
**ТЕПЛО- И МАССООБМЕН,
СВОЙСТВА РАБОЧИХ ТЕЛ И МАТЕРИАЛОВ**

ФАЗОИЗМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ЭНЕРГЕТИКА¹

© 2021 г. И. С. Григорьев^a, *, А. В. Дедов^a, А. В. Елецкий^a

^aНациональный исследовательский университет “Московский энергетический институт”,
Красноказарменная ул., д. 14, Москва, 111250 Россия

*e-mail: vectr2015@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.07.2020 г.

После доработки 13.09.2020 г.

Принята к публикации 23.09.2020 г.

Обзор содержит информацию о свойствах фазоизменяемых материалов (ФИМ) и возможностях их использования в качестве основы аккумуляторов тепловой энергии. Особое внимание уделено тем ФИМ, у которых температура фазового перехода находится в диапазоне от 20 до 80°С, поскольку такие материалы могут эффективно использоваться для снижения температурных колебаний в жилых и производственных помещениях. Таким образом, применение ФИМ в строительстве открывает возможности существенного снижения потребления энергии и уменьшения негативного влияния промышленных предприятий на окружающую среду. Представлены теплофизические характеристики основных типов ФИМ. Приведен оценочный расчет теплового баланса помещения, стены которого выполнены из материалов с присадкой ФИМ. Результаты расчета указывают на практическую возможность стабилизации температуры в результате использования подобных конструкций. Возможность широкого применения ФИМ в качестве основы для аккумуляторов тепловой энергии ограничена вследствие весьма низкого значения коэффициента теплопроводности [менее 1 Вт/(м·К)], характерного для таких материалов. В связи с этим рассматривается возможность повышения указанного коэффициента путем присадки некоторого количества углеродных нанотрубок, для которых этот параметр имеет на четыре-пять порядков более высокое значение. Результаты выполненных численных расчетов распространения тепла в ФИМ с присадкой углеродных нанотрубок и предварительных экспериментов указывают на то, что введение присадки с концентрацией около 20% позволяет повысить скорость распространения тепла в материале в 2–4 раза.

Ключевые слова: фазоизменяемые материалы, аккумуляторы тепловой энергии, теплопроводность, углеродные наноматериалы, теплота плавления

DOI: 10.1134/S0040363621040020

В настоящее время наблюдаются рост потребления энергии и интенсивное развитие методов ее получения, что требует дополнительных затрат и оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Согласно оценкам (например, [1]), мировое энергопотребление увеличивается примерно на 30% за десятилетие. При этом около 40% всей вырабатываемой на планете энергии расходуется на отопление или охлаждение жилых и производственных помещений. В такой ситуации развитие новых технологий, позволяющих снизить или, по крайней мере, замедлить рост энергопотребления при сохранении уровня жизни людей и материального производства, представляется одной из первостепенных задач современной энергетики.

Одна из таких технологий основана на применении фазоизменяемых материалов, в которых в

результате фазового перехода, сопровождающегося изменением температуры, запасается и выделяется значительное количество энергии. Использование покрытий из ФИМ позволяет существенно снизить суточные колебания температуры внутри жилых и производственных помещений без дополнительных затрат энергии. Так, согласно результатам модельных расчетов [2], применение для строительства домов панелей, содержащих 20% ФИМ, дает возможность уменьшить амплитуду суточных колебаний температуры внутри помещения до 38%. Еще более существенное снижение амплитуды суточных колебаний температуры (до 80%) без использования источников нагрева и кондиционирования воздуха наблюдалось при проведении экспериментах [3], в которых применялись панели, содержащие заключенный в микрокапсулы фазоизменяемый материал. Измерения [4] показывают, что использование теплоаккумулирующих панелей на основе ФИМ при строи-

¹ Работа выполнена в рамках Государственного задания № FSWF-2020-0023.

тельстве жилых и производственных зданий позволяет сберечь около 15% энергии, расходуемой на их обогрев и кондиционирование. В результате может быть достигнута экономия около 10% всей вырабатываемой на Земле энергии, что будет способствовать снижению негативного воздействия энергетики на окружающую среду.

Тепловые аккумуляторы энергии на основе ФИМ могут найти применение не только в строительстве, но также в солнечной и ветровой энергетике в устройствах для накопления энергии и в системах тепловой защиты сложных технологических систем, суперкомпьютеров и других радиоэлектронных устройств. Перспективы использования ФИМ в тепловой и солнечной энергетике в качестве основы для накопителей энергии, а также в электронике и приборостроении стимулируют активные исследования во многих лабораториях мира [1–28]. Результаты этих и некоторых других исследований, выполненных в последние годы, нашли свое отражение во многих обзорах и монографиях [29–36].

На пути широкого применения материалов на основе ФИМ в тепловых аккумуляторах энергии возникает ряд проблем. Прежде всего, следует отметить весьма низкую теплопроводность ФИМ, которая приводит к высокой инерционности тепловых аккумуляторов. Характерное время прохождения тепла через слой материала толщиной $d = 0.1$ м оценивается по соотношению $\tau_i \approx d^2/a$ [$a \approx (2-5) \times 10^{-7}$ м²/с – характерное значение коэффициента температуропроводности ФИМ] и составляет несколько часов. Тем самым тепловые аккумуляторы на основе ФИМ с большим опозданием реагируют на изменения внешней температуры, что делает практи-

чески бессмысленным использование таких аккумуляторов. Отсюда возникает задача повышения теплопроводности материалов на базе ФИМ. Один из подходов к решению этой задачи связан с добавлением в материал, содержащий ФИМ, наноуглеродных компонентов (нанотрубки, графен, сажа), коэффициент теплопроводности которых на четыре-пять порядков превышает этот показатель для ФИМ [37, 38]. В данной статье проводится обзор исследований, направленных на определение физико-химических характеристик ФИМ и их использование в системах аккумуляции тепловой энергии. Особое внимание уделяется проблеме разработки ФИМ с повышенным коэффициентом теплопроводности.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗОИЗМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящей работе рассматриваются материалы, в которых, во-первых, фазовый переход происходит в области умеренных температур (между 0 и 100°C), а, во-вторых, удельная теплота фазового перехода значительно превышает произведение удельной теплоемкости материала на рабочий интервал температур (несколько десятков градусов Цельсия). К таким ФИМ, причем наиболее распространенным и практически доступным, относят парафины, жирные кислоты и гидраты солей. В табл. 1–3 приведены теплофизические характеристики некоторых из этих материалов. На рис. 1 представлена диаграмма, содержащая данные по температуре и энтальпии большинства известных фазоизменяемых материалов.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1–3, среди всех типов ФИМ имеются та-

Таблица 1. Теплофизические свойства технических парафинов [27], удельная теплоемкость которых составляет 2.1 кДж/(кг · К)

Количество атомов углерода в молекуле	Температура фазового перехода, °С	Теплота плавления, кДж/кг	Плотность в жидком состоянии, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)
9–12	От –9 до –53	184	686	0.15
13–16	От –6 до 18	196	716	0.19
16–18	От 18 до 28	212	734	0.21
16–28	От 42 до 44	214	765	0.21
20–33	От 48 до 50	218	769	0.21
22–45	От 58 до 60	221	795	0.21
24–50	От 66 до 68	221	830	0.21

Таблица 2. Теплофизические свойства жирных кислот [27]

Кислота	Химическая формула	Температура фазового перехода, °С	Теплота плавления, кДж/кг	Плотность в жидком состоянии, кг/м ³	Удельная теплоемкость, кДж/(кг · К)	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)
Каприловая	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16	128	862 (80°С)	Н.д.	0.148
Каприновая	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	32	136	866 (40°С)	Н.д.	0.149
Лауриновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	42–44	155	870 (50°С)	1.6	0.147
Марисиновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54	158	840 (80°С)	1.6	Н.д.
Пальмитиновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63	159	847 (80°С)	Н.д.	0.165
Стеариновая	C ₁₇ H ₃₅ COOH	70	191	Н.д.	Н.д.	0.172

Примечание. Н.д. – нет данных.

Таблица 3. Теплофизические свойства гидратов солей [27]

Вещество	Химическая формула	Температура фазового перехода, °С	Теплота плавления, кДж/кг	Плотность в жидком состоянии, кг/м ³	Удельная теплоемкость, кДж/(кг · К)	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)
Фосфид калия	KP · 4H ₂ O	18.5	231	1.455	1.83	Н.д.
Гидрат хлорида кальция	CaCl · 6H ₂ O	29.7	171	1.710	Н.д.	0.60
Гидрат сульфата натрия	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	32.4	254	1.485	1.93	0.54
Гидрат гидрофосфата натрия	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	35.2	280	1.420	1.55	0.50
Гидрат нитрата цинка	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	36.4	147	2.065	1.34	Н.д.
Гидрат дитионита натрия	Na ₂ S ₂ O ₄ · 5H ₂ O	48.0	201	1.600	1.46	Н.д.
Гидрат гидроксида бария	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	78.0	267	2.180	1.17	Н.д.
Гидрат хлорида магния	MgCl ₂ · 6H ₂ O	116.0	165	1.570	1.72	Н.д.

Примечание. Н.д. – нет данных.

кие, для которых температура фазового перехода находится в области изменения комнатной температуры: от 20 до 30°С. Это указывает на возможность использования таких материалов в строительстве в качестве основы тепловых аккумуляторов. Скрытая теплота фазового перехода L материалов с комнатной температурой фазового

перехода находится в диапазоне от 100 до 200 Дж/г, что примерно на два порядка превышает соответствующее значение энергии, требуемой для повышения температуры материала на 1°С. Коэффициент теплопроводности ФИМ составляет $\lambda \approx 0.2–0.5$ Вт/(м · К), что соответствует теплопроводности $a = \lambda / (c_p \rho) \approx (2–5) \times 10^{-3}$ см²/с.

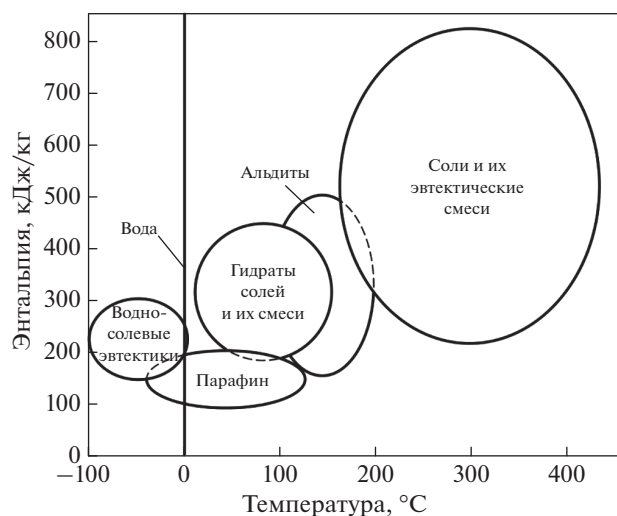


Рис. 1. Соотношение между энтальпией и температурой плавления различных типов ФИМ [34]

Интересно сравнить различные типы ФИМ по их использованию в качестве основы тепловых аккумуляторов энергии. Различают органические, неорганические ФИМ и эвтектики. Класс органических ФИМ разделяется на парафины и непарафины, к которым относятся жирные кислоты, эфир, спирты, гликоли и т.п. Преимущества органических ФИМ — широкий диапазон, в котором изменяется температура фазового перехода, химическая стабильность, отсутствие склонности к коррозии, достаточно высокая теплота фазового перехода. Жирные кислоты, которые обычно представляют общей формулой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$, стабильны при циклировании. Комбинируя различные жирные кислоты, можно получить материал с температурой плавления в диапазоне 20–30°C [34]. Однако большинство органических ФИМ нестабильны при высоких температурах. Главный недостаток жирных кислот как теплоаккумулирующих строительных материалов — их высокая стоимость, которая превышает стоимость парафинов в 2.0–2.5 раза. Парафины являются основным материалом, применяемым в тепловых аккумуляторах энергии. Материалы, теплота плавления которых изменяется в диапазоне от 20 до 70°C, используются в пилотных системах аккумулирования энергии и рассматриваются в модельных расчетах, направленных на оптимизацию параметров подобных систем. Однако и у парафинов есть недостаток, ограничивающий их применение, — низкая теплопроводность [примерно 0.2 Вт/(м · К)]. Кроме того, парафины отличаются значительным изменением объема при фазовом переходе. Их стоимость заметно превы-

шает соответствующий показатель для гидратов солей.

Использование гидратов солей, как и парафинов, в теплоаккумулирующих материалах с фазовыми переходами также представляется привлекательным. Гидраты солей имеют следующие теплофизические особенности:

теплота фазового перехода в 1.5–2.0 раза превышает этот показатель для парафинов;

удельная теплоемкость на 30–50% меньше, чем таковая для жирных кислот и парафинов;

коэффициент теплопроводности относительно высокий, в 2–4 раза превышающий соответствующие значения для ФИМ других типов.

Гидраты солей недороги и негорючи. Их главный недостаток — плохая совместимость с металлами (склонность к коррозии). Кроме того, такие соединения довольно трудно внедрить в пористые строительные материалы. Фазоизменяемые материалы на основе металлов имеют весьма высокую температуру фазового перехода, что исключает их использование в строительстве.

К неорганическим ФИМ относятся также эвтектики, которые получают при смешивании разных материалов в различных пропорциях. По составу эвтектики подразделяются на три группы: органик — органик, неорганик — органик и неорганик — неорганик.

Далее приводятся требования, предъявляемые к фазоизменяемым материалам [34].

Теплофизические:

температура плавления, подходящая для тех или иных применений ФИМ (в диапазоне между 20 и 80°C);

высокие значения:

теплоты плавления;

удельной теплоемкости;

теплопроводности твердой и жидкой фаз;

плотности;

циклическая стабильность;

низкое давление паров ФИМ;

малое изменение объема при плавлении;

однородная структура.

Химические:

стабильность;

отсутствие деградации при кристаллизации/плавлении;

обратимость циклов кристаллизации/плавления;

негорючесть;

нетоксичность;

взрывобезопасность.

Экономические и экологические:

- низкая стоимость;
- высокая экономическая эффективность;
- доступность;
- экологическая безопасность.

Фазоизменяемые материалы также должны обладать высокой скоростью фазового перехода (*кинети́ческое требование*).

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС СИСТЕМ С ТЕРМОАККУМУЛЯТОРАМИ

В этом разделе выполняется оценка параметров теплоаккумулирующих систем на основе ФИМ, используемых для снижения амплитуды суточных колебаний температуры в жилых и производственных помещениях. В качестве ФИМ будут рассматриваться парафины, содержащие от 16 до 28 атомов углерода в молекуле и имеющие следующие теплофизические характеристики:

Температура плавления (фазового перехода), °С	От 18 до 28
Удельная теплота плавления c_m , кДж/кг	212
Плотность, г/см ³	0.734
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · К)	2.1
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	0.21
Коэффициент температуропроводности, см ² /с	Примерно 10 ⁻³

Для определения условий использования ФИМ для отопления или кондиционирования жилых и производственных помещений выполнена оценка теплового баланса подобных помещений с учетом энергии, запасаемой в ФИМ. Для примера рассматривается помещение площадью $S = 20 \text{ м}^2$ и высотой потолка $h = 3 \text{ м}$. Предполагается, что все стены этого помещения граничат с окружающей средой, температура которой на 20°С ниже комфортной температуры воздуха в помещении (22°С). Площадь стен такого помещения составляет примерно $S_1 \approx 50 \text{ м}^2$. Как известно, для поддержания разности температур между комнатной и уличной на уровне 20°С в помещении площадью 20 м² достаточно использовать нагреватель мощностью около 2 кВт. Отсюда следует, что в течение холодного времени суток (10 ч) на обогрев помещения должна расходоваться энергия $P \approx 7 \times 10^7 \text{ Дж}$. Если считать, что эта энергия выделяется в результате фазового перехода в ФИМ (парафине), входящем в состав материала стен, то поток тепла в

направлении от стен внутрь помещения должен быть около $q \approx 2 \times 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$. Этот поток тепла передается воздуху внутри помещения в результате молекулярной теплопроводности, конвективного охлаждения стены и радиационного охлаждения.

Плотность конвективного теплового потока q_w между стеной и воздухом внутри помещения рассчитывается по стандартной формуле

$$q_w = \alpha(T_{in} - T_w), \tag{1}$$

где α – коэффициент конвективного теплообмена (коэффициент теплоотдачи), который обычно принимают равным $\alpha = 5 \times 10^{-4} \text{ Вт/(см}^2 \cdot \text{К)}$ [39]; T_{in} – температура воздуха внутри помещения; T_w – температура стены.

Плотность радиационного теплового потока q_r между стеной, находящейся при температуре 300 К, и воздухом в помещении, оценивается на основании формулы Стефана–Больцмана, согласно которой

$$q_r = \varepsilon\sigma(T_w^4 - T_{in}^4), \tag{2}$$

где $\sigma = 5.7 \times 10^{-12} \text{ Вт/(см}^2 \cdot \text{К}^4)$ – постоянная Стефана–Больцмана; ε – излучательная способность материала стены.

Если пренебречь молекулярной теплопроводностью, то общий тепловой поток будет определяться как

$$q = q_w + q_r. \tag{3}$$

В предположении, что $\varepsilon = 1.0$, соотношение выполняется при разности температур стены и воздуха внутри помещения $T_{in} - T_w = 2 \text{ К}$. При этом механизмы теплопередачи, связанные с конвективным и радиационным теплообменом, вносят сопоставимый вклад в баланс энергии внутри помещения.

Энергия $P \approx 7 \times 10^7 \text{ Дж}$, необходимая для поддержания комфортной температуры внутри помещения, содержится в $P/c_m \approx 350 \text{ кг}$ парафина. Объем такого количества парафина V составляет примерно 500 дм³. Однако изготавливать домовые панели из чистого парафина невозможно, поскольку он очень текуч, особенно при температурах, превышающих температуру плавления. Поэтому для строительства зданий целесообразно использовать панели из пористого материала, в котором парафин находится внутри пор и его доля составляет $\beta \approx 10\text{--}30\%$ всей массы панели [1]. В этом случае ее объем V_1 будет равен 1.5–5.0 м³. Если считать, что этот материал равномерно

распределен по стенам помещения площадью $S_1 = 50 \text{ м}^2$, то толщина термоаккумулирующего покрытия составит $\delta = V_1/S_1$ от 3 до 10 см. С учетом того что тепло, запасенное в ФИМ, поступает в результате теплопроводности как во внутреннее помещение, так и в окружающую среду, толщина парафинового покрытия должна быть вдвое больше: $\delta \approx 6\text{--}20$ см. Характерное время, за которое тепло в результате теплопроводности поступит из покрытия во внутреннее помещение, составит $\tau_i \approx \delta^2/a \approx (3\text{--}20) \times 10^4 \text{ с}$, т.е. десятки часов, что делает актуальной проблему повышения коэффициента теплопроводности теплоаккумулирующего материала.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМОАККУМУЛЯТОРАХ

Задача о распространении тепла в ФИМ рассматривалась многими авторами для конфигураций, которые отличаются одна от другой ориентацией панелей, содержащих ФИМ, и их геометрическими параметрами. Кроме того, принималось во внимание, что состояние окружающей среды может быть различным. Основным источником неопределенности в подобных расчетах является характер теплообмена между панелью, содержащей ФИМ, и внешней средой. Теплообмен внутри помещения обычно обусловлен конвекцией воздуха, условия которой определяются полем температур в помещении, так что коэффициент теплоотдачи сложным образом выражается через геометрические параметры помещения и распределение температуры по его объему. Теплообмен между поверхностью панели и средой вне помещения определяется такими факторами, как ориентация панели относительно направления солнечного излучения, а также направление и интенсивность ветра. Все эти факторы создают неопределенность при формулировании граничных условий для уравнения теплопроводности, описывающего распространение тепла в ФИМ, а следовательно, затрудняют построение последовательной² теории о влиянии ФИМ на теплообмен в помещениях. Поэтому к результатам моделирования следует относиться не как к численным данным, обладающим предсказательной силой, а как к физической иллюстрации влияния ФИМ на теплообмен в различных условиях.

Простейший подход к моделированию тепловых явлений в материале, содержащем ФИМ, основан на использовании модели одномерного

распространения тепла вдоль оси x , которое описывается уравнением теплопроводности

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где t – время.

Для решения уравнения (4) требуются одно начальное и два граничных условия. В качестве начального условия обычно принимается однородное распределение температуры в начальный момент времени ($t = 0$)

$$T(x, t = 0) = T_0. \quad (5)$$

Два других граничных условия следуют из закона сохранения тепловой энергии на двух границах панели:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(x = 0) = \alpha(T_{w_in} - T_{in}) + \varepsilon \sigma (T_{w_in}^4 - T_{in}^4); \quad (6)$$

$$\begin{aligned} -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(x = \delta) = \\ = \alpha(T_{w_out} - T_{out}) + \varepsilon \sigma (T_{w_out}^4 - T_{out}^4). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь T_{in} и T_{out} – температура воздуха в помещении и снаружи; T_{w_in} и T_{w_out} – температура внутренней и наружной поверхности стены.

Значения входящих в уравнение теплопроводности (4) теплофизических параметров c_p , ρ и λ зависят от состава материала стены. Если объемная доля несущего материала составляет β , то доля ФИМ в материале стены будет равна $(1 - \beta)$. Эффективная плотность материала стены выражается через плотности входящих в него компонентов следующим образом:

$$\rho_{eff} = \rho_g \beta + \rho_{PCM} (1 - \beta), \quad (8)$$

где ρ_g и ρ_{PCM} – значения плотности несущего материала и ФИМ (PCM – от англ. phase change materials).

Последовательное определение коэффициента теплопроводности композита, представляющего собой смесь несущего материала с ФИМ, является весьма сложной задачей, общее решение которой пока не найдено. Приближенные эмпирические подходы к решению подобных задач изложены, в частности, в известной монографии Г.Н. Дульнева, Ю.П. Заричняка “Теплопроводность смесей и композиционных материалов” (Л.: Энергия, 1974). Подобные подходы, однако, вряд ли применимы в случае присадки углеродных нанотрубок (УНТ), поскольку при их реализации не учитывается возможное разнообразие их ориентации. Простейший подход к определению эффективного значения коэффициента теплопроводности смеси (или композита) λ_{eff} основан на эмпирической формуле Броука [40],

² Последовательная теория – это теория, не содержащая эмпирических предположений.

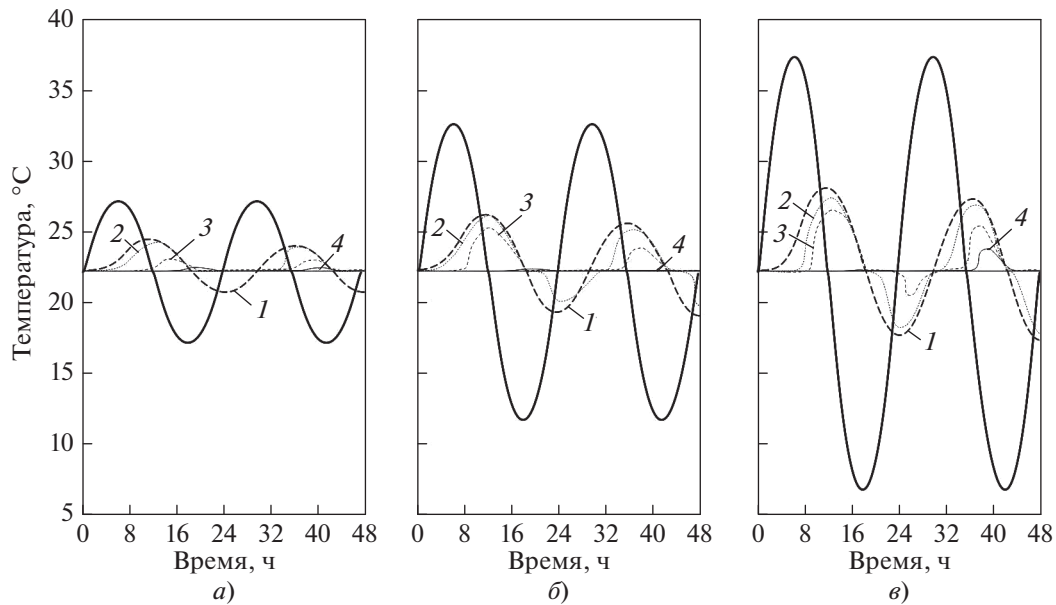


Рис. 2. Изменение температуры внутренних поверхностей стен, выполненных из гипса с различным содержанием ФИМ, при синусоидальном изменении температуры их внешних поверхностей [1]. Амплитуда колебаний температуры внешней поверхности стены, °C: а – 10; б – 20; в – 30 (сплошные линии); содержание ФИМ, %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50

обеспечивающей удовлетворительное согласие с экспериментом:

$$\lambda_{eff} = 0.5(\lambda_1 + \lambda_2), \quad (9)$$

где

$$\lambda_1 = \sum \lambda_i \mu_i; \quad \lambda_2 = \left(\sum \mu_i / \lambda_i \right)^{-1}; \quad (10)$$

λ_i – коэффициент теплопроводности i -го компонента смеси; μ_i – массовая доля этого компонента.

Удельную теплоемкость композита можно вычислить, используя следующую формулу:

$$(\rho c_p)_{eff} = \sum (\rho_i c_{p,i} \mu_i), \quad (11)$$

где ρ_i и $c_{p,i}$ – плотность и теплоемкость i -го компонента.

Таким образом, удельная теплоемкость материала панели, содержащей ФИМ и несущий материал, может быть найдена по соотношению

$$\rho c_p = \rho_g c_{p,g} \beta + \rho_{PCM} c_{p, PCM} (1 - \beta), \quad (12)$$

где $c_{p,g}$ и $c_{p, PCM}$ – теплоемкость несущего материала и наполнителя из ФИМ.

Следует иметь в виду, что фазоизменяемый материал может находиться в одном из двух фазовых состояний, которые различаются не только значениями теплоемкости, но также значениями плотности и теплопроводности. При этом плот-

ность ФИМ аналогично (8) выражается через плотности этих фазовых состояний ρ_{PCM_1} и ρ_{PCM_2} :

$$\rho_{PCM} = \rho_{PCM_1} \beta_1 + \rho_{PCM_2} (1 - \beta_1), \quad (13)$$

где β_1 – объемная доля ФИМ, находящегося в первом фазовом состоянии.

Значение параметра β_1 зависит от распределения температуры по объему материала. Для определения теплопроводности ФИМ также удобно использовать формулы Брокгау (9) и (10).

Теплоемкость ФИМ с учетом скрытой теплоты фазового перехода L можно приближенно определить по формуле [1]

$$c_{p, PCM} = \frac{1}{\rho_{PCM}} [\rho_{PCM_1} c_{p, PCM_1} \beta_1 + \rho_{PCM_2} c_{p, PCM_2} (1 - \beta_1)] + L \frac{\partial \gamma_m}{\partial T}, \quad (14)$$

где

$$\gamma_m = \frac{1}{2} \frac{\rho_{PCM_2} (1 - \beta_1) - \rho_{PCM_1} \beta_1}{\rho_{PCM_2} (1 - \beta_1) + \rho_{PCM_1} \beta_1}. \quad (15)$$

Слагаемое $L \partial \gamma_m / \partial T$ в (14) представляет собой функцию массовой доли ФИМ, которая перешла из фазы 1 в фазу 2, и отражает влияние скрытой теплоты фазового перехода L на теплоемкость ФИМ. Если температура композита далека от точки плавления ФИМ, то это слагаемое равно нулю. При приближении температуры к точке плавления

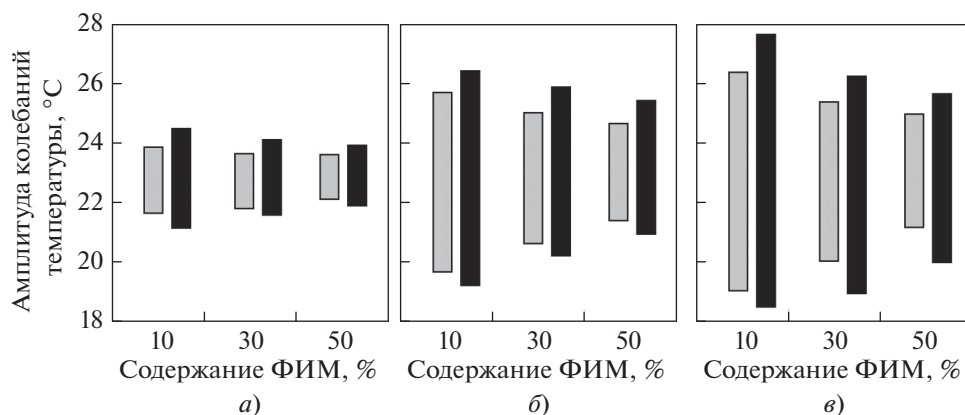


Рис. 3. Амплитуда колебаний температуры внутренней поверхности стены, вычисленная для материалов с разным содержанием ФИМ при различных значениях амплитуды колебаний температуры внешней поверхности стены. Амплитуда колебаний температуры внешней поверхности стены, °C: *a* – 10; *б* – 20; *в* – 30

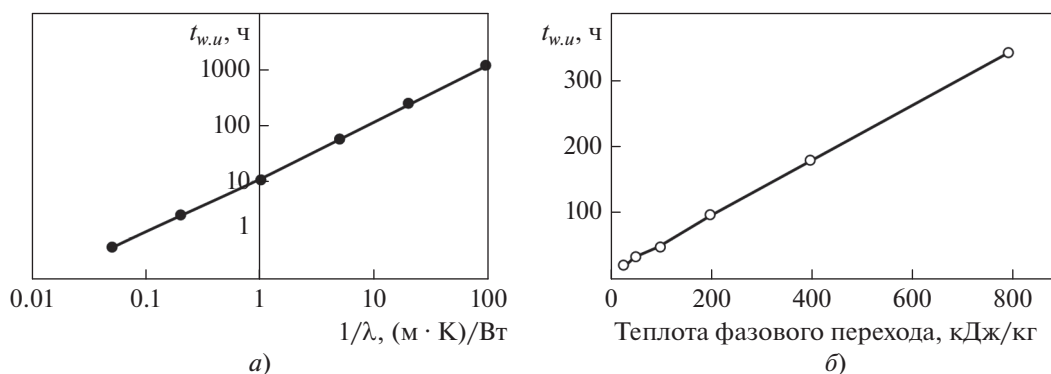


Рис. 4. Зависимость времени прогрева материала от величины, обратной коэффициенту теплопроводности (*a*) и теплоты фазового перехода (*б*)

ФИМ происходит резкий скачок теплоемкости, типичный для фазового перехода.

Примером моделирования тепловых процессов в материалах, содержащих ФИМ, может служить работа [1], в которой использовался пакет программ COMSOL. Авторы рассматривали стену толщиной 25 см, изготовленную из смеси гипса и ФИМ с различным содержанием последних. Результаты расчета временных зависимостей температуры внутренних поверхностей стены, выполненных для разных составов материала при различных значениях амплитуды температурных колебаний представлены на рис. 2. Для температуры внешней поверхности стены задавалась синусоидальная зависимость от времени (см. синусоиду 1 на рис. 2). Амплитуда температурных колебаний составляла 10, 20 и 30°C, период – 24 ч, а средняя температура внешней поверхности стены принималась равной 22°C. Объемное содержание ФИМ в смеси задавалось равным 10, 30 и 50%.

Как видно из рис. 2, благодаря использованию ФИМ в качестве присадки к материалу стены амплитуда температурных колебаний внутри помещения существенно уменьшается. Этот эффект схематично иллюстрируется рис. 3, где приведена амплитуда колебаний температуры внутренней поверхности стены при заданной синусоидальной зависимости температуры ее внешней поверхности. Этот рисунок показывает, что использование для изготовления стены материала с присадкой ФИМ приводит к многократному (до 5 раз) снижению амплитуды температурных колебаний в помещении по сравнению с амплитудой колебаний температуры внешней поверхности стены. Эффект снижения амплитуды температурных колебаний возрастает с ростом концентрации ФИМ в материале стены. При этом процентное снижение амплитуды температурных колебаний практически не зависит от амплитуды колебаний температуры самой стены.

На рис. 3 серые столбики соответствуют расположению панели, содержащей ФИМ, внутри стены, а черные – снаружи стены [1].

Более сложная модель теплового баланса в помещении, защищенном панелями, которые содержат ФИМ, развита в [9]. Помимо молекулярной теплопроводности и лучистого теплообмена, авторы учитывали конвективный теплообмен между стеной и внутренней полостью помещения, используя пакет программ Fluent. Это позволило не только существенно снизить влияние суточных колебаний температуры на температуру внутри помещения, но и установить влияние толщины панели, содержащей ФИМ, на эту температуру. Расчеты, выполненные для панелей с ФИМ различной ориентации (разные конфигурации), показывают, что наиболее энергетически эффективной является конфигурация, когда панель с ФИМ располагается на внутренней стороне стены. Для достижения разумной степени подавления внешних колебаний температуры оказалось достаточным использовать ФИМ-содержащие панели толщиной 5 мм.

Распространение тепла в ФИМ в зависимости от значений коэффициента теплопроводности и скрытой теплоты фазового перехода моделировалось авторами данной статьи с помощью программы COMSOL. В качестве контролируемого показателя было выбрано время прогревания материала $t_{w,u}$, а именно время, за которое температура материала на глубине 10 см меняется на 30% значения температурного напора. Результаты расчетов представлены на рис. 4. На рис. 4, а приведена зависимость времени прогревания от величины, обратной коэффициенту теплопроводности, при постоянной теплоте фазового перехода 157 кДж/кг, а на рис. 4, б – от теплоты фазового перехода при постоянной теплопроводности равной 0.2 Вт/(м · К). Расчеты показывают, что время прогревания материала пропорционально значению скрытой удельной теплоты фазового перехода и обратно пропорционально значению коэффициента теплопроводности материала. Таким образом, увеличение теплопроводности ФИМ позволяет повысить его эффективную емкость как теплового аккумулятора благодаря увеличению объема материала, претерпевающего фазовый переход за фиксированное время.

СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ С ПРИСАДКОЙ ФИМ

Из-за механических характеристик многих ФИМ изготовление стеновых панелей из чистого ФИМ оказывается технологически неприемлемым. Поэтому обычно фазоизменяемый материал используется в качестве присадки к конструк-

ционным материалам, более пригодным для применения в строительстве. Среди многих подходов к изготовлению панелей из материалов, содержащих ФИМ, рассматриваются прямое внедрение, погружение и инкапсулирование [33, 41].

Последний подход представляется наиболее перспективным и вызывает наибольший интерес у исследователей. Согласно этому подходу, ФИМ заполняют капсулами, изготовленными из разных материалов и имеющими различные форму и размер. Затем этот ФИМ вводится в опорный строительный материал. Различают микро- и макроинкапсулирование. При микроинкапсулировании небольшие частицы сферической или цилиндрической формы заполняются ФИМ и вводятся в тонкую пленку из высокомолекулярного полимера. В таком виде пленка может быть введена в любую матрицу, совместимую с полимером. При макроинкапсулировании ФИМ вводится в определенные полости, имеющие форму сферы, цилиндра, мешочка или какой-то другой замкнутой структуры. Подобные структуры могут либо служить непосредственно в качестве термоаккумуляторов, либо вводиться в строительные конструкции.

Фазоизменяемые материалы в инкапсулированной форме не оказывают негативного влияния на функционирование конструкционного материала. Однако введение такого ФИМ в строительные материалы приводит к существенному снижению их коэффициента теплопроводности, поскольку кристаллизация ФИМ начинается с областей по границам макрокапсул, что препятствует теплопередаче. При микроинкапсулировании капсулы имеют настолько малый размер, что данный эффект оказывается несущественным. Микроинкапсулированный ФИМ просто и экономично вводится в обычные строительные материалы. Недостатками инкапсулирования являются довольно высокая стоимость материалов, используемых для изготовления капсул, и снижение механической прочности строительных материалов, содержащих инкапсулированный ФИМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА В МАТЕРИАЛАХ С ПРИСАДКОЙ ФИМ

Эксперименты по исследованию теплового баланса в материалах с присадкой ФИМ проводились во многих лабораториях мира. Типичная экспериментальная установка для проведения таких исследований представлена на рис. 5 [9]. Сверху строительная панель нагревается солнечным излучением. Температура нижней, теневой поверхности измеряется термомпарами. На рис. 6 видно, что данные измерений температуры на те-

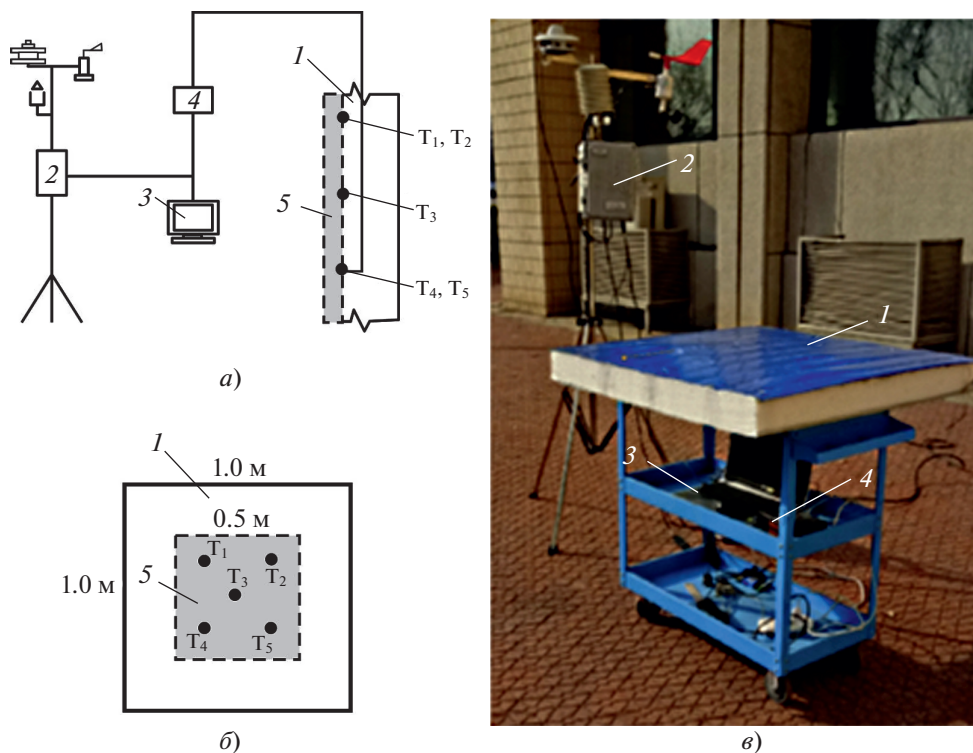


Рис. 5. Экспериментальная установка для исследования теплового баланса в материалах с присадкой ФИМ [9].
a – схема; *б* – расположение термопар; *в* – общий вид установки.
 1 – строительная панель; 2 – станция контроля внешней температуры; 3 – компьютер; 4 – устройство для сбора данных; 5 – слой макроинкапсулированного ФИМ (температура плавления 42°C) толщиной 5.0 мм; $T_1 - T_5$ – термопары

невой поверхности панели совпадают с результатами расчетов, выполненных в [9] описанным ранее методом.

ФАЗОИЗМЕНЯЕМЫЙ МАТЕРИАЛ С ПРИСАДКОЙ НАНОУГЛЕРОДА

Как уже указывалось ранее, один из основных недостатков ФИМ, препятствующих широкому распространению этих материалов, – их низкая теплопроводность. Этот недостаток может быть преодолен путем добавления в ФИМ наночастиц углеродных нанотрубок, графена). Эти материалы имеют коэффициент теплопроводности, значения которого на четыре-пять порядков превышают соответствующие показатели для ФИМ без добавления наноматериалов [37, 38]. Явление переноса тепла теплопроводностью в материале, содержащем небольшое количество наночастиц, обладающих существенно более высоким коэффициентом теплопроводности, чем соответствующий показатель матрицы, имеет перколяционный характер. Аналогично явлению перколяционной проводимости [38], это означает, что тепло распространяется по ограниченному числу каналов, образованных частицами

с высокой теплопроводностью. Для явления перколяционной теплопроводности, как и электропроводности, характерно наличие порогового значения: рост теплопроводности наблюдается при превышении порогового значения концентрации наночастиц.

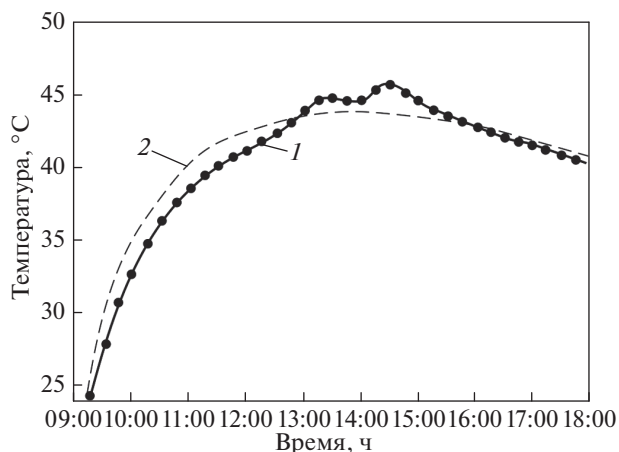


Рис. 6. Зависимости от времени измеренной (1) и рассчитанной (2) температуры теневой поверхности панели с макроинкапсулированным ФИМ [9]

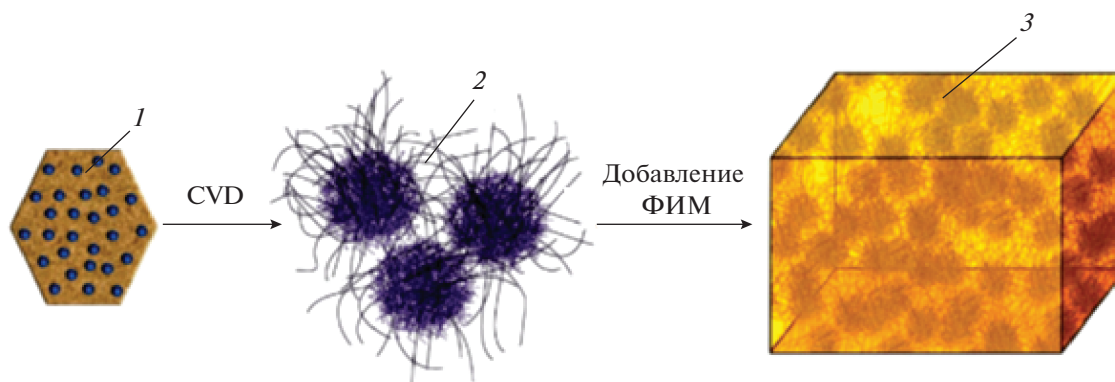


Рис. 7. Иллюстрация метода получения ФИМ с добавлением УНТ [43].

1 – подложка Si/SiO₂ с частицами катализатора, на которой выращиваются УНТ; 2 – сферические агрегаты УНТ; 3 – парафин с присадкой УНТ

В последнее время исследования теплофизических характеристик ФИМ с присадкой углеродных наноматериалов проводились авторами работ [42–55]. При этом наряду с углеродными нанотрубками [42–44] в качестве присадки использовались такие наноуглеродные материалы, как графитовая пена [45], оксид графена [46], графитовые наночастицы различной формы [47, 48]. Следует отметить, что авторы цитированных работ используют наноуглеродные присадки не только для повышения теплопроводности композитных материалов, но и для придания материалу более устойчивой структуры и предотвращения протекания парафина при температурах, превышающих температуру плавления.

В [42] использовался парафин марки RT44НС, имеющий температуру плавления 44°С и плотность 0.8 г/см³. В качестве присадки служили УНТ со средним диаметром 9.5 нм, длиной 1.5 мкм. Удельная площадь поверхности нанотрубок, определенная БЭТ-методом³, составила 250–300 м²/г. Смесь парафина и УНТ стабилизировали при температуре 25°С путем добавления эпоксидной смолы марки Iantech® EC 157, имеющей плотность 1.15 г/см³ и вязкость 550 мПа · с, а также отвердителя массовой концентрацией 30%, имеющего плотность 0.93 г/см³ и вязкость 50 мПа · с.

Эксперименты проводились при концентрации УНТ в парафине 10%, поскольку именно при этом значении не происходит протекания парафина при температурах выше точки его плавления. Парафин с добавлением УНТ вводился в эпоксидную смолу с отвердителем при массовых концен-

трациях 20, 30 и 40%. Полученную смесь тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего отжигали при температуре 80°С в течение 10 ч.

Образцы материала, содержащего парафин, эпоксидную смолу с наполнителем и УНТ, подвергали всестороннему исследованию, включавшему в себя термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, определение механических и электрических характеристик. Измерения показали, что удельное сопротивление таких образцов снижается с 5.7×10^4 до 1.2×10^3 Ом · см при увеличении содержания УНТ с 20 до 40%. При этом, хотя теплопроводность образцов с УНТ не измерялась, приведенные результаты удельного сопротивления образцов указывают на то, что добавление УНТ к ФИМ приводит к существенному повышению теплопроводности материала. Это подтверждается результатами недавней публикации [43], содержащей количественные данные о зависимости теплопроводности ФИМ от содержания УНТ.

Авторы работы [43] применили оригинальный подход к формированию ФИМ с добавлением УНТ (рис. 7). Согласно этому подходу, УНТ синтезируются в вертикальной кварцевой трубке реактора CVD⁴ при температуре 720°С с использованием катализатора Fe/Mo/MgO в атмосфере аргона с примесью пропилена (C₃H₆). Нанотрубки, синтезированные подобным методом, имеют диаметр 20–40 нм и образуют сферические агрегаты со средним диаметром 1.8 мкм (A-CNT⁵, рис. 7). Агрегаты представляют собой пористую структуру с удельной площадью поверхности (определялась

³ Метод БЭТ – метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции. Название метода – аббревиатура из фамилий авторов (Брунауэр, Эммет и Тейлор), предложивших этот метод.

⁴ В реакторе CVD (от англ. chemical vapor deposition) осуществляется химическое осаждение из газовой фазы.

⁵ A-CNT (от англ. aggregate carbon nanotubes) – агрегаты углеродных нанотрубок.

Таблица 4. Теплофизические характеристики образцов парафина с присадкой УНТ [43]

Массовое содержание УНТ, %	Температура плавления, °С	Температура кристаллизации, °С	Теплота плавления, Дж/г	Теплота кристаллизации, Дж/г	Теплопроводность, Вт/(м · К)
0	—	—	193.17	—	0.28
12	57.79	53.04	172.14	169.78	0.71
15	57.96	53.08	165.79	163.97	0.85
20	57.31	53.10	156.80	155.62	1.09
25	57.54	53.45	146.39	146.66	1.14

БЭТ-методом) 182 м²/г и средним диаметром пор 3.2 нм. Эти агрегаты вводились в жидкий парафин при их массовой концентрации примерно 10% и в результате длительного перемешивания равномерно распределялись по объему материала. Эксперименты показали, что оптимальное массовое содержание А-CNT в парафине, при котором не происходит протекание парафина при температурах до 80°С, составляет 12%.

Измерение температуры и теплоты фазового перехода плавление/кристаллизация парафина с различным содержанием УНТ проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Коэффициент теплопроводности образцов определялся методом лазерной вспышки при комнатной температуре. Результаты измерений приведены в табл. 4. Как видно из представленных данных, введение УНТ практически не изменяет температуру фазового перехода. Удельное значение скрытой теплоты фазового перехода L уменьшается по мере увеличения содержания УНТ и зависит от доли парафина в композитном материале β почти линейно, т.е.

$$L = L_0\beta,$$

где L_0 – скрытая теплота фазового перехода парафина без УНТ.

Многokратное увеличение теплопроводности композитного материала наблюдается даже при относительно невысоком содержании УНТ. Тем самым экспериментально доказана возможность повышения теплопроводности ФИМ в результате введения теплопроводящей нанокристаллической присадки.

ВЫВОДЫ

1. Разработка и использование ФИМ – одно из перспективных направлений современного материаловедения, которое способно произвести революционные изменения в энергетике и строительстве.

2. Десятки лабораторий мира работают над проблемами, связанными с оптимальным использованием ФИМ, модификацией их состава и повышением физико-химических характеристик, определяющих возможность применения таких материалов в качестве основы теплоаккумулирующих устройств. Одно из основных направлений этой деятельности связано с повышением теплопроводности ФИМ, что необходимо для снижения инерционности тепловых аккумуляторов на базе ФИМ.

3. Естественный путь повышения теплопроводности ФИМ состоит в добавлении в ФИМ нанокристаллических частиц, теплопроводность которых на несколько порядков превышает соответствующий показатель для ФИМ без наночастиц. При этом возникают технологические проблемы, связанные с необходимостью обеспечения однородного распределения наночастиц по объему материала, а также с предотвращением их агрегации. Решение этих проблем требует новых подходов, на развитие которых направлены усилия многих исследователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharifi N.P., Sakulich A.A.N., Sakulich A.R. Application of phase change materials in gypsum boards to meet building energy conservation goals // *Energy Build.* 2017. V. 138. P. 455–467. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.12.046>
2. Medina M.A., King E.J.B., Zhang M. On the heat transfer rate reduction of structural insulated panels (SIPs) outfitted with phase change materials (PCMs) // *Energy.* 2008. V. 33. Is. 4. P. 667–678. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.11.003>
3. Vicente R., Silva T. Brick masonry walls with PCM macrocapsules: An experimental approach // *Appl. Therm. Eng.* 2014. V. 67. Is. 1–2. P. 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.02.069>
4. Peippo K., Kauranen P., Lund P.D. A multicomponent PCM wall optimized for passive solar heating // *Energy*

- Build. 1991. V. 17. Is. 4. P. 259–270.
[https://doi.org/10.1016/0378-7788\(91\)90009-R](https://doi.org/10.1016/0378-7788(91)90009-R)
5. **Kenisarin M., Mahkamov K.** Passive thermal control in residential buildings using phase change materials // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 55. P. 371–398.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.128>
 6. **Fang Y., Nin J., Deng S.** Numerical analysis for maximizing effective energy storage capacity of thermal energy storage system by enhancing heat transfer in PCM // *Energy Build.* 2018. V. 160. P. 10–18.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.12.006>
 7. **Abdulrahman R.S., Ibrahim F.A., Dakhil S.F.** Development of paraffin wax as phase change material based latent heat storage in heat exchanger // *Appl. Therm. Eng.* 2019. V. 150. P. 193–199.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.12.149>
 8. **Experimental** study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials / W.Q. Li, Z.G. Qu, Y.L. He, Y.B. Tao // *J. Power Sources.* 2014. V. 255. P. 9–15.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.006>
 9. **Numerical** study on the thermal performance of lightweight temporary building integrated with phase change materials / L. Zhu, Y. Yang, S. Chen, Y. Sun // *Appl. Therm. Eng.* 2018. V. 138. P. 35–47.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.103>
 10. **Zhu N., Ma Z., Wang S.** Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review // *Energy Convers. Manage.* 2009. V. 50. Is. 12. P. 3169–3181.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.019>
 11. **Kusama Y., Ishidoya Y.** Thermal effects of a novel phase change material (PCM) plaster under different insulation and heating scenarios // *Energy Build.* 2017. V. 141. P. 226–237.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.02.033>
 12. **Experimental** investigation of the daily thermal performance of a mPCM honeycomb wallboard / S.-M. Wang, P. Matiašovský, P. Mihálka, C.-M. Lai // *Energy Build.* 2018. V. 159. P. 419–425.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.10.080>
 13. **Borodulin V.Yu., Nizovtsev M.I.** Heat-inertial properties of walls of lightweight thermal insulation with phase change materials // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1105. P. 012108.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1105/1/012108>
 14. **Free-cooling** of buildings with phase change materials / B. Zalba, J.M. Mañin, L.F. Cabeza, H. Mehling // *Int. J. Refrig.* 2004. V. 27. Is. 8. P. 839–849.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2004.03.015>
 15. **Kandasamy R., Wang X.-Q., Mujumdar A.S.** Application of phase change materials in thermal management of electronics // *Appl. Therm. Eng.* 2007. V. 27. Is. 17–18. P. 2822–2832.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.12.013>
 16. **Gharbi S., Harmand S., Jabrallah S.B.** Experimental comparison between different configurations of PCM based heat sinks for cooling electronic components // *Appl. Therm. Eng.* 2015. V. 87. P. 454–462.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.05.024>
 17. **Solidification** of additive-enhanced phase change materials in spherical enclosures with convective cooling / M. Temirel, H. Hu, H. Shabgard, P. Boettcher, M. McCarthy, Y. Sun // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 111. P. 134–142.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.090>
 18. **Kenisarin M.M.** Short-term storage of solar energy. 1: Low temperature phase-change materials // *Appl. Sol. Energy.* 1993. V. 29. Is. 2. P. 48–64.
 19. **Royon L., Karim L., Bontemps A.** Optimization of PCM embedded in a floor panel developed for thermal management of the lightweight envelope of buildings // *Energy Build.* 2014. V. 82. P. 385–390.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.07.012>
 20. **Investigation** on the thermophysical properties and transient heat transfer characteristics of composite phase change materials / Y.-J. Chiu, W.-M. Yan, H.-C. Chiu, J.-H. Jang, G.-Y. Ling // *Int. Commun. Heat Mass Transfer.* 2018. V. 98. P. 223–231.
 21. **Tokuç A., Başaran T., Yesügey S.C.** An experimental and numerical investigation on the use of phase change materials in building elements: The case of a flat roof in Istanbul // *Energy Build.* 2015. V. 102. P. 91–104.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.04.039>
 22. **Ho C.J., Chen C.P., Lai C.-M.** The effects of geometric parameters on the thermal performance of a rectangular natural circulation loop containing PCM suspensions // *Numer. Heat Transfer. Part A.* 2016. V. 70. Is. 12. P. 1313–1329.
<https://doi.org/10.1080/10407782.2016.1243966>
 23. **Васильев Е.Н., Дервянко В.А.** Динамика фазовых превращений в тепловом аккумуляторе системы терморегулирования бортовой радиоэлектронной аппаратуры // *Теплофизика и аэромеханика.* 2018. Т. 25. № 3. С. 481–488.
 24. **Распространение** тепла в фазоизменяемом материале при постоянном тепловом потоке / М.И. Низовцев, В.Ю. Бородулин, В.Н. Летушко, В.И. Терехов, В.А. Полубояров, Л.К. Бердникова // *Теплофизика и аэромеханика.* 2019. Т. 26. № 3. С. 337–350.
 25. **Kozak Y., Ziskind G.** Novel enthalpy method for modeling of PCM melting accompanied by sinking of the solid phase // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2017. V. 112. P. 568–586.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.04.088>
 26. **Усачев С.М., Перцев В.Т., Хавьяримана С.** Теплоаккумулирующие материалы для строительных изделий и конструкций // *Научный журнал строительства и архитектуры.* 2018. № 2 (50). С. 68–75.
 27. **Теплофизические** свойства фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, применяемых в строительстве / И.О. Аймбетова, У.С. Сулейменов, М.А. Камбаров, Э.Н. Калшабекова, Р.А. Риставле-

- тов // Успехи современного естествознания. 2018. № 12. С. 9–13.
28. **Abhat A.** Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials // *Sol. Energy*. 1983. V. 30. Is. 4. P. 313–332.
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(83\)90186-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(83)90186-X)
 29. **Lane G.A.** Solar heat storage. V. II: Latent heat material. CRC Press, 1983.
 30. **Khudhair A.M., Farid M.M.** A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials // *Energy Convers. Manage.* 2004. V. 45. Is. 2. P. 263–275.
[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00131-6)
 31. **Raj V.A.A., Velraj R.** Review on free cooling of buildings using phase change materials // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2010. V. 14. Is. 9. P. 2819–2829.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.004>
 32. **Materials** used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review / L.F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, A.I. Fernández // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2011. V. 15. Is. 3. P. 1675–1695.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.018>
 33. **Dincer I., Rosen M.A.** Thermal energy storage. Systems and applications. John Wiley & Sons, 2011.
 34. **Souayfane F., Fardoun F., Biwole P.-H.** Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review // *Energy Build.* 2016. V. 129. P. 396–431.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.04.006>
 35. **Zeinelabdein R., Omer S., Gan G.** Critical review of latent heat storage system for free cooling in buildings // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 82. Part 3. P. 2843–2868.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.046>
 36. **Phase-change** materials (PCM) for automotive applications: A review / J. Jaguemont, N. Omar, P. Van den Bossche, J. Mierlo // *Appl. Therm. Eng.* 2018. V. 132. P. 308–320.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.12.097>
 37. **Елецкий А.В.** Транспортные свойства углеродных нанотрубок // *УФН*. 2009. Т. 179. С. 225–242.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200903a.0225>
 38. **Графен:** методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // *УФН*. 2011. Т. 181. С. 233–268.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201103a.0233>
 39. **Инcropera F.** Introduction to heat transfer. 5th ed. John Wiley & Sons, 2005.
 40. **Бретшнайдер С.** Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1966.
 41. **Effective** encapsulation of paraffin wax in carbon nanotube agglomerates for a new shape-stabilized phase change material with enhanced thermal-storage capacity and stability / L. Han, X. Jia, Z. Li, Z. Yang, G. Wang, G. Ning // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 13026–13035.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02159>
 42. **Wax** confinement with carbon nanotubes for phase changing epoxy blends / G. Fredi, A. Dorigato, L. Fambri, A. Pegoretti // *Polymers*. 2017. V. 9. Is. 9. P. 405(16 pages).
<https://doi.org/10.3390/polym9090405>
 43. **Wang J.F., Xie H.Q., Xin Z.** Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes // *Thermochim. Acta*. 2009. V. 488. Is. 1–2. P. 39–42.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.01.022>
 44. **Xu B.W., Li Z.J.** Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement-based composites // *Energy*. 2014. V. 72. P. 371–380.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.049>
 45. **Heat** transfer enhancement of paraffin wax using graphite foam for thermal energy storage / Y.J. Zhong, Q.G. Guo, S.Z. Li, J.L. Shi, L. Liu // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2010. V. 94. Is. 6. P. 1011–1014.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.004>
 46. **Shape-stabilized** phase change materials with high thermal conductivity based on paraffin/graphene oxide composite / M. Mehrli, S.T. Latibari, M. Mehrli, H.S.C. Metselaar, M. Silakhori // *Energy Convers. Manage.* 2013. V. 67. P. 275–282.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.023>
 47. **Enhancement** on thermal properties of paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules with carbon network / T.Y. Wang, S.F. Wang, L.X. Geng, Y.T. Fang // *Appl. Energy*. 2016. V. 179. P. 601–608.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.026>
 48. **Xiang J.L., Drzal L.T.** Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGNP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2011. V. 95. Is. 7. P. 1811–1818.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.048>
 49. **Preparation** and thermal energy storage properties of paraffin/expanded graphite composite phase change material / Z.G. Zhang, N. Zhang, J. Peng, X.M. Fang, X.N. Gao, Y.T. Fang // *Appl. Energy*. 2012. V. 91. P. 426–431.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.014>
 50. **Liu Z.-P., Yang R.** Synergistically-enhanced thermal conductivity of shape-stabilized phase change materials by expanded graphite and carbon nanotube // *Appl. Sci.* 2017. V. 7. Is. 6. P. 574 (12 pages).
<https://doi.org/10.3390/app7060574>
 51. **Effect** of expanded graphite on the phase change materials of high density polyethylene/wax blends / M. Al-Maadeed, S. Labidi, I. Krupa, M. Karkri // *Thermochim. Acta*. 2015. V. 600. P. 35–44.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.023>
 52. **Thermal** characterization of phase change materials based on linear low-density polyethylene, paraffin wax and expanded graphite / P. Sobolciak, M. Karkri, M.A. Al-Maadeed, I. Krupa // *Renew. Energy*. 2016. V. 88. P. 372–382.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.056>

53. **Heat** conduction enhanced shape-stabilized paraffin/HDPE composite PCMs by graphite addition: Preparation and thermal properties/ W.-I. Cheng, R.-M. Zhang, K. Xie, N. Liu, J. Wang // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2010. V. 94. Is. 10. P. 1636–1642. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.05.020>
54. **Xiao M., Feng B., Gong K.** Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity // Energy Convers. Manage. 2002. V. 43. Is. 1. P. 103–108. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00010-3)
55. **Influence** of additives on thermal conductivity of shape-stabilized phase change material / Y. Zhang, J. Ding, X. Wang, R. Yang, K. Lin // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. Is. 11. P. 1692–1702. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.09.007>

Phase Change Materials and Power Engineering

I. S. Grigor'ev^{a, *}, A. V. Dedov^a, and A. V. Eletsii^a

^aNational Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow, 111250 Russia

*e-mail: vectr2015@yandex.ru

Abstract—The review contains information on the properties of phase-change materials (PCM) and the possibilities of their use as the basis of thermal energy storage. Special attention is given to PCMs with a phase change temperature ranging between 20 and 80°C since such materials can be effectively used to reduce temperature variations in residential and industrial premises. Thus, the application of PCMs in the construction industry enables one to considerably reduce the power consumption and control the environmental impact of industrial facilities. Thermophysical characteristics of the main types of PCMs are presented. The heat balance for a room with walls made of PCM-added materials is estimated. The predictions demonstrate that such structures can stabilize the temperature in practical applications. The potential of wide application of PCMs as a basis for thermal energy storage is limited due to very low conductivity (less than 1 W/(m · K)) specific for these materials. Hence, the option of increasing the material conductivity by adding some carbon nanotubes whose thermal conductivity is four to five orders of magnitude greater than that of the base material is examined. The numerical predictions of the heat-conduction enhancement in a PCM doped with carbon nanotubes and the preliminary experiments indicate that a PCM with approximately 20% carbon nanotubes can enhance the material heat conductivity by two to four times.

Keywords: phase change materials, thermal energy storage, heat conductivity, carbon nanomaterials, melting heat