Бричка С.Я., докт. техн. наук

Інститут газу Національної академії наук України, Київ

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: serg_1971@ukr.net

Отримання та властивості нанорозмірного твердотілого накопичувача тепла з карнаубським воском

Приховане накопичення теплової енергії в матеріалах з фазовим переходом відкриває можливість використання сонячної та інших типів енергії завдяки здатності матеріалів забезпечувати високу щільність зберігання латеральної енергії. Матеріали з акумулюванням прихованої теплоти стали привабливими для їх використання у багатьох галузях людської діяльності. Однак їх застосування часто обмежене проблемами низьких коефіцієнтів теплопровідності, перехід від твердого до розплавленого стану спричиняє труднощі зберігання матеріалів, також необхідні спеціальні теплообмінники, збільшуючі вартість енергії. Рішення наведених проблем може полягати у створенні твердотілих, формостійких елементів зберігання тепла. Формостійкі матеріали з фазовим переходом були отримані з розплавів внаслідок змішування галлоїзитних нанотрубок з карнаубським воском. Галлоїзитні нанотрубки змішували з розтопленим воском та швидко охолоджували для запобігання їх седиментації. В результаті приготували тверді зразки віск/нанотрубки з масовим співвідношенням 70/30, 60/40 й 50/50. Чистий віск показав теплоту фазового переходу від твердого до рідкого стану 189,09 Дж/г. Карнаубський віск має приховану теплоту більшу приблизно на 25 % у порівнянні з парафіном, створені композитні матеріали мали меншу приховану теплоту в порівнянні з воском: для зразків 70/30 — 99,39 Дж/г; для 60/40 — 90,25 Дж/г; для 50/50 — 81,26 Дж/г. Елементне картографування наноматеріалів виявило однорідний розподіл нанотрубок у масиві воску. За даними рентгеноструктурного аналізу, в результаті приготування матеріалів компоненти не утворили нові кристалічні фази, а були присутні в матеріалах у вигляді фізичних сумішей. При нагріванні компоненти між собою хімічно не взаємодіяли, що є корисною властивістю при накопиченні матеріалами теплової енергії. Аналіз ІЧ спектрів зразків показав зміну інтенсивностей смуг поглинання функціональних гідроксильних груп нанотрубок при 3696 cm^{-1} (Al–O–H) й 3621 cm^{-1} (Si–O–H). Для вихідних нанотрубок співвідношення інтенсивностей смуг поглинання силанольних та алюмінільних груп більше одиниці, а для композитів менше цієї величини. Даний спектральний прояв може бути пояснений тим, що під час плавлення воску відбувається взаємодія молекул воску з силанольними групами, що знаходяться на зовнішній поверхні нанотрубок. *Бібл. 16, рис. 5.*

Ключові слова: матеріал з фазовим переходом, карнаубський віск, нанотрубки, енергія, зберігання.

Приховане накопичення теплової енергії з використанням матеріалів з фазовим переходом (МФП) привертає інтерес до використання сонячної та інших типів енергії завдяки їх здатності забезпечувати високу щільність зберігання латеральної енергії в ізотермічних умовах [1]. Так, наприклад, дослідники розробили матеріал з фазовим переходом для зберігання теплової енергії інкапсулюванням лауринової кислоти в мікротрубочки рослинних волокон капока. При цьому була досягнута висока ємність зберігання енергії,

яка становила до 87,5 % від вихідної кислоти. Матеріал продемонстрував надійну циклічну стабільність та можливість повторного використання без значного погіршення теплоакуючої здатності після 2000 безперервних циклів нагріву та охолодження [2].

Матеріали з акумулюванням значної прихованої теплоти стали привабливими для використання у багатьох галузях людської діяльності. Значна кількість МФП у вигляді гідратів солей, парафінів, жирних кислот та їх сумішей широко

досліджена у процесах накопичення енергії. Серед них парафін вважається найбільш перспективним МФП, який має хороші експлуатаційні характеристики завдяки діапазону температур плавлення 60–75 °С, високій прихованій теплоємності, задовільній термічній та хімічній стабільності, відсутності переохолодження при фазовому переході, нетоксичності та некорозійності по відношенню до металевих ємностей. На процеси нагрівання та охолодження в основному впливають три часто досліджуваних фактори: теплопровідність, величина поглинання тепла та природна теплова конвекція [3–6].

Застосування МФП часто обмежене через низьку теплопровідність та їх витікання, випаровування у розплавленому стані з ємностей. Переходи від твердого до розплавленого стану спричиняють труднощі зберігання МФП у закритих ємностях, також необхідні спеціальні теплообмінники, що значно збільшує вартість енергії [7, 8]. Вирішення наведених вище проблем полягає у створенні твердотільних формостійких елементів зберігання тепла. Формостійкий композит МФП може бути виготовлений шляхом інкапсуляції його у таку полімерну структуру: поліетилен, полі(стирол-бутадієн-стирол), полі(метилметакрилат) та інші. Композитні матеріали демонстрували високу швидкість теплового відклику та відмінну терморегуляційну продуктивність у діапазоні 50–57 °С [9–11]. Однак застосування полімерних органічних матеріалів обмежене високою вартістю інкапсуляції та їх високою горючістю.

У порівнянні з полімерними матеріалами (що є компонентами формоутворення) оксиди доступні та важкозаймисті. Вони також мають інші переваги: високу адсорбційну здатність, хорошу термічну стабільність та зручність використання, що дає потенціал практичного застосування в теплоакуючих матеріалах.

Галлоїзитні нанотрубки (ГНТ) — це оксидний глинистий силікатний мінерал, який в достатку доступний по всьому світу. За хімічним складом він схожий на каолін, відрізняється в основному морфологією кристалів. ГНТ мають порожнисту нанотрубчасту структуру та велику питому поверхню. Порожнини можна заповнювати різними молекулами для створення ефективних функціональних матеріалів. Дослідження, спрямовані на використання ГНТ як адсорбентів для отримання стабільних форм композитних МФП, мають несистемний характер

[12, 13]. Використання карнаубського воску з температурою плавлення понад 80 °С (вище, ніж у парафіні) у МФП може привести до значного збільшення теплоємності матеріалів. При цьому необхідною є оптимізація технології отримання твердотільних матеріалів з фазовим переходом для накопичення та зберігання тепла.

У даній роботі отримані формостійкі матеріали з фазовим переходом шляхом змішування галлоїзитних нанотрубок з розплавленим карнаубським воском з метою покращення характеристик акумулювання тепла та фізико-хімічних характеристик матеріалів.

Експериментальна частина

Галлоїзитні нанотрубки (Dragonite, USA) змішували при підвищених температурах з карнаубським розтопленим воском (Carnauba wax Ph. Eur. 9.0, CAS: 8015-86-9, Holand), що має зольність 0,03 %, за допомогою магнітної мішалки протягом 30 хв та швидко охолоджували холодною водою для запобігання седиментації ГНТ. У такий спосіб з розплаву приготували ряд твердих зразків віск/ГНТ з масовими співвідношеннями 50/50, 60/40 й 70/30.

Диференціальний термічний аналіз матеріалів виконували на дериватографі Q-1500D (Угорщина) з лінійною швидкістю нагріву 10 °С/хв. Еталоном для розрахунків експериментальних кривих диференціального термічного аналізу (ДТА) була сіль NH_4NO_3 з ентальпією плавлення 79,96 кДж/кг. Морфологію частинок композитів вивчали за методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі MIRA 3 LMU, TESCAN (Чехія), з роздільною здатністю 1 нм.

Енергодисперсійний спектроскопічний хімічний аналіз матеріалів здійснювали за допомогою приставки до СЕМ Oxford X-MAX 80 мм² (Англія) з невизначеністю вимірювання $\pm 1\%$. Структурні дослідження виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 (Росія) у відфільтрованому нікелем $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 0,15418$ нм) у кутовому інтервалі $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Інформацію про взаємодію між компонентами матеріалів отримували шляхом аналізу інфрачервоних (ІЧ) спектрів по розташуванню максимумів та інтенсивності смуг коливань. ІЧ вимірювання здійснювали при кімнатній температурі на спектрометрі IRAffinity-1, Shimadzu (Японія) в області $4000\text{--}550\text{ см}^{-1}$ з невизначеністю приладу $\pm 2\text{ см}^{-1}$.

Результати та обговорення

Карнаубський віск отримують з листя пальм, які є відновлюваним джерелом сировини. Галлоізитні нанотрубки відносяться до природних нетоксичних матеріалів. Чистий віск має теплоту фазового переходу від твердого стану до рідкого (приховану теплоту) 189,09 Дж/г. Карнаубський віск є найбільш тугоплавким (температура плавлення 83–91 °С) й твердим з восків рослинного та тваринного походження. Для порівняння: парафін, який часто використовують у МФП, має температуру плавлення 45–65 °С й, отже, більш низьку теплоту плавлення — близько 150 Дж/г. Очевидним є висновок, що віск накопичує приховану теплоту, більшу на 25 % у порівнянні з парафіном. Слід зазначити також значну пожежну небезпеку парафінів, при нагріванні яких вище 90 °С починається активне виділення легких фракцій та продуктів термічного розкладання. При цьому гази, що виділяються, нагріті вище 120–150 °С при контакті з повітрям, самозаймаються.

Усі отримані зразки композитних матеріалів на кривих ДТА мають один максимум, який відповідає переходу від твердого до рідкого стану. Матеріали мають значно меншу в порівнянні з воском теплоту плавлення: для зразків 70/30 — 99,39 Дж/г; для 60/40 — 90,25 Дж/г; для 50/50 — 81,26 Дж/г (рис. 1). Чим більший вміст воску, тим значнішою є величина накопичення теплової енергії — вище продуктивність виробів з МФП. Силікатні нанотрубки з тепло-

тою плавлення вище 1000 °С прямо не беруть участі у накопиченні тепла, а у першу чергу є формотворчим матеріалом.

Відповідно до теорії поширення фононів, величезні проміжки між двома різними матеріалами у суміші можуть призвести до серйозного поверхневого розсіювання фононів й, отже, до зменшення теплової продуктивності [14]. Для успішного зниження термічного опору важливо, щоб формувалися хімічні зв'язки для створення додаткових шляхів теплопередачі на межі розділу матеріалів та підвищення теплопровідності. Дане твердження справедливе для наших наноматеріалів, виходячи з аналізу даних дериватографічних та ІЧ спектроскопічних досліджень. Теплопровідність різних восків низька та становить близько 0,3–0,4 Вт/(м·К), при додаванні нанотрубок відбувається збільшення швидкості теплопередачі в композиційних матеріалах зі зростанням вмісту нанотрубок до 0,7–0,9 Вт/(м·К). Час досягнення максимуму плавлення зменшується з ростом вмісту нанотрубок у композиційних матеріалах (див. рис. 1). Галлоізит має велику питому поверхню, що може полегшити теплопередачу та дає можливість фононам ефективно переміщатися всередині сітки віск/нанотрубки. Крім того, водневі зв'язки, утворені –ОН групами поверхні нанотрубок, можуть бути додатковими шляхами передачі тепла. Очевидно, що формостійка добавка у силікатні нанотрубки має додаткову корисну властивість — можна говорити про задовільну теплову сумісність матеріалів [15].

Створені формостійкі композитні зразки зберігали форму й не мали витоку рідини на поверхні після того, як піддавалися 40 циклам нагріву до 85 °С. У той же час на поверхні чистого воску спостерігали краплі рідини. Отримані наноматеріали з високою щільністю акумулювання тепла й високою надійністю термоциклювання можуть бути застосовані на практиці.

СЕМ зображення часток отриманих матеріалів представлені на рис. 2. Під електронним пучком вони накопичують електрику, що говорить про низьку електропровідність. Енергодисперсійний аналіз виявив елементи С, О, Si, Al, Ca, що входять до складу наноматеріалів карнаубський віск/ГНТ.

Картографування по кожному елементу продемонстровано на рис. 3. Встановлено, що кремній та алюміній, які входять до складу ГНТ, рівномірно розміщуються у масиві матеріалів, як і

Рис. 1. ДТА криві поглинання тепла під час плавлення воску (а) та композитних матеріалів 50/50 (б), 60/40 (в), 70/30 (г) %.

Fig. 1. DTA curves of heat absorption during wax melting (a) and composite materials 50/50 (b), 60/40 (c), 70/30 (g) %.

Рис. 2. СЕМ зображення матеріалу 50/50.

Fig. 2. SEM image of the material 50/50.

кисень; це підтверджує рівномірний розподіл трубок у масиві воску. Сигнали вуглецю воску слабкі через недостатню відбивну здатність. Низька концентрація домішки кальцію не показала його впорядкованої структури на зображеннях. Ряд авторів стверджує, що пори нанотрубок можуть бути частково заповнені парафіном або воском, який за своєю природою близький до парафінових матеріалів [16].

Структура галлоїзиту-(0,7 нм) описана гексагональною елементарною коміркою з довжиною ребер $a = 0,514^\circ$, $b = 0,89^\circ$, $c = 1,77^\circ$ нм та кутами $\alpha = 97-104^\circ$, $\beta = 90-91,8^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ (дещо відрізняються у різних авторів). У тубулярних структурах галлоїзиту його довгу вісь часто асоціюють з кристалографічною b віссю. Для ідентифікації галлоїзиту-(1,0 нм) у рентгенофазовому аналізі використовують рефлекс з d_{001} , який відсутній у спектрах ряду поліморфів каолінової групи. Він

Рис. 3. Розподіл елементів Si, Al, O, Ca матеріалу 50/50.

Fig. 3. The corresponding distribution Si, Al, O, Ca elements of the material 50/50.

відповідає сумі товщин одиничного шару мінералу (0,714 нм) та моносару води (0,3 нм).

На рис. 4 представлена рентгенограма вихідних нанотрубок, використаних для отримання матеріалів — галлоїзиту-(1,0 нм), які мають описані в літературних джерелах сигнали, характерні для галлоїзитів [13]. Після їх введення до матриці воску положення та інтенсивність сигналів від нанотрубок на рентгенограмі не зазнавали помітних змін для зразка 50/50. Виявлені сигнали при $2\theta = 12,15^\circ$ (d_{001}) свідчать про збереження міжшарової води вихідних силікатних нанотрубок та відсутність інтеркаляції молекул воску замість води у міжшаровий простір.

Аналогічні кристалографічні прояви виявлені для чистого воску та воску у складі композитів (рис. 4). Віск має орторомбічну кристалічну структуру ($a \neq b \neq c$) з двома інтенсивними максимумами на рентгенограмах при $2\theta = 21,55^\circ$ (110) й $2\theta = 23,9^\circ$ (200). Орторомбічні системи порівняно з гексагональними воскоподібними матеріалами мають меншу свободу обертання метильних груп. Отже, воски, які кристалізуються в орторомбічній системі, значно більш тверді та менше деформуються, ніж ті, які кристалізуються у гексагональній системі. Вони мають меншу проникність для сторонніх молекул газу та інших домішок. Несподівано висока інтенсивність сигналу для композиту при $2\theta = 26,7^\circ$ у порівнянні з ГНТ може бути пояснена умовами пробопідготовки та зйомки спектрів зразків або іншими факторами.

Отже, за даними рентгенографічного аналізу, приготовані композиційні матеріали не утворю-

вали нові кристалічні фази, а являли собою фізичні суміші компонентів. При нагріванні сумішей компоненти між собою хімічно не взаємодіяли, що є корисною властивістю для накопичення матеріалами теплової енергії. В іншому випадку композит міняв би структуру та функціональні теплові властивості.

ІЧ спектри карнаубського воску та галлоїзитів докладно описані у численних джерелах [12, 13]. Наведений нижче аналіз сфокусований на змінах спектрів компонентів після отримання композиційних матеріалів на прикладі зразка 50/50. У першу чергу зазнали змін смуги поглинання функціональних гідроксильних груп при 3696 cm^{-1} алюмініольних (Al—O—H) та 3621 cm^{-1} силанольних (Si—O—H). Для вихідних нанотрубок співвідношення інтенсивностей смуг силанольних до алюмініольних груп більше одиниці, а в композиті співвідношення менше цієї величини (рис. 4, 5). Даний спектральний прояв може бути пояснений тим, що під час плавлення воску відбувається хемосорбція і (або) сильна адсорбція молекул воску на зовнішній поверхні нанотрубок, де переважно розташовані гідрофільні силанольні групи. Відомо, що алюмініольні групи концентруються всередині галлоїзитних нанотрубок та слабо доступні для більшості молекул. Після отримання наноматеріалів з розплавів десорбувалася вода, яка знаходилася на зовнішній поверхні ГНТ, та спостерігалось зникнення смуг поглинання ГНТ при 3524 cm^{-1} та 3448 cm^{-1} (рис. 5).

Для більшості інших смуг поглинання в ІЧ спектрах матеріалів не помічено істотних змін

Рис. 4. Дифрактограми нанотрубок (а), композитного матеріалу 50/50 (б) та воску (в).

Fig. 4. XRD patterns of nanotubes (a), composite material 50/50 (b) and wax (c).

Рис. 5. ІЧ спектри нанотрубок (а), воску (б) та композиту 50/50 (в).

Fig. 5. IR spectra of nanotubes (a), wax (b) and composite 50/50 (c).

положення та інтенсивності з урахуванням концентраційних ефектів. Винятком стало зникнення смуги поглинання воску при 712 см^{-1} після процедури синтезу композиційних наноматеріалів. Цю низькочастотну смугу можна віднести до складових складних коливань трьох або більше атомів. Ймовірно, у присутності значної кількості нанотрубок відбувається часткова структурна реорганізація масиву воску в матеріалах.

Дослідники запропонували застосовувати МФП для створення теплових озер у занедбаних котлованах, інших природних та створених людиною ємностях, які не використовуються. У таких озерах під дією в першу чергу сонця відбувається накопичення тепла. Фахівці, що працюють над харчовими пакувальними матеріалами, вважають, що МФП можуть запобігти небажаній міграції токсинів з упаковки у продукцію при значному перегріванні. Крім того, розробка жалюзі, штор, медичних виробів та інших товарів з використанням МФП дасть можливість впливати на процеси теплообміну й таким чином поліпшить щоденне життя людини. Для військових корисним буде створення на основі МФП безпосередніх джерел тепла, можливо, із захисним ефектом.

Також описаний ряд підходів для створення «теплових» будівельних матеріалів для зменшення коливань температури та покращення теплового комфорту в приміщенні, для економії електроенергії. МФП можна додавати в огорожувальні конструкції як теплоакуючі елементи, що приймають теплові навантаження у процесі експлуатації будівель та споруд. З позиції теплового захисту зовнішні огорожувальні конструкції забезпечують комфортні параметри мікроклімату будівель як у холодний, так і в теплий період часу.

Досягнення заданих параметрів мікроклімату будівель, як правило, у традиційному будівництві вирішується збільшенням загальної товщини стінових конструкцій, що впливає на зниження корисної площі приміщень та збільшення навантажень на несучі елементи будівель. Вибір ефективної стінової конструкції, яка має порівняно невелику масу та високі теплотехнічні характеристики, є актуальним завданням для проєктувальників, будівельників та експлуатаційних служб [13]. Список застосувань МФП можна продовжувати у залежності від потреб конкретних галузей діяльності.

Висновки

З розплавів отримані формостійкі матеріали з фазовим переходом шляхом змішування галлоїзитних нанотрубок з карнаубським воском. У результаті приготували тверді зразки МФП віск/нанотрубки з масовими співвідношеннями 70/30, 60/40 й 50/50. Чистий карнаубський віск має теплоту накопичення фазового переходу від твердого до рідкого стану $189,09\text{ Дж/г}$. Його прихована теплота більше приблизно на 25 % у порівнянні з парафіном (150 Дж/г) Композитні матеріали мають меншу приховану теплоту: для зразків 70/30 — $99,39\text{ Дж/г}$; для 60/40 — $90,25\text{ Дж/г}$; для 50/50 — $81,26\text{ Дж/г}$. Елементне картографування наноматеріалів виявило рівномірний розподіл нанотрубок у масиві воску. За даними рентгенографічного аналізу, в результаті приготування композиційних матеріалів компоненти не утворили нові кристалічні фази, а були присутні в матеріалах у вигляді фізичних сумішей. Аналіз ІЧ спектрів зразків показав зміни смуг поглинання функціональних гідроксильних груп галлоїзитів при 3696 см^{-1} (Al—O—H) й 3621 см^{-1} (Si—O—H) внаслідок взаємодії з молекулами воску. У вихідних нанотрубках співвідношення інтенсивностей смуг силанольних до алюмінільних груп більше одиниці, а у композитах менше цієї величини.

Список літератури

1. Lia C., Xiea B., Chena J., Heb Z., Chenc Z., Long Y. Emerging mineral-coupled composite phase change materials for thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*. 2019. Vol. 183. P. 633–644.
2. Song S., Zhao T., Qiu F., Zhu W., Chen T., Guo Y., Zhang Y., Wang Y., Feng R., Liu Y., Xiong C., Zhou J., Dong L. Natural microtubule encapsulated phase change material with high thermal energy storage capacity. *Energy*. 2019. Vol. 172. P. 1144–1150.
3. Wu W., Wu W., Wang S. Form-stable and thermally induced flexible composite phase change material for thermal energy storage and thermal management applications. *Applied Energy*. 2019. Vol. 236. P. 10–21.
4. Sari A., Karaipekli A., Alkan C. Preparation, characterization and thermal properties of lauric acid/expanded perlite as novel formstable composite phase change material. *Chemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 155. P. 899–904.
5. Бричка С., Бондаренко Б. Одержання стабільних нанодисперсій оксиду церію для процесів тепло-

обміну. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2020. № 2. С. 36–42.

6. Trp A. An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solidification in a shell-and-tube latent thermal energy storage unit. *Solar Energy*. 2005. Vol. 79. P. 648–654.

7. Baye's-Garcı L., Ventola` L., Cordobilla R., Benages R., Calvet T., Cuevas-Diarte M.A. Phase change materials (PCMs) microcapsules with different shell compositions: preparation, characterization and thermal stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. Vol. 94. P. 1235–1240.

8. Meng Q.H., Hu J.L. A poly(ethylene glycol)-based smart phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008. Vol. 92. P. 1260–1268.

9. Xia Y., Zhang H., Huang P., Huang C., Xu F., Zou Y., Chu H., Yan E., Sun L. Graphene-oxide-induced lamellar structures used to fabricate novel composite solid – solid phase change materials for thermal energy storage. *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 362. P. 909–920.

10. Krup I., Mikova G., Luyt A.S. Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends. *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43. P. 4695–4705.

11. Dincer I., Dost S. A perspective on thermal energy storage system for solar energy storage applications. *International Journal of Energy Research*. 2002. Vol. 20. P. 547–557.

12. Song S., Qiu F., Zhu W., Guo Y., Zhang Y., Ju Y., Feng R., Liu Y., Chen Z., Zhou J., Xiong C., Dong L. Polyethylene glycol/halloysite@Ag nanocomposite PCM for thermal energy storage: Simultaneously high latent heat and enhanced thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. Vol. 193. P. 237–245.

13. Бричка С.Я. Химия галлоизитных и имоголитных нанотрубок. Киев : Кий, 2016, 258 с.

14. Ji H., Sellan D.P., Pettes M.T., Kong X., Ji J., Shi L. Enhanced thermal conductivity of phase change materials with ultrathin-graphite foams for thermal energy storage. *Energy Environ Sci*. 2014. Vol. 7. P. 1186–1192.

15. Thanakkasaranee S., Seo J. Effect of halloysite nanotubes on shape stabilities of polyethylene glycol-based composite phase change materials International. *Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. Vol. 132. P. 154–161.

16. Zhou Y., Wang X., Liu X., Sheng D., Ji F., Dong L., Xu S., Wu H., Yang Y. Polyurethane-based solid-solid phase change materials with halloysite nanotubes hybrid graphene aerogels for efficient light- and electro-thermal conversion and storage. *Carbon*. 2019. Vol. 142. P. 558–566.

Надійшла до редакції 24.07.2021

Бричка С.Я., докт. техн. наук

Институт газа Национальной академии наук Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: serg_1971@ukr.net

Получение и свойства наноразмерного твёрдотельного накопителя тепла с карнаубским воском

Скрытое накопление тепловой энергии в материалах с фазовым переходом открывает возможности использования солнечной и других типов энергии благодаря способности материалов обеспечивать высокую плотность хранения латеральной энергии. Материалы с аккумулярованием скрытой теплоты стали привлекательными для использования во многих отраслях человеческой деятельности. Однако их применение часто ограничено проблемами низких коэффициентов теплопроводности, переход из твердого в расплавленное состояние вызывает трудности хранения материалов, также необходимы специальные теплообменники, увеличивающие стоимость энергии. Решение приведенных проблем может состоять в создании твердотельных, формоустойчивых элементов хранения тепла. Формоустойчивые материалы с фазовым переходом были получены из расплавов вследствие смешивания галлоизитных нанотрубок с карнаубским воском. Галлоизитные нанотрубки смешивали с

растопленным воском и быстро охлаждали для предотвращения их седиментации. В результате приготовили твердые образцы воск/нанотрубки с массовым соотношением 70/30, 60/40 и 50/50. Чистый воск показал теплоту фазового перехода из твердого в жидкое состояние 189,09 Дж/г. Карнаубский воск имеет скрытую теплоту большую приблизительно на 25 % по сравнению с парафином, созданные композитные материалы имели меньшую скрытую теплоту по сравнению с воском: для образцов 70/30 — 99,39 Дж/г; для 60/40 — 90,25 Дж/г; для 50/50 — 81,26 Дж/г. Элементное картографирование наноматериалов выявило однородное распределение нанотрубок в массиве воска. По данным рентгеноструктурного анализа, в результате приготовления материалов компоненты не образовали новые кристаллические фазы, а присутствовали в материалах в виде физических смесей. При нагревании компоненты между собой химически не взаимодействовали, что является полезным свойством при накоплении материалами тепловой энергии. Анализ ИК спектров образцов показал изменение интенсивностей полос поглощения функциональных гидроксильных групп нанотрубок при 3696 см^{-1} (Al–O–H) и 3621 см^{-1} (Si–O–H). В исходных нанотрубках соотношение интенсивностей максимумов поглощения силанольных и алюминольных групп больше единицы, а в композите меньше этой величины. Данное спектральное проявление может быть объяснено тем, что во время плавления воска происходит взаимодействие молекул воска с силанольными группами, находящимися на внешней поверхности нанотрубок. *Библ. 16, рис. 5.*

Ключевые слова: материал с фазовым переходом, карнаубский воск, нанотрубки, энергия, хранение.

Brichka S. Ya., Doctor of Technical Sciences

The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

39, Degtyarevskaya Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: serg_1971@ukr.net

Obtaining and Properties of Nanoscale Solid-State Heat Storage with Carnauba Wax

Latent thermal energy storage using phase change materials has attracted interest in the use of solar and other types of energy due to their ability to provide high density lateral energy storage. Materials with a latent heat of storage have become attractive for their use in many branches of human activity. However, the materials use is often limited by problems of low thermal conductivity, the transition from a solid to a molten state causes difficulties in storing materials in a container, and special heat exchangers are needed to increase the energy cost. The solution to the above problems may be to create solid-state, form-stable heat storage elements. In this work, a number of shape-stable materials with a phase transition were obtained from melts by mixing halloysite nanotubes with carnauba wax in order to improve the heat accumulation characteristics. Halloysite nanotubes were mixed at elevated temperatures with carnauba melted wax and rapidly cooled to prevent the nanotubes sedimentation. As a result, a series of solid wax/nanotube samples were prepared with weight ratios of 70/30, 60/40 and 50/50. Pure wax showed a accumulation heat of the solid-to-liquid phase transition of 189.09 J/g. Carnauba wax has a latent heat greater by about 25 % compared to paraffin. Composite materials had significantly lower latent heat, respectively, 99.39 J/g for 70/30, 90.25 J/g for 60/40, and 81.26 J/g for 50/50 samples. Elemental mapping of the nanomaterial revealed a nanotubes uniform distribution in the wax. According to the data of X-ray analysis, as a result of the composite materials preparation, the components did not form new crystalline phases, but they were physical mixtures. When heated, the components

did not chemically interact with each other, which is useful for the accumulation of thermal energy by materials. Analysis of the IR spectra of the samples confirmed the change in the absorption bands of functional hydroxyl groups at 3696 cm^{-1} (Al–O–H) and 3621 cm^{-1} (Si–O–H). In primary nanotubes, the intensities ratio of silanol to aluminol groups is greater than unity, while in the composite it is already less than this value. This manifestation can be explained by the fact that, during the wax melting, the interaction of wax molecules on the outer surface of the nanotubes occurs. *Bibl. 16, Fig. 5.*

Keywords: phase change material, carnauba wax, nanotubes, energy, storage.

References

1. Lia C., Xiea B., Chena J., Heb Z., Chenc Z., Long Y. Emerging mineral-coupled composite phase change materials for thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*. 2019. 183. pp. 633–644. (Eng.)
2. Song S., Zhao T., Qiu F., Zhu W., Chen T., Guo Y., Zhang Y., Wang Y., Feng R., Liu Y., Xiong C., Zhou J., Dong L. Natural microtubule encapsulated phase change material with high thermal energy storage capacity. *Energy*. 2019. 172. pp. 1144–1150. (Eng.)
3. Wu W., Wu W., Wang S. Form-stable and thermally induced flexible composite phase change material for thermal energy storage and thermal management applications. *Applied Energy*. 2019. 236. pp. 10–21. (Eng.)
4. Sari A., Karaipekli A., Alkan C. Preparation, characterization and thermal properties of lauric acid/expanded perlite as novel formstable composite phase change material. *Chemical Engineering Journal*. 2009. 155. pp. 899–904. (Eng.)
5. Brychka S.Ya., Bondarenko B.I. [Maintaining stable nanodispersed cerium oxide for heat transfer processes.] *Енерготехнології і ресурсозбереження. [Energy Technologies & Resource Saving]*. 2020. No. 2. pp. 36–42. (Ukr.)
6. Trp A. An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solidification in a shell-and-tube latent thermal energy storage unit. *Solar Energy*. 2005. 79. pp. 648–654. (Eng.)
7. Baye's-Garci L., Ventola' L., Cordobilla R., Benages R., Calvet T., Cuevas-Diarte M.A. Phase change materials (PCMs) microcapsules with different shell compositions: preparation, characterization and thermal stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. 94. pp. 1235–1240. (Eng.)
8. Meng Q.H., Hu J.L. A poly (ethylene glycol)-based smart phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008. 92. pp. 1260–1268. (Eng.)
9. Xia Y., Zhang H., Huang P., Huang C., Xu F., Zou Y., Chu H., Yan E., Sun L. Graphene-oxide-induced lamellar structures used to fabricate novel composite solid – solid phase change materials for thermal energy storage. *Chemical Engineering Journal*. 2019. 362. pp. 909–920. (Eng.)
10. Krup I., Mikova G., Luyt A.S. Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends. *European Polymer Journal*. 2007. 43. pp. 4695–4705. (Eng.)
11. Dincer I., Dost S. A perspective on thermal energy storage system for solar energy storage applications. *International Journal of Energy Research*. 2002. 20. pp. 547–557. (Eng.)
12. Song S., Qiu F., Zhu W., Guo Y., Zhang Y., Ju Y., Feng R., Liu Y., Chen Z., Zhou J., Xiong C., Dong L. Polyethylene glycol/halloysite @ Ag nanocomposite PCM for thermal energy storage: Simultaneously high latent heat and enhanced thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. 193. pp. 237–245. (Eng.)
13. Brichka S.Ya. Halloysite and imogolite nanotubes chemistry. Kyiv : Kyi, 2016, 258 p. (Rus.)
14. Ji H., Sellan D.P., Pettes M.T., Kong X., Ji J., Shi L. Enhanced thermal conductivity of phase change materials with ultrathin-graphite foams for thermal energy storage. *Energy Environ Sci*. 2014. 7. pp. 1186–1192. (Eng.)
15. Thanakkasaranee S., Seo J. Effect of halloysite nanotubes on shape stabilities of polyethylene glycol-based composite phase change materials International. *Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. 132. pp. 154–161. (Eng.)
16. Zhou Y., Wang X., Liu X., Sheng D., Ji F., Dong L., Xu S., Wu H., Yang Y. Polyurethane-based solid-solid phase change materials with halloysite nanotubes hybrid graphene aerogels for efficient light- and electro-thermal conversion and storage. *Carbon*. 2019. 142. pp. 558–566. (Eng.)

Received July 24, 2021