

## اثر استفاده از نانوذرات بر مواد تغییر فاز دهنده

غیاث‌الدین رحیمی\*

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک  
دانشگاه محقق اردبیلی

صادق احمدی

دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک  
دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۲۰

### چکیده

امروز منابع انرژی روبه کاهش نهاده‌اند و تأمین انرژی هزینه بسیار بالایی دارد. این در حالی است که نیاز به انرژی نیز روند فزاینده‌ای داشته و تأمین این تقاضا تنها با استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر و یا روش‌های بهینه‌سازی برای مصرف انرژی میسر است. ذخیره انرژی در مواقع کم‌باری و بهره‌گیری از آن به‌هنگام اوج بار نیز از دیگر روش‌های عدم فشار به منابع سوخت و کاهش هزینه‌های نصب تجهیزات جدید جهت تأمین انرژی است. از جمله روش‌های ذخیره انرژی استفاده از مواد تغییر فاز دهنده است که می‌توانند در مواقع کم‌باری انرژی حرارتی را در خود ذخیره کنند تا در مواقع پرباری به سیستم بازپس دهند. این مواد انواع متنوعی دارند، اما عموماً نقاط ضعف مهمی چون ضریب هدایت حرارتی پایین دارند که نرخ جذب و آزادسازی انرژی را کند می‌کند و حتی می‌تواند توجیه‌پذیری استفاده از آنها را زیر سؤال ببرد. در عین حال چون سازوکار ذخیره‌سازی انرژی در این مواد به شکل گرمای نهان است، هرچه این مقدار افزایش یابد، استفاده از ماده تغییر فاز دهنده نیز مقبول‌تر خواهد شد. در این مقاله به بررسی تأثیر استفاده از نانوذرات با محوریت نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف‌های کربنی بر تغییر این خواص و بهبود آنها پرداخته شده است.

**واژگان کلیدی:** مواد تغییر فاز دهنده، نانوذرات، انرژی، خواص حرارتی

### ۱. مقدمه

مسئله نشان می‌دهد که مصرف‌کنندگان انرژی باید منابع موجود را به شکل بهینه استفاده کنند. در بحث انرژی‌های تجدیدپذیر استفاده از سیستم‌های ذخیره انرژی<sup>۱</sup> به‌عنوان روشی مبتکرانه برای ذخیره انرژی مطرح و به موضوع مهمی مبدل شده است، به‌ویژه که این سیستم‌ها می‌توانند امکان ذخیره انرژی را در ساعات کم‌باری فراهم آورند و

نیاز به انرژی برای گستره وسیعی از کاربردها و در شکل‌های مختلف آن دارای محدودیت وابستگی به زمان و منبع تأمین انرژی است؛ به این شکل که انرژی یا از طریق خطوط برق تأمین شود و یا اگر از منابع تجدیدپذیری که به‌طور متناوب می‌توانند به تأمین انرژی بپردازند استفاده شود، ممکن است مشکلاتی برای تأمین آن رخ دهد. همین



آن را در ساعت پرباری به مصرف‌کننده تحویل دهند و به این شکل میزان تقاضای انرژی کاهش یابد. یکی از روش‌های ذخیره انرژی، استفاده از سیستم‌های ذخیره گرمای نهان<sup>۲</sup> است. این دسته از سیستم‌ها از مواد تغییرفازدهنده<sup>۳</sup> به دلیل داشتن گرمای نهان بالا و در نتیجه چگالی انرژی بالا استفاده می‌کنند [۱]. اما بیشتر این مواد نقاط ضعفی دارند که کاربرد آنها را محدود می‌کند؛ مثلاً ضریب هدایتی پایینی دارند که زمان جذب و آزادسازی انرژی را افزایش می‌دهد. روش‌های زیادی برای افزایش این هدایت حرارتی مثل استفاده از پره‌ها و فیبرهای فلزی پیشنهاد شده است، اما خود آنها نیز مشکلاتی چون افزایش وزن و قیمت داشتند. با پیشرفت نانو فناوری این فرصت پیش آمد تا از ذرات فلزی یا اکسید آنها در ابعاد نانو، که دارای قطری بین ۱۰ تا ۱۵ نانومتر بودند، برای بهبود شرایط مواد تغییرفازدهنده استفاده شود. از این نانوذرات برای افزایش انتقال حرارت در سیستم‌هایی که نانوسیال نامیده می‌شدند استفاده شد؛ مقدار انتقال حرارت در این حالت نسبت به استفاده آنها از سیال پایه افزایش یافت [۲]. معرفی نانوذرات سبب ایجاد تحولی در ساخت مواد ترکیبی شد که در مورد مواد تغییرفازدهنده استفاده از این ذرات سبب تغییرات محسوسی در خواص ترموفیزیکی ماده مانند هدایت حرارتی، مقدار گرمای نهان، لزجت، مافوق سرد شدن و سایر ویژگی‌ها می‌شود. در این مقاله نقش حضور نانوذرات در تغییر خواص ترموفیزیکی هدایت حرارتی و گرمای نهان در مواد تغییرفازدهنده نانویی<sup>۴</sup> بررسی می‌شود. بیشتر کارهای انجام شده در زمینه استفاده از نانوذرات در تغییر خواص ترموفیزیکی مواد تغییرفازدهنده، روی پارافین‌ها و اسیدهای چرب، که از مواد ارگانیک هستند، انجام شده است. به‌ویژه اسیدهای چرب به دلیل چگالی انرژی بالا و قابلیت ذوب و جامد شدن بدون اینکه فرسود شوند، واکنش‌پذیری شیمیایی پایین و قیمت مناسب توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند [۳]. اما نقطه ضعفی چون ضریب هدایتی پایین برای این مواد وجود دارد که می‌توان

با افزودن نانوذرات با ضریب هدایت حرارتی بالا به آنها مقدار آن را افزایش داد.

## ۲. نانوذرات و هدایت حرارتی مواد تغییرفازدهنده

شدت ذخیره و آزادسازی انرژی در مواد تغییرفازدهنده کاملاً به ضریب هدایت حرارتی این مواد، چه در فاز جامد و چه مایع، بستگی دارد. این مواد در کاربردهای متنوع ذخیره انرژی در دماهای متفاوتی به کار می‌روند و در بحث هدایت حرارتی نانوذره‌ای که برای افزایش کارایی مواد تغییرفازدهنده به کار می‌رود اهمیت زیادی دارند. اثر نانوذرات بر مواد تغییرفازدهنده به توزیع جرم، سطح و خواص فیزیکی آنها بستگی دارد.

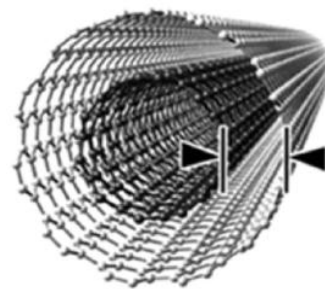
### ۲-۱. توزیع نانولوله‌ها و نانوالیاف‌های کربنی

نانوذرات فلزی از نظر هدایت حرارتی آثار خوبی نشان می‌دهند. هرچه اندازه نانوذره کوچک‌تر می‌شود، اثر نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد. افزایش این نسبت توانایی انتقال حرارت را نیز افزایش می‌دهد [۴]. افزودن نانوذرات می‌تواند بر هدایت حرارتی نانوذره اثرگذار باشد؛ همان‌طور که بر خواص تغییر فاز ماده تأثیر دارد. در بین نانوذرات مختلف نانولوله‌های کربنی<sup>۵</sup> و نانوالیاف‌های کربنی<sup>۶</sup> به نسبت سایرین در مواد تغییرفازدهنده ویژگی‌های منحصر به فردی دارند که آنها را برای استفاده در سیستم‌های ذخیره انرژی بر اساس گرمای نهان مناسب می‌سازد. در شکل های ۱ تا ۳ ساختار این نانوذرات نمایش داده شده است. نانوالیاف‌های کربنی به دلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی و همچنین هدایت گرمایی بالا در حدود ۴۰۰۰ وات بر متر کلوین و چگالی کمتر از ۲۲۶۰ کیلوگرم بر متر مکعب برای استفاده در مواد تغییرفازدهنده مناسب است. نانوذره دیگری که پتانسیل استفاده در مواد تغییرفازدهنده را از خود نشان می‌دهد نانولوله‌های کربنی است که چگالی پایین و هدایت حرارتی بالایی در حدود ۱۹۵۰ وات بر متر کلوین دارد. درصد حضور نانولوله‌ها و نانوالیاف‌های کربنی، اندازه،

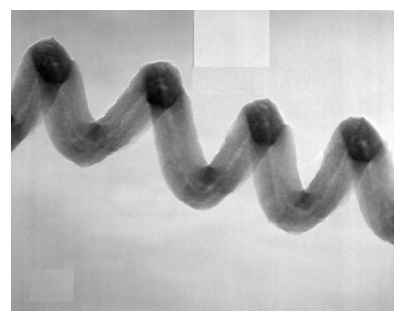
ویژگی‌های سطح، نیروی جاذبه بین مولکولی و مقاومت حرارتی در استفاده از نانوذرات بسیار مهم هستند. در ادامه به ذکر نتایج به دست آمده در پژوهش‌های صورت گرفته تاکنون برای عوامل مؤثر بر هدایت حرارتی پرداخته شده است.



شکل ۱. نانولوله کربنی تک‌لایه



شکل ۲. نانولوله کربنی چندلایه



شکل ۳. نانوالیاف کربنی

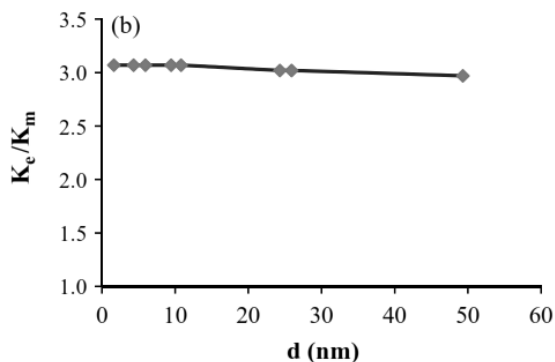
در یکی از آزمایشاتی که به صورت تجربی بر اثر استفاده از نانولوله‌های کربنی بر موم پارافین در دمای اتاق انجام شد [۵] اثر غلظت‌های مختلف نانوذره بر هدایت حرارتی مواد تغییرافزنده بررسی شد. نتایج حاصل نشان‌دهنده کاهش گرمای ویژه و افزایش مقدار هدایت حرارتی ماده پایه با

افزایش غلظت نانوالیاف‌های کربنی بود. در حقیقت نانوکامپوزیت حاصل توانایی کمتری در ذخیره انرژی و توانایی بیشتری در هدایت حرارتی داشت. در پژوهشی دیگر نیز [۶] که به مقایسه اثر نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف‌های کربنی در مواد تغییرافزنده پرداخته شد نتایج حال نشان می‌داد که نانوالیاف‌های کربنی اثر بهتری بر افزایش مقدار هدایت حرارتی دارد. در اصل قطر یک نانولوله‌های کربنی برابر با ۳۰ نانومتر و نانوالیاف کربنی برابر با ۲۰۰ نانومتر است. در مقایسه بین این دو می‌توان گفت که نانوالیاف کربنی به صورت یکنواخت‌تری در ماده پایه توزیع می‌شود و با توجه به ضعیف‌تر بودن نیروی واندروالس بین اجزای آن ضریب هدایت حرارتی بالاتری را از خود نشان می‌دهد. توزیع یکنواخت نانوذره در ماده تأثیر زیادی بر افزایش هدایت حرارتی آن دارد که با کاهش قطر مساحت سطح افزایش پیدا می‌کند و به این ترتیب توزیع غیریکنواخت‌تر می‌شود. در شکل ۴ غلظت نانوذره و مساحت سطح آن نمایش داده شده است.

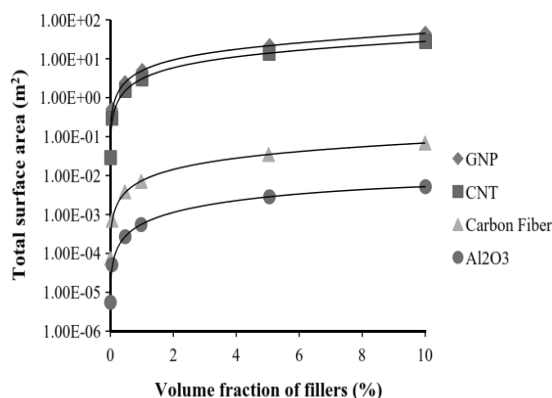
تأثیر طول نانولوله کربنی بر مقدار هدایت حرارتی نیز در تحقیق دیگری مورد بررسی قرار گرفت [۶]. نتایج این تحقیق نشان داد که مقدار هدایت حرارتی با تغییر طول به شدت تغییر می‌کند در حال که تغییر قطر حتی اگر زیاد هم باشد، تأثیر خاصی بر ضریب هدایت حرارتی ندارد. شکل‌های ۵ و ۶ نتایج حاصل را نشان می‌دهند.

خواص حرارتی مواد تغییرافزنده در نزدیکی نقطه ذوب به شدت تغییر می‌کند. در تحقیقی که در این رابطه انجام شد، یک بار موم پارافین و بار دیگر با استفاده از یک نانولوله کربنی چندلایه به بررسی تغییرات خواص در حدود نقطه تغییر فاز پرداخته شد [۷]. نتایج نشان داد که هدایت حرارتی در نزدیکی نقطه ذوب به طور ناگهانی کاهش و با تغییر فاز از مایع به جامد به طور ناگهانی افزایش دارد. شکل ۷ نشان‌دهنده این تغییرات در موم پارافین به تنهایی و غلظت‌های مختلف استفاده از نانولوله کربنی چندلایه در آن است.

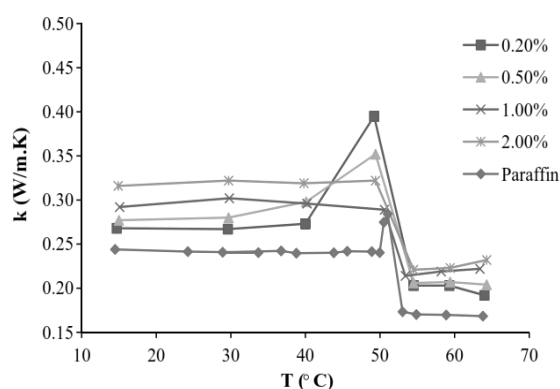




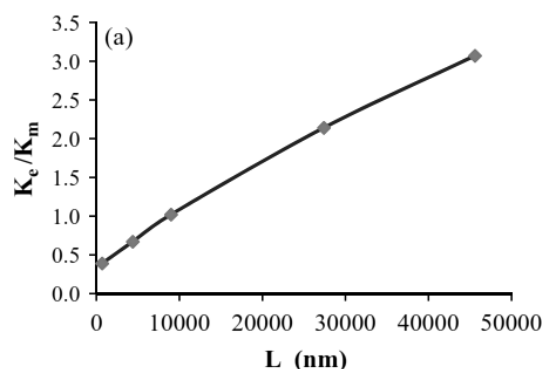
شکل ۵. تأثیر قطر بر هدایت حرارتی نانولوله کربنی



شکل ۴. مقدار مساحت سطح بر حسب غلظت



شکل ۷. تغییرات هدایت حرارتی در دماهای و غلظت‌های متفاوت



شکل ۶. تأثیر طول بر هدایت حرارتی نانولوله کربنی

بیش از آن تأثیرگذار است. اگر ماده از نظر شیمیایی واکنش‌پذیر نباشد، نیروی اول دافعه و نیروی دوم به شکل جاذبه است. در شرایطی که نیروی جاذبه ضعیف و پیوندها از نوع یونی و کووالانسی باشند، به انرژی موجود گرمای نهان می‌گویند. در این حالت انرژی‌ای که به ماده در حال تغییر فاز از جامد به مایع داده می‌شود، صرف شکستن پیوندهای ضعیفی که وجود دارد شده و افزایش دمایی صورت نمی‌گیرد. انتظار آن است که این انرژی در صورت ورود نانوذرات دستخوش تغییر شود. اگر برهم‌کنش بین مولکول‌های موم با نانولوله‌های کربنی بیشتر از برهم‌کنش بین مولکول‌های موم با یکدیگر باشد این احتمال وجود دارد که مقدار گرمای نهان افزایش یابد. در پژوهشی در همین رابطه [۸] مشخص شد در ترکیبات مختلف نانوذرات و موم پارافین سوسپانسیون نانولوله‌های کربنی تک‌لایه و

دلیل این تفاوت این است که وقتی دما افزایش می‌یابد، ارتعاشات مولکولی در شبکه جامد افزایش پیدا می‌کند که سبب افزایش هدایت حرارتی می‌شود. دلیل افت ناگهانی هدایت حرارتی بعد از مایع شدن نیز پایدار بودن ریزساختارهای جامد در تبدیل از جامد به مایع است.

### ۳. اثر نانوذرات بر گرمای نهان

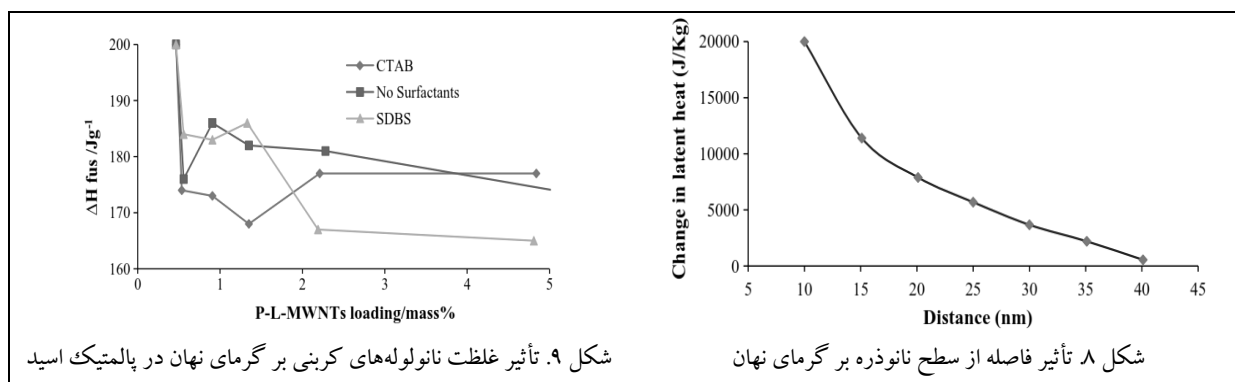
توضیح این پدیده که چگونه نانوذره بر گرمای نهان اثر می‌گذارد قدری دشوار است. اندازه، شکل، غلظت و نیروهای بین‌مولکولی بین ذره و مواد تغییرفازدهنده هر یک عاملی هستند که می‌توانند بر گرمای نهان تأثیر بگذارند. نیروی جاذبه بین مولکولی به دو قسمت تقسیم می‌شود: یکی نیرویی که در فاصله در حدود ۳ آنگستروم یا کمتر عمل می‌کند و دیگری نیروی بین‌مولکولی که در فواصل

موم پارافین توزیع یکنواخت تری نسبت به سوسپانسیون نانولوله‌های کربنی چندلایه و نانوالیاف‌های کربنی با موم پارافین داشت. هرچه قابلیت انتشار بیشتر و مساحت سطح در ذرات ریزتر نانولوله‌های کربنی تک‌لایه بیشتر باشد مقدار گرمای نهان بیشتر است. در شکل ۸ تأثیر فاصله از سطح ذرات بر گرمای نهان نشان داده شده است.

در یکی از تحقیقات [۹] که به بررسی اثر وجود نانولوله‌های کربنی چندلایه بر مقدار گرمای نهان صورت پذیرفت از موم پارافین به‌عنوان ماده تغییر‌فازدهنده استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که مقدار گرمای نهان با افزایش نسبت جرمی نانوذرات افزایش می‌یافت. البته با افزایش نسبت جرمی دمای تغییر فاز دچار کاهش می‌شد. در تحقیق مشابهی [۱۰] که انجام شد و در آن از استریک اسید به‌عنوان ماده تغییر‌فازدهنده استفاده شد تغییر در مقدار

گرمای نهان چندان قابل ملاحظه نبود. این نتایج در مقایسه با نتایج [۸] نشان می‌داد که قطر نانوذرات بر مقدار گرمای نهان تأثیر زیادی دارد. در تحقیق دیگری [۱۱] نیز که روی پالمیتیک اسید انجام شد نتایج جالبی به‌دست آمد که در نمودار شکل ۹ مشخص شده است. همان‌طور که از روی این نمودار مشخص است با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی تا یک غلظت خاص مقدار گرمای نهان افزایش پیدا کرده و به یک اوج می‌رسد؛ اما با افزایش بیشتر این مقدار گرمای نهان به‌طور خطی کاهش می‌یابد.

در پژوهشی دیگر [۱۲] در یک اقدام جالب ماده تغییر‌فازدهنده‌ای متشکل از ۳ اسید چرب متفاوت که مشخصات آنها در جدول شکل ۱۰ آمده است تشکیل شد و درصد غلظت‌های متفاوت نانولوله‌های کربنی بر آن سنجیده شد.



شکل ۹. تأثیر غلظت نانولوله‌های کربنی بر گرمای نهان در پالمیتیک اسید

شکل ۸. تأثیر فاصله از سطح نانوذره بر گرمای نهان

جدول ۱. اثر غلظت‌های متفاوت نانولوله‌های کربنی بر مواد تغییر‌فازدهنده ابداعی

Attribute	Melting temperature (°C)	Melting enthalpy (Jg <sup>-1</sup> )	Crystallization temperature (°C)	Crystallization enthalpy (Jg <sup>-1</sup> )
Lauric acid	42.8	180.2	39.5	180.7
Capric acid	30.3	152.1	25.9	150.9
Palmitic acid	61.4	220.7	58.9	210.3
Fatty acid mixture	16.8	140.5	10.5	132.5
90 wt% Fatty acids/CNTs	21.6	122.3	7.5	115.1
80 wt% Fatty acids/CNTs	17.2	101.6	8.1	100.4
70 wt% Fatty acids/CNTs	16.4	87.1	9.24	83.6
60 wt% Fatty acids/CNTs	14.7	76.4	7.41	69.4
50 wt% Fatty acids/CNTs	14.3	57.3	5.8	48.8

ترموفیزیکی ماده بوده که برخی از آنها مطلوب نمی‌باشد و برای رفع این مشکلات استفاده از نانوذرات روشی مفید است که می‌بایست برای کاربری خاص مدنظر بر اساس شرایط طرح بهترین ترکیب برای دستیابی به خواص مطلوب انتخاب شود. گاهی این تغییرات در خواص می‌تواند در یکی مورد مثبت و رد مورد دیگری منفی باشد که با توجه به نوع نانوذره و اندازه آن و سایر عوامل تأثیرگذار با بهترین ترکیب به خواص مطلوب‌تر نزدیک شد.

همان‌طور که از جدول ۱ مشخص می‌شود با افزایش درصد ذرات نانولوله‌های کربنی دمای تغییر فاز و گرمای نهان تغییر فاز کاهش می‌یابند.

#### ۴. نتیجه‌گیری

مواد تغییرفازدهنده از روش‌های نوین برای کاهش مصرف انرژی هستند که بر پایه ذخیره انرژی بر اساس گرمای نهان عمل می‌کنند. اما این ذخیره انرژی تابع خواص

#### ۵. مأخذ

- [1] Mehling, H., Cabeza L. "Phase change materials and their basic properties." In: Paksoy H, editor. *Thermal energy storage for sustainable energy consumption*, Netherlands, Springer, 2007. p. 257–77.
- [2] Yu, W., D.M. France, J.L. Routbort, S.U.S. Choi. "Review & comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements." *Heat Transfer Eng* 2008, 29, pp. 432–60.
- [3] Abhat, A. "Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials." *Sol Energy* 1983, 30, pp. 313–32.
- [4] Halte, V., J.Y. Bigot, B. Palpant, M. Broyer, B. Prevel, A. Perez. "Size dependence of the energy relaxation in silver nanoparticles embedded in dielectric matrices." *Appl Phys Lett* 1999, 75, pp. 3799–801.
- [5] A. Elgafy, K. Lafdi. "Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials." *Carbon* 2005, 43, pp. 3067–74.
- [6] Xue, Q. "Model for the effective thermal conductivity of carbon nanotube composites." *Nanotechnology* 2006, 17:1655.
- [7] Wang, J., H. Xie, Z. Xin. "Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes." *Thermochim Acta* 2009, 488, pp. 39–42.
- [8] S. Shaikh, K. Lafdi, K. Hallinan. "Carbon nanoadditives to enhance latent energy storage of phase change materials." *J Appl Phys* 2008, 103, pp. 094302–94306.
- [9] Wang, J., H. Xie, Z. Xin. "Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes." *Thermochim Acta* 2009, 488, pp. 39–42.
- [10] Li, T., J.H. Lee, R. Wang, Y. T. Kang. "Heat transfer characteristics of phase change nanocomposite materials for thermal energy storage application." *Int J Heat Mass Transf* 2014, 75, pp. 1–11.
- [11] Zeng, J., Z. Cao, D. Yang, F. Xu, L. Sun, X. Zhang, et al. "Effects of MWNTs on phase change enthalpy and thermal conductivity of a solid-liquid organic PCM." *J Therm Anal Calorim* 2009, 95, pp. 507–12.



[12] Meng, X., H. Zhang, L. Sun, F. Xu, Q. Jiao, Z. Zhao, et al. "Preparation and thermal properties of fatty acids/CNTs composite as shape-stabilized phase change materials." *J Therm Anal Calorim* 2012, pp. 1–8.

پی نوشت

- 
1. Thermal energy storage
  2. Latent heat thermal energy storage systems
  3. Phase change materials
  4. Nanoparticle enhanced phase change material
  5. CNT
  6. CNF

