) provide a very effective means for storing heat and cold, even when limited volumes and low differences in operating temperature are applicable.

Properties for RT-line:
- high thermal energy storage capacity
- heat storage and release take place at relatively constant temperatures
- no supercooling effect, chemically inert
- long life product, with stable performance through the phase change cycles
- melting temperature range between -9 °C and 100 °C available

The most important data:	Typical Values	
Melting area	20-23 (main peak: 22)	[°C]
Congealing area	23-20 (main peak: 22)	[°C]
Heat storage capacity ± 7,5% (Combination of latent and sensible heat in a temperatur range of 14°C to 29 °C.	190	[kJ/kg]*
	53	[Wh/kg]*
Specific heat capacity	2	[kJ/kg·K]
Density solid (at 20°C)	0,76	[kg/l]
Density liquid (at 50°C)	0,7	[kg/l]
Heat conductivity (both phases)	0,2	[W/(m·K)]
Volume expansion	12,5	[%]
Flash point	>150	[°C]
Max. operation temperature	50	[°C]



Rubitherm Technologies GmbH
Industriepark G
D-12307 Berlin
phone: +49 (30) 7120602-0
E-Mail: info@rubitherm.com
Web: www.rubitherm.com

The product information given is a non-binding planning aid, subject to technical changes without notice.
Version: 05.10.2018

*Measured with 5-layer calorimeter

Karta katalogowa materiału zmiennofazowego RT28 HC Rubitherm

Data sheet

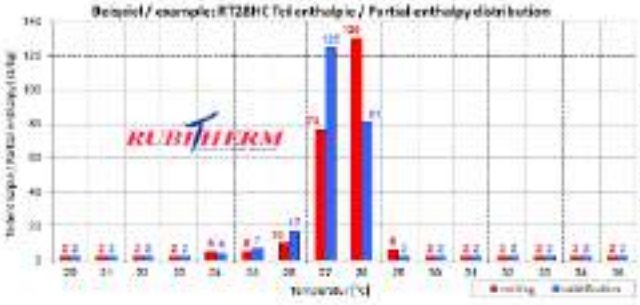
RUBITHERM

RT28HC

RUBITHERM® RT is a pure PCM, this heat storage material utilising the processes of phase change between solid and liquid (melting and congealing) to store and release large quantities of thermal energy at nearly constant temperature. The RUBITHERM® phase change materials (PCM's) provide a very effective means for storing heat and cold, even when limited volumes and low differences in operating temperature are applicable.

Properties for RT-line:
- high thermal energy storage capacity
- heat storage and release take place at relatively constant temperatures
- no supercooling effect, chemically inert
- long life product, with stable performance through the phase change cycles
- melting temperature range between -9 °C and 100 °C available

The most important data:	Typical Values	
Melting area	27-29 main peak: 28	[°C]
Congealing area	29-27 main peak: 27	[°C]
Heat storage capacity ± 7,5% Combination of latent and sensible heat in a temperatur range of 20°C to 35°C.	250	[kJ/kg]*
	70	[Wh/kg]*
Specific heat capacity	2	[kJ/kg·K]
Density solid at 25°C	0,88	[kg/l]
Density liquid at 40°C	0,77	[kg/l]
Heat conductivity (both phases)	0,2	[W/(m·K)]
Volume expansion	12,5	[%]
Flash point	165	[°C]
Max. operation temperature	50	[°C]



Rubitherm Technologies GmbH
Imhoffweg 6
D-12307 Berlin
phone: +49 (30) 7129623-0
e-Mail: info@rubitherm.com
Web: www.rubitherm.com

The product information given is non-binding planning aid, subject to technical changes without notice.
Version: 08.10.2020

*Measured with T-history-method.

Załącznik 4. Świadectwa jakości (Certificate of Quality Assurance) czujników KS-3 i SH-3 do urządzenia TEMPOS wystawione przez METER Group, Inc.

Świadectwo jakości czujnika KS-3

METER

METER Group, Inc. USA
Certificate of Quality Assurance

Model	TEMPOS	Date	January 27, 2023
Internal Control Unit #	TEM0000731	Technician	SD

Sensor	K (Wm^{-1}K^{-1})	C (MJ m^{-3}K^{-1})	D(mm^{2}s^{-1})	Temperature °C	Standard
KS-1 63386	0.275			21.20 °C	Gypsum

METER Certification

This document is to certify that the instrument indicated above has been tested and approved according to the METER Quality Assurance department and has shown to function properly and to be free of even flaws or defects.

METER Group, Inc. USA
[illegible]
T [illegible] F [illegible]
E [illegible] W [illegible]

Świadectwo jakości czujnika SH-3

METER

METER Group, Inc. USA
Certificate of Quality Assurance

Model: TEMP08 | Date: January 27, 2023
Internal Control Unit #: TEM80000731 | Technician: SD

Sensor		K (Wm⁻¹K⁻¹)	C (MJ m⁻³K⁻¹)	Θ (m³m⁻³)	Temperature °C	Standard
SH-3	03259	0.380	1.900	0.205	21.50 °C	D6917B

METER Certification

This document is to certify that the instrument indicated above has been tested and approved according to the METER Quality Assurance department and has shown to function properly and to be free of event flaws or defects.

METER Group, Inc. USA
2365 NE Hopkins Court, Pullman, WA 99163
T 509.332.2756 F 509.332.5158
E info@metergroup.com W metergroup.com