

واژه‌های کلیدی:

مواد تغییر فازی پلیمری
نانوذرات کربنی
آنتالپی تغییر فازی
پایداری شکلی

اثر نانوساختارهای کربنی بر خواص حرارتی و پایداری شکلی سامانه‌های تغییر فازی

مجید حقیرمددی، احمدرضا بهرامیان*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

جلوگیری از هدررفت انرژی، یکی از روش‌های افزایش بازده سامانه‌های حرارتی است. در سال‌های اخیر استفاده از مواد تغییر فازی به عنوان یکی از راه‌کارهای حفظ و ذخیره انرژی مطرح شده است. مواد تغییر فازی جامد-مایع به دلیل خواص حرارتی مناسب و امکان طراحی متنوع، نسبت به سایر انواع مواد تغییر فازی مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. مهمترین چالش در استفاده از این مواد، هدایت حرارتی پایین سامانه و نشت مذاب در هنگام تغییر فاز است. برای رفع این مشکل، ساختارهای کربنی به مواد تغییر فازی افزوده می‌شوند تا نشت و هدایت حرارتی مواد تغییر فازی را بهبود بخشند.

حضور ساختارهای کربنی موجب کاهش سهم ماده تغییر فازی، تغییرات بلورینگی و افت آنتالپی سامانه می‌شود. با توجه به نوع ساختار کربنی افزوده شده و درصد آن در سامانه، میزان این تغییرات متفاوت خواهد بود. به همین دلیل مهمترین چالش در این سامانه‌ها، دستیابی به بیشترین آنتالپی در کمترین نشتی و کاهش پدیده فوق سرد است.

بر اساس نتایج پژوهش‌های اخیر، با افزودن کمترین مقدار از نانوساختارهای کربنی صفحه‌ای، به ویژه گرافن اکساید، سامانه تغییر فازی می‌تواند به پایداری شکلی برسد. همچنین این نانوصفحات در فرآیند جامد شدن مذاب مواد تغییر فازی، به عنوان هسته اولیه برای بلورینگی ناهمگن عمل کرده، درصد بلورینگی و به تبع آن آنتالپی مذاب را افزایش می‌دهند. از طرفی، وجود هسته‌های ناهمگن باعث افزایش سرعت بلورگذاری در تغییر فاز مایع به جامد شده، پدیده فوق سرد را کاهش می‌دهد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

abahramian@modares.ac.ir

۱ مقدمه

همزمان بلور و آمورف در ساختار سامانه به ویژه در سامانه‌های پلیمری، پدیده فوق سرد (Super Cooling) اتفاق می‌افتد [۱]. پدیده فوق سرد ناشی از اختلاف دمای ذوب و انجماد PCM در چرخه حرارتی است. هرچه اختلاف بین دو دما بیشتر شود، هسته‌گذاری و تشکیل بلور در سامانه دشوارتر می‌شود [۲ و ۳].

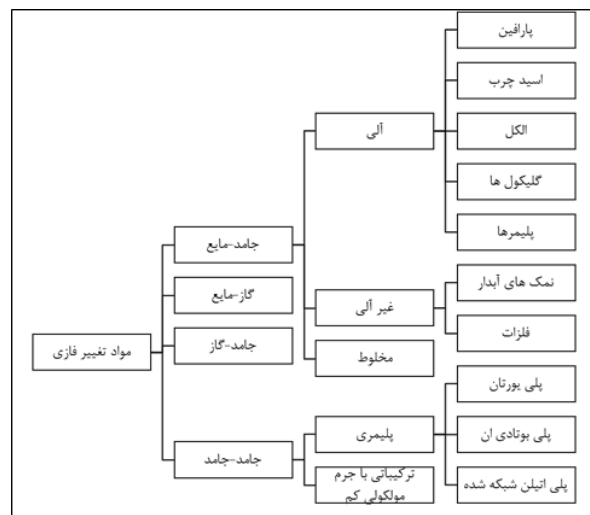
برای رفع نشتی، از کپسولی‌شدن (Encapsulation) یا پایداری شکل (Shape Stabilize) استفاده می‌شود. در کپسولی‌شدن، موادی از جنس آلی یا غیرآلی در اطراف ماده تغییر فازی قرار می‌گیرند و به دلیل ذوب یا تخریب نشدن در خلال عملیات حرارت‌دهی، مانع نشتی PCM می‌شوند. کپسول‌ها در سامانه پلیمری به شکل کروی و لانه‌زنبوری گزارش شده‌اند [۱ و ۲ و ۶]. در پایداری شکل، برهم‌کنش فیزیکی ایجاد شده میان PCM و ماده افزوده شده مانع خروج ماده تغییر فازی از سامانه در خلال تغییر فاز می‌شود [۷-۹]. کپسولی‌شدن مواد تغییر فازی می‌تواند توسط انواع مواد پلیمری مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پیرول، پلی‌متیل متاکریلات، پلی‌یورتان، پلی‌وینیل کلراید، پلی‌وینیل استات [۲ و ۱۰] و پلی‌آنیلین [۱۱] انجام شود. برای پایداری شکلی PCM پلیمری می‌توان از سیلیکا، کربن فعال، گرافن انبساط یافته، گرافن اکساید، ایروزل گرافنی، ایروزل کربنی، نانولوله کربنی، صفحات گرافیت و خاک رس استفاده کرد [۱۲]. حضور مواد کپسولی‌کننده و پایدارکننده شکل، ضمن رفع مشکل نشتی، می‌تواند به بهبود هدایت حرارتی و هسته‌گذاری بلورها کمک کند. البته باید در نظر داشت که افزودن هر ماده‌ای به PCM، سبب کاهش سهم ماده تغییر فازی و در نتیجه کاهش آنتالپی تغییر فازی و جذب انرژی می‌شود [۴]. در سال‌های اخیر برای دستیابی به بیشترین آنتالپی با کمترین نشتی در سامانه‌های تغییر فازی تلاش‌های زیادی شده است. در این بین، ساختارهای کربنی به دلیل بهبود هدایت حرارتی، چگالی کمتر نسبت به سایر ساختارها و کنترل نشتی سامانه‌های تغییر فازی، مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [۸]. ساختارهای کربنی به دو صورت در مواد PCM قابل استفاده هستند: (۱) می‌توانند به تنهایی به ماده تغییر فازی پلیمری اضافه شده و نقش پایدارکننده شکل را در کنار بهبود هدایت حرارتی ایفا کنند [۴ و ۸ و ۱۲]. (۲) در کنار کپسولی‌کننده پلیمری، هدایت حرارتی و الکتریکی سامانه را افزایش دهند [۵ و ۶ و ۱۰ و ۱۱].

در سال‌های اخیر بیش از ۱۰۰ سامانه PCM مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳]. مهمترین چالش در تمام

مواد تغییر فازی (PCM) (Phase Change Materials) به عنوان سامانه‌های ذخیره انرژی حرارتی (Thermal Energy Storage) شناخته می‌شوند. مواد PCM با جذب انرژی، تغییر فاز داده، پس از اتلاف انرژی جذب شده، دوباره به حالت اولیه خود برمی‌گردند [۱]. به دلیل برگشت پذیر بودن جذب و ذخیره انرژی، این مواد در عایق‌کاری ساختمان، بسته‌بندی مواد غذایی، سامانه‌های ذخیره انرژی، صنایع پزشکی، خودروسازی، الکترونیک، هوا-فضا و سلول‌های خورشیدی کاربرد دارند [۲].

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است مواد PCM به چهار دسته تقسیم می‌شوند. در این بین مواد تغییر فازی جامد-مایع آلی به دلیل آنتالپی تغییر فاز بالا، امکان طراحی مناسب محصولات، پایداری شیمیایی مناسب، غیرسمی بودن و سازگاری و اختلاط مناسب با سایر مواد، بیشتر از سایر سامانه‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱ و ۳]. مواد تغییر فازی پلیمری معمولاً به صورت جامد-مایع یا جامد-جامد هستند [۳]. پلی‌یورتان، پلی‌بوتادی‌ان و پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده، PCM جامد-جامد و پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌اتیلن، پلی-پروپیلن اکساید و پلی‌تراهایدرو فوران، مواد تغییر فازی جامد-مایع هستند [۲-۵].

سامانه‌های تغییر فازی جامد-مایع به دلیل نوع مواد مصرفی، هدایت حرارتی پایینی دارند و همواره در خلال تغییر فاز، دچار نشتی مذاب می‌شوند. به دلیل وجود



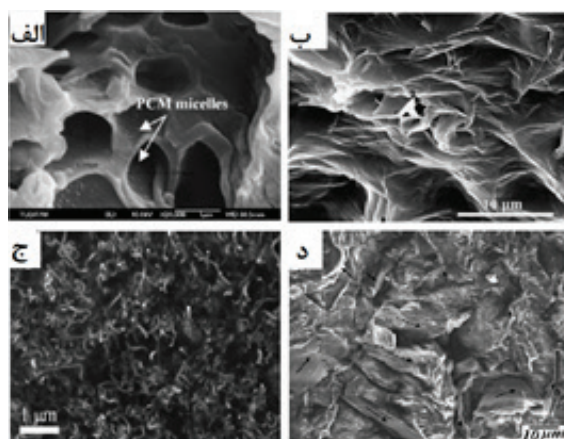
شکل ۱ دسته بندی مواد تغییر فازی [۱-۳]

کم نسبت به گرافن اکساید، پایداری شکلی کمتری از خود نشان داده است.

شکل ۲-د مربوط به پایداری شکلی پلی اتیلن گلیکول توسط پلی متیل متاکریلات و نانوذرات گرافن است. پلی متیل-متاکریلات مانند کپسول عمل می‌کند؛ ولی به دلیل حضور ذرات گرافن، ساختاری مشابه پایداری شکلی ایجاد شده توسط نانوصفحات دارد. نانوصفحه گرافن به صورت فیزیکی با ماده تغییر فازی برهم‌کنش دارد و ضمن کمک به کاهش نشتی، خواص هدایت حرارتی را بهبود داده است [۶]. البته باید در نظر داشت که اگر نانوذره گرافن به تنهایی استفاده شود، اثر چندانی در کاهش نشتی نشان نخواهد داشت. بنابراین سنتز پلی متیل متاکریلات به صورت پلیمره شدن درجا، سبب ایجاد پایداری شکلی شده است [۶]. از روش‌های دیگر برای پایداری شکلی سامانه تغییر فازی، می‌توان به استفاده همزمان از چند ساختار کربنی [۴]، اصلاح سطح ساختار کربنی [۱۷ و ۱۹-۲۰] و قراردادن ماده تغییر فازی در ایروزل کربنی [۱۲] اشاره کرد.

۳ خواص حرارتی

در مواد تغییر فازی، گرمای نهان تغییر فاز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۸]. همچنین در سامانه تغییر فازی، ظرفیت گرمایی ویژه، هدایت گرما، پدیده فوق سرد و مناسب بودن دمای ذوب و انجماد با کاربرد مورد نظر، مورد توجه طراحان و پژوهشگران سامانه‌های تغییر فازی است [۲ و ۱۳]. آنتالپی تغییر فاز، با درصد بلور در PCM رابطه مستقیم



شکل ۲ تصویر SEM (الف) میکروکپسول پلی یورتان و ان-هگزادکان [۲] (ب) پلی اتیلن گلیکول و نانوصفحات گرافن اکساید [۷] (ج) پلی اتیلن گلیکول و نانولوله کربنی چنددیواره [۱۶] (د) پلی اتیلن گلیکول، پلی متیل-متاکریلات و گرافیت انبساط یافته [۶]

سامانه‌های تغییر فازی، رسیدن به بیشترین آنتالپی در کمترین نشتی مذاب و کاهش پدیده فوق سرد است.

۲ ریز ساختار سامانه تغییر فازی پلیمری

کپسولی شدن PCM می‌تواند در اندازه ماکرو، میکرو و نانو صورت گیرد [۲]. میکروکپسول و نانوکپسول به دلیل ایجاد سطح بیشتر نسبت به ماکروکپسول، خواص حرارتی و هدایت حرارتی بهتری داشته، سبب می‌شود که سامانه تغییر فازی در تعداد چرخه حرارت‌دهی بیشتری، خواص خود را حفظ کند [۱۱ و ۱۰]. در برهم‌کنش فیزیکی بین PCM و مواد افزوده شده، هرچه سطح مشترک بیشتر باشد، پایداری شکلی و هدایت حرارتی بهتر خواهد بود [۱۴]. بر این اساس می‌توان گفت با بررسی ریخت‌شناسی در ابعاد کوچک و نوع برهم‌کنش بین PCM و مواد اطراف آن، اسلوب کنترل نشتی، پیش‌بینی می‌شود.

ساختارهای کربنی با هندسه‌های مختلف صفحه‌ای [۴ و ۷ و ۸]، میله‌ای [۱۵ و ۱۶] و کروی [۱۷] در بستر PCM پلیمری قرار می‌گیرند. در شکل ۲، نمونه‌هایی از انواع ریخت‌شناسی سامانه PCM پلیمری نشان داده شده است. شکل ۲-الف نمونه‌ای از کپسول پلیمری از جنس پلی یورتان در اطراف ماده تغییر فازی ان-هگزادکان را نشان می‌دهد [۲].

در شکل ۲-ب نمونه دیگری از پایداری شکلی نشان داده شده است. حضور گرافن اکساید در پلی اتیلن گلیکول سبب شده که با ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل، اپوکساید و کربوکسیل و زنجیرهای پلی اتیلن-گلیکول، از خروج مواد در خلال فرآیند تغییر فاز جلوگیری شود [۷ و ۱۴]. البته باید در نظر گرفت که برهم‌کنش بین نانوصفحه و PCM از نوع فیزیکی بوده و هیچ‌گونه پیوند شیمیایی جدیدی شکل نگرفته است [۷]. در حقیقت ماده تغییر فازی وارد فضای بین صفحات شده، ضمن ایجاد فاصله میان صفحات، با برقراری پیوند هیدروژنی، موجب پایداری شکلی سامانه می‌شود [۷ و ۹]. شکل ۲-ج پایداری شکلی پلی اتیلن گلیکول توسط نانولوله کربنی چند دیواره را نشان داده است. ماده تغییر فازی به صورت فیزیکی بین نانولوله کربنی قرار گرفته و حضور این ذره، موجب برهم‌کنش زنجیر پلیمری با ساختار کربنی شده است [۱۶]. همچنین ساختار مشابهی در نتایج مربوط به پلی اتیلن گلیکول و نانولوله کربنی تک دیواره مشاهده شده است [۱۵]. البته باید در نظر داشت که نانولوله کربنی به دلیل عدم برقراری پیوند قوی هیدروژنی و سطح موثر

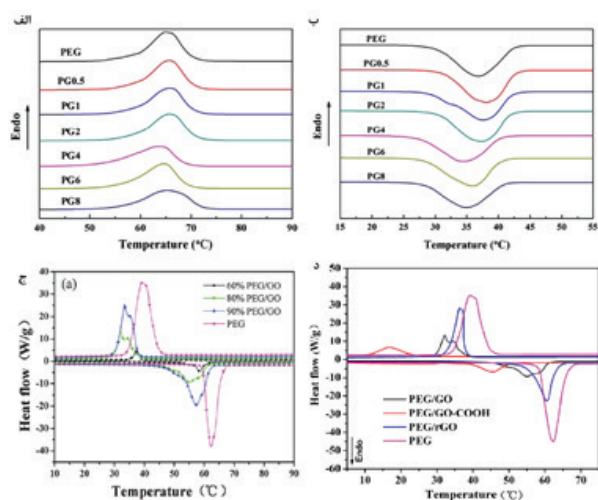
هسته‌گذاری و رشد بلور مختل شده و میزان بلورینگی نیز کاهش یافته است [۲۱].

اثر اصلاح سطح و ممانعت فضایی تشکیل بلور، در شکل ۳-د نشان داده شده است. هرچه اصلاح سطح گرافن اکساید توسط گروه حجیم‌تری انجام شده باشد، افت آنتالپی بیشتر است. همانطور که گفته شد، دلیل این کاهش، ممانعت از تشکیل بلور بین صفحات گرافن اکساید دارای گروه‌های حجیم است [۱۹ و ۲۳].

با بررسی پژوهش‌های اخیر می‌توان گفت که حضور ساختارهای کربنی غالباً موجب افت دمای ذوب و انجماد شده‌اند. میزان افت دمای ذوب و انجماد در مواردی که از نانوصفحات استفاده شده [۴ و ۷] کمتر از مواردی است که در آن‌ها از ساختارهای میله‌ای [۱۵ و ۱۶] استفاده شده است. با افزایش ترکیب درصد ساختار کربنی، میزان افت دمای ذوب و انجماد بیشتر می‌شود.

پدیده فوق سرد با تغییر دمای ذوب و انجماد، تغییر می‌کند. در مواردی که ساختار کربنی دارای گروه عاملی است (مانند گرافن اکساید) پدیده فوق سرد با افزایش درصد ساختار، بیشتر می‌شود. اگر ساختار کربنی گروه عاملی نداشته باشد (مانند نانوصفحات گرافن) پدیده فوق سرد با افزایش ساختار کربنی، کاهش می‌یابد [۷ و ۱۷].

معمولاً در سامانه‌های تغییر فازی جامد-مایع پلیمری، هدایت حرارتی کم است و مدت زمان زیادی طول می‌کشد تا انتقال حرارت انجام شود [۲]. به همین دلیل



شکل ۳ نمودار DSC مربوط به الف) ذوب سامانه پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید [۷] ب) انجماد سامانه پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید [۷] ج) ذوب و انجماد پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید [۲۱] د) ذوب و انجماد پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید با اصلاح سطح مختلف [۱۹]

دارد [۲]. برای جلوگیری از نشستی PCM جامد-مایع در خلال تغییر فاز، می‌توان از کپسول پلیمری یا ساختارهای کربنی استفاده کرد. حضور این مواد علی‌رغم کنترل نشستی، به دلایل زیر باعث کاهش آنتالپی تغییر فاز در سامانه می‌شود: (۱) با افزودن مواد جدید به سامانه، سهم PCM کم شده، در نتیجه آنتالپی سامانه کاهش می‌یابد [۲۱].

(۲) حضور ساختار کربنی سبب تخریب بلورهای PCM شده مقدار ماده‌ای که تغییر فاز می‌دهد را کم می‌کند. این پدیده می‌تواند به دلیل ایجاد پیوند شیمیایی بین ساختار کربنی و PCM [۲۲]، حضور گروه‌های عاملی حجیم در ساختار و ممانعت از تشکیل و رشد بلور [۱۷ و ۱۹ و ۲۰] باشد.

در شکل ۳ نمونه‌ای از تأثیر ساختار و ترکیب درصد مواد بر روی آنتالپی تغییر فاز، پدیده فوق سرد و دمای ذوب و انجماد سامانه نشان داده شده است.

شکل ۳-الف و ب مربوط به سامانه تغییر فازی پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید از ۰/۵ درصد تا ۸ درصد وزنی است. با افزایش درصد نانوصفحه، آنتالپی تغییر فازی، دمای ذوب و انجماد کاهش یافته است. کاهش آنتالپی به دلیل کم شدن سهم ماده تغییر فازی و کاهش دمای ذوب و انجماد به دلیل تغییر در بلورینگی PCM در سامانه گزارش شده است [۷].

برای تعیین آنتالپی ماده PCM مستقل از مواد افزوده شده، می‌توان از معادله زیر استفاده نمود [۴]:

$$\Delta H_p = \frac{\Delta H_c}{1 - \phi_G} \quad (1)$$

در رابطه فوق، ΔH_p آنتالپی نظری تغییر فاز، ΔH_c آنتالپی تغییر فاز PCM خالص و ϕ_G نسبت مواد اضافه شده به PCM خالص است. آنتالپی نظری، معیاری مناسب برای مقایسه بین سهم آنتالپی PCM در سامانه تغییر فازی با آنتالپی تجربی است. میزان اختلاف آنتالپی تجربی و آنتالپی نظری بیانگر میزان تغییرات اتفاق افتاده در ساختار بلور PCM در سامانه است [۴]. با مقایسه آنتالپی تغییر فازی نشان داده شده در شکل ۳-الف و ب با آنتالپی نظری به دست آمده از معادله ۱، می‌توان گفت که در حضور ۴ درصد وزنی از گرافن اکساید، آنتالپی تجربی، ۹۶٪ آنتالپی نظری است [۷].

در شکل ۳-ج مقدار گرافن اکساید در سامانه تغییر کرده است و نشان می‌دهد با افزایش سهم گرافن اکساید، آنتالپی به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، به دلیل حضور بیش از اندازه نانوصفحه در سامانه، ضمن کاهش سهم ماده تغییر فازی فرآیند

شکل ۵ اثر مقدار ساختار کربنی افزوده شده را بر مدت زمان تغییر فاز نشان می‌دهد [۸].

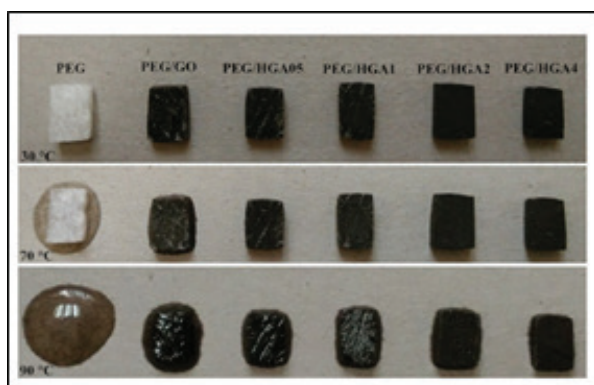
همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزودن گرافن انبساط یافته، هدایت حرارتی بیشتر می‌شود و مدت زمان تغییر فاز به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند [۱۳ و ۱۴].

۴ نشتی مذاب PCM

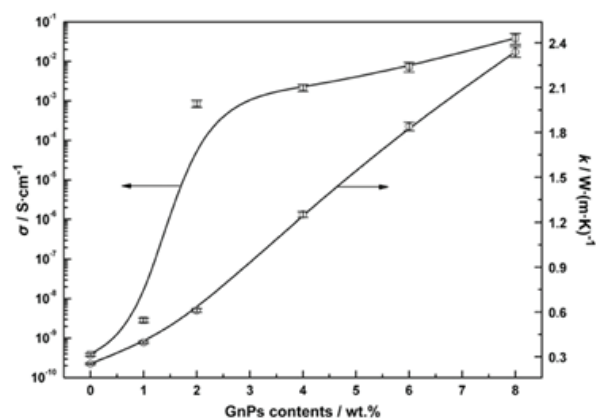
نشتی معمولاً در PCM جامد-مایع رخ می‌دهد. خروج PCM از سامانه، به معنی کاهش سهم PCM در محصول و افت کارایی است [۱۲ و ۲].

همانطور که گفته شد، با کپسولی شدن یا ایجاد پایداری شکلی، می‌توان نشتی سامانه را کنترل کرد. در بیان علمی، پایداری شکلی به معنی حفاظت از نشتی و نگهداری PCM و ممانعت از مهاجرت آن به خارج سامانه در فرآیند ذوب است [۱۲]. در سال‌های اخیر، پلیمره شدن درجا [۶ و ۱۱]، سل-ژل [۱]، اختلاط فیزیکی PCM با پلیمر [۱۰ و ۲۳ و ۲۵] و استفاده از ساختارهای میکرو و نانو [۸ و ۴] برای ممانعت از نشتی، مورد توجه محققان قرار گرفته است.

در شکل ۶ نمونه‌ای از پایداری شکلی و کنترل نشتی سامانه تغییر فازی نشان داده شده است. پلی اتیلن گلیکول در دمای ۶۵ °C ذوب می‌شود. ولی در دماهای بالاتر به دلیل حضور ساختارهای کربنی در PCM، سامانه به حالت پایداری شکلی رسیده است [۱۲]. البته باید در نظر داشت که رسیدن به پایداری شکلی، به معنی کنترل کامل نشتی نیست؛ چرا که حتی در مواردی که پایداری شکلی به صورت کامل گزارش شده، سامانه بیش از ۶ درصد نشتی داشته است [۹].



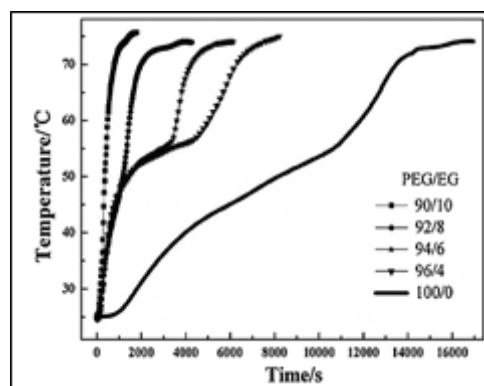
شکل ۶ پایداری شکلی و کنترل نشتی پلی اتیلن گلیکول در ایروژل هیبریدی گرافن اکساید و نانوصفحات گرافن در دماهای مختلف (دمای ذوب پلی اتیلن گلیکول ۶۵ °C) [۱۲]



شکل ۴ تغییرات هدایت حرارتی و هدایت الکتریکی در ترکیب درصدی مختلف نانوصفحات گرافنی در سامانه تغییر فازی پلی اتیلن گلیکول، پلی متیل متاکریلات و نانوصفحه گرافن [۶]

می‌توان از ترکیبات فلزی، انواع ساختارهای کربنی و بورون نیترات (Boron Nitrate) برای بهبود هدایت حرارتی استفاده کرد [۱۲]. در شکل ۴، افزایش هدایت حرارتی و هدایت الکتریکی با افزایش سهم نانوصفحات گرافنی در سامانه PCM نشان داده شده است.

حضور ساختارهای کربنی مانند گرافیت [۲۴-۲۶]، گرافن [۸]، نانولوله کربنی [۲۱ و ۹ و ۷]، اکساید [۲۱ و ۹ و ۷]، نانولوله کربنی [۱۶ و ۵] و کربن فعال [۱۷] در PCM موجب بهبود هدایت حرارتی سامانه تغییر فازی شده و حضور ساختار کربنی در پلیمر کپسولی کننده PCM [۱۰ و ۲۳] نیز رفتار مشابهی دارد. با افزایش هدایت حرارتی، مدت زمان تغییر فاز کاهش می‌یابد. به دلیل افزایش انتقال حرارت، گرما سریع‌تر منتقل شده، در نتیجه تغییر فاز زودتر اتفاق می‌افتد [۲].



شکل ۵ نمودار دما-زمان سامانه تغییر فازی پلی اتیلن-گلیکول با مقادیر مختلف گرافن انبساط یافته [۸]

علت پایداری به درستی بحث نشده؛ ولی می‌توان گفت که حضور صفحات کربنی سبب افزایش انتقال حرارت شده، انرژی گرمایی مدت زمان کمتری در سامانه باقی می‌ماند؛ بنابراین میزان تخریب PCM کمتر می‌شود. همچنین ساختارهای صفحه‌ای با ایجاد هسته‌گذاری ناهمگن در خلال چرخه حرارتی و با برهم‌کنش فیزیکی بین ماده افزوده شده و PCM مانع کاهش درصد بلورینگی سامانه تغییر فازی می‌شود.

۶ نتیجه‌گیری

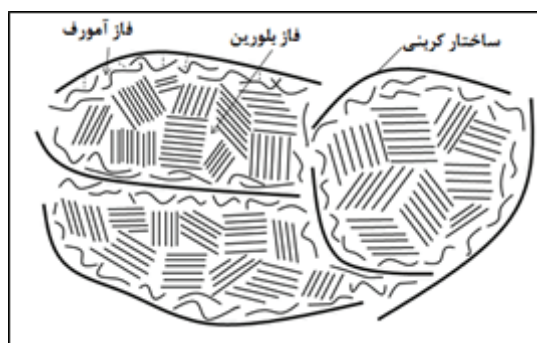
سامانه‌های تغییر فازی جامد-مایع، به دلیل داشتن آنتالپی تغییر فازی و دمای کاربری مناسب، پایداری خواص و عدم سمی بودن، کاربرد زیادی دارند. اولین مشکل این مواد، نشتی در هنگام ذوب شدن آنها است. برای رفع این مشکل، می‌توان با استفاده از مواد پلیمری، PCM را کپسولی کرد. همچنین با اضافه کردن ساختارهای کربنی علاوه بر پایداری شکل، انتقال حرارت نیز بهبود پیدا می‌کند.

در جدول ۱ جمع‌بندی نتایج مربوط به اثر ساختارهای کربنی بر روی نشتی، پایداری شکل و خواص حرارتی سامانه‌های تغییر فازی پلیمری آورده شده است. بازدهی سامانه، بر اساس نسبت آنتالپی تغییر فازی سامانه به آنتالپی تغییر فازی PCM خالص محاسبه شده است.

با مقایسه ساختارهای مختلف، می‌توان گفت مواد صفحه‌ای توانسته‌اند پایداری شکلی را با کمترین میزان کاهش آنتالپی ایجاد کنند. دلیل این پدیده می‌تواند سطح موثر بالای مواد صفحه‌ای نسبت به سایر ساختارهای کربنی باشد. همچنین افزودن کمترین مقدار از گرافن اکساید می‌تواند با دو اسلوب فیزیکی و پیوند هیدروژنی، مانع نشتی سامانه PCM شود. با بررسی نتایج پژوهش‌های اخیر می‌توان گفت گرافن اکساید بهترین ساختار کربنی پایدار کننده شکل در سامانه‌های تغییر فازی پلیمری است.

سایر ساختارهای صفحه‌ای مانند گرافیت، گرافیت انبساط یافته و نانوصفحات گرافنی با کاهش پدیده فوق سرد توانسته‌اند خواص حرارتی را بهبود بخشند. پایداری شکلی در این سامانه‌ها غالباً به صورت فیزیکی است.

حضور گرافن اکساید در PCM می‌تواند موجب افزایش پدیده فوق سرد شود. به همین منظور می‌توان از سایر ساختارهای کربنی بدون گروه عاملی مانند گرافیت انبساط یافته و نانوصفحات گرافنی برای افزایش هسته‌گذاری و بلورینگی استفاده کرد. این سامانه‌های هیبریدی کربنی



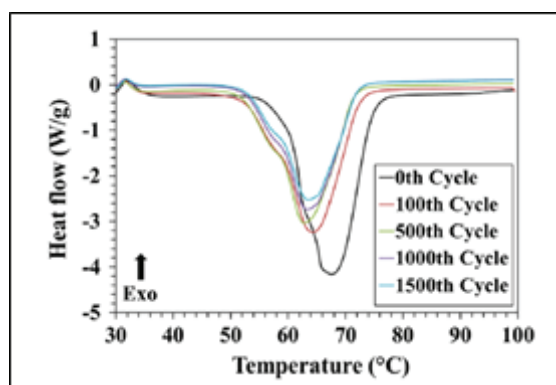
شکل ۷ طرحواره کلی پایداری شکلی ماده تغییر فازی ایجاد شده توسط ساختارهای کربنی [۱۷]

در شکل ۷، طرحواره‌ای از پایداری شکلی توسط ساختارهای کربنی نشان داده شده است. ساختار کربنی مانع حرکت و خروج مواد در هنگام ذوب می‌شود [۱۷]. همانطور که گفته شد، حضور گروه‌های عاملی می‌تواند به کنترل نشتی کمک کند؛ ولی موجب کاهش آنتالپی و بلورینگی می‌شود [۷].

۵ پایداری خواص در چندین چرخه حرارتی

مهم‌ترین خاصیت مواد تغییر فازی، قابلیت استفاده آنها در چندین چرخه حرارتی است [۲۷]. در شکل ۸ اثر تعداد چرخه حرارتی بر روی خواص حرارتی PCM بدون هیچ ماده پایدارکننده شکل، نشان داده شده است. پلی‌اتیلن‌گلیکول، تا ۱۵۰۰ چرخه حرارتی را طی کرده و آنتالپی به دلیل تخریب ساختار و از بین رفتن سهم بلور، کاهش یافته است [۲۷].

افزودن ساختارهای صفحه‌ای، سبب پایداری خواص در چرخه‌های متوالی حرارتی شده است [۷و۴]. در مقالات،



شکل ۸ تغییرات آنتالپی پلی‌اتیلن‌گلیکول در چرخه‌های متوالی حرارتی [۲۷]

می‌توانند به دو صورت، الف) ایروژل متشکل از ساختارهای صفحه‌ای کربنی و ب) اختلاط فیزیکی ساختار کربنی با ماده تغییر فازی باشد. ساختارهای لوله‌ای نشستی مذاب را به خوبی

درصدهای بیشتری نسبت به ساختارهای صفحه‌ای به پایداری شکلی و عدم نشستی رسیده‌اند. جدول ۱ اثر ساختار و ترکیب درصد مواد کربنی بر روی خواص حرارتی و پایداری شکلی PCM پلیمری

| مرجع | ترکیب درصد مواد کربنی | کنترل نشستی | پایداری شکلی | اسلوب پایداری شکل | آنتالپی سامانه (J/g) | بازدهی سامانه (%) | فوق سرد | هدایت حرارتی |
|------|--|-------------|--------------|-------------------|----------------------|-------------------|---------|--------------------|
| ۲۵ | HDPE/Graphit 20 | - | - | - | ۱۲۷/۴ | ۷۴/۹ | - | افزایش (۱/۴ برابر) |
| ۸ | PEG/EG 8 | - | - | - | ۱۱۱/۴ | ۶۸/۹ | افزایش | افزایش (۴/۶ برابر) |
| ۱۱ | Palamic Acid/ Polyaniline/ GNP 7.8 | ✓ | ✓ | کپسول پلیمری | ۱۵۷/۷ | ۷۳/۸ | - | افزایش (۲/۴ برابر) |
| ۶ | PEG/PMMA/ GNP 8 | - | ✓ | کپسول پلیمری | ۱۱۴/۱ | - | کاهش | افزایش (۹ برابر) |
| ۱۰ | Palamic Acid/ HDPE/GNP 4 | ✓ | ✓ | کپسول پلیمری | ۱۵۷/۸ | ۷۴/۴ | افزایش | افزایش (۲/۵ برابر) |
| ۱۷ | PEG/EG 10 | - | ✓ | فیزیکی | - | - | کاهش | - |
| ۱۷ | PEG/CMK-5 10 | - | ✓ | فیزیکی | - | - | کاهش | - |
| ۱۷ | PEG/CA 30 | - | ✓ | فیزیکی | - | - | کاهش | - |
| ۲۰ | PEG/CNIC 40 | - | ✓ | فیزیکی | ۴۲/۷ | ۲۴/۶ | کاهش | - |
| ۴ | PEG/GO 2/ GNP 4 | ✓ | ✓ | فیزیکی و هیدروژنی | ۱۶۷/۴ | ۹۸/۲ | کاهش | افزایش (۵ برابر) |
| ۱۲ | PEG/GO 0.45/ GNP 8 | ✓ | ✓ | شبکه ایروژل | ۱۸۱/۵ | ۱۰۱/۱ | کاهش | افزایش (۳/۶ برابر) |
| ۷ | PEG/GO 4 | ✓ | ✓ | فیزیکی و هیدروژنی | ۱۳۵/۰ | ۸۹/۸ | افزایش | - |
| ۲۱ | PEG/GO 10 | - | ✓ | فیزیکی و هیدروژنی | ۱۵۶/۹ | ۸۷/۲ | - | - |
| ۱۵ | PEG/SWCNT | ✗ | ✗ | - | ۹۸/۱ | ۴۹/۷ | کاهش | - |
| ۱۶ | PEG/MWCNT 3 | ✗ | ✓ | فیزیکی | - | - | - | - |

مراجع

1. GiroPolma J., Martinez M., Cabeza L., Fernandez A., "Type, Method, Techniques and Application for Microencapsulated Phase Change Materials (MPCM): A Review", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 53, 1056-1075, **2016**.
2. Pielichowska K., Pielichowski K., "Phase Change Materials for Thermal Energy Storage", *Prog. Mater. Sci.*, 65, 67-123, **2014**.
3. Fleischer A., "Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications", Springer, New York, **2015**.
4. Qi G., Yang J., Bao R., Liu Zh., Yang W., Xie B., Yang M., "Enhanced Comprehensive Performance of Polyethylene Glycol Based Phase Change Material With Hybrid Graphene Nanomaterials for Thermal Energy Storage", *Carbon*, 88, 196-205, **2015**.
5. Sittisart P., Ferid M., "Fire Retardants for Phase Change Materials", *Appl. Energ.*, 88, 3140-3145, **2011**.
6. Zhang L., Zhu J., Zhou W., Wang J., Wand Y., "Thermal and Electrical Conductivity Enhancement of Graphite Nanoplatelets on form-Stable Polyethylene Glycol/Polymethyl Methacrylate Composite Phase Change Materials", *Energ.*, 39, 294-302, **2012**.
7. Qi G., Liang Ch., Bao R., Liu Zh., Yang W., Xie B., Yang M., "Polyethylene Glycol Based Shape-Stabilized Phase Change Material for Thermal Energy Storage With Ultra-Low Content of Graphene Oxide", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 123, 171-177, **2014**.
8. Lv Y., Zhou W., Jin W., "Experimental and Numerical Study on Thermal Energy Storage of Polyethylene Glycol/Expanded Graphite Composite Phase Change Material", *Energ. Buildings*, 111, 242-252, **2016**.
9. Xiong W., Chen Y., Hao M., Zheng L., Mei T., Wang J., Li J., Wang X., "Facile Synthesis of PEG Based Shape-Stabilized Phase Change Materials and Their Photo-Thermal Energy Conversion", *Appl. Therm. Engi.*, 91, 630-637, **2015**.
10. Tang Y., Jia., Alva G., Huang X., Fang G., "Synthesis, Characterization and Properties of Palamic Acid/High Density Polyethylene/Graphenenanoplatelets Composites as form-Stable Phase Change Materials", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 155, 421-429, **2016**.
11. Zeng J., Zheng Sh., Yu S., Zhu F., Gen J., Zhu L., Xiao Zh., Zhu X., Zhu Zh., Sun L., Cao Zh., "Preparation and Thermal Properties of Palamic Acid/Polyaniline/Exfoliated Graphite Nanoplatelets form-Stable Phase Change Materials", *Appl. Energ.*, 115, 603-609, **2014**.
12. Yang J., Qi G., Liu Y., Bao R., Liu Zh., Yang W., Xie B., Yang M., "Hybrid Grapheme Aerogels/Phase Change Material Composites: Thermal Conductivity, Shape-Stabilization and Light-to-Thermal Energy Storage", *Carbon*, 100, 693-702, **2016**.
13. Su W., Darkwa J., Kokogiannakis G., "Review of Solid-Liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 48, 373-391, **2015**.
14. Chiu Ch., Huang T., Wang Y., Alamani B., Lin J., "Intercalation Strategies in Clay/Polymer Hybrids", *Prog. Polym. Sci.*, 39, 443-485, **2014**.
15. Wang Y., Tang B., Zhang Sh., "Single-Walled Carbon Nanotube/Phase Change Material Composites: Sunlight-Driven, Reversible, form-Stable Phase Transitions for Solar Thermal Energy Storage", *Adv. Funct. Mater.*, 23, 4354-4360, **2013**.
16. Wang Y., Mi H., Zheng Q., Ma Zh., Gong Sh., "Flexible Infrared Responsive Multi-Walled Carbon Nanotube/form-Stable Phase Change Material Nanocomposites", *Appl. Mater. Inter.*, 7, 21602-21609, **2015**.
17. Wang Ch., Feng L., Li W., Zheng J., Tian W., Li X., "Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Polyethylene Glycol/Porous Carbon Composite: the Influence of Pore Structure of Carbon Materials", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 105, 21-26, **2012**.
18. Sobolciak P., Karkri M., Al-Maadeed M., Krupa I., "Thermal Characterization of Phase Change Materials Based on Linear Low-Density Polyethylene, Paraffin Wax and Expanded Graphite", *Renew. Energ.*, 88, 372-382, **2016**.
19. Wang Ch., Wang W., Xin G., Li G., Zheng J., Tian W., Li X., "Phase Change Behaviors of PEG on Modified Grapheme Oxide Mediated by Surface Functional

Groups”, *Eur. Polym. J.*, 47, 43-50, **2016**.

20. Feng L., Song P., Yaan Sh., Wang H., Wang J., “The Shape-Stabilized Phase Change Materials Composed Polyethylene Glycol and Graphitic Carbon Nitride Matrices”, *Thermochim. Acta*, 612, 19-24, **2015**.

21. Wang Ch., Feng L., Yang H., Xin G., Li W., Zheng J., Tian W., Li X., “Graphene Oxide Stabilized Polyethylene Glycol for Heat Storage”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 13233-13238, **2012**.

22. Wang Ch., Wang W., Li G., Li W., Tian W., Li X., “The Interfluence of Interactions Between Polyethylene Glycol and Graphene Oxide in Shape Stabilized PCMs on Their Phase Change Behaviors”, *Adv. Mater. Res.*, 800, 459-463, **2013**.

23. Cai Y., Wei Q., Huang F., Lin Sh., Chen F., Gao W., “Thermal Stability, Latent Heat and Flame Retardant Properties of Thermal Energy Storage Phase Change Materials Based on Paraffin/High Density Polyethylene

Composites”, *Renew. Energ.*, 32, 2117-2123, **2009**.

24. Gilart P., Marinez A., Barriuso M., Martinaz C., “Developmant of PCM/Carbon-Based Composite Materials”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 107, 205-211, **2012**.

25. Yang C., Navarro M., Zhao B., Leng G., Xu G., Wang L., Jin Y., Ding Y., “Thermal Conductivity Enhancement of Recycled High Density Polyethylene as a Storage Media for Thermal Energy Storage”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 152, 103-110, **2016**.

26. Wang Y., Mi H., Zheng Q., Ma Zh., Gong Sh., “Graphene/Phase Change Material Nanocomposites: Light-Driven, Reversible Electrical Resistivity Regulation Via form-Stable Phase Transition”, *Appl. Mater. Inter.*, 7, 2641-2647, **2015**.

27. Sharma R., Ganesan P., Ryagi V., Mahlia T., “Accelerated Thermal Cycle and Chemical Testing of Polyethylene Glycol (PEG) 6000 for Solar Thermal Energy Storage”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 147, 235-239, **2016**.