

УДК 536.42:536.248.2

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ФАЗОИЗМЕНЯЕМОГО МАТЕРИАЛА ГРАФЕНОВЫМИ НАНОТРУБКАМИ

М.И. Низовцев, В.Н. Летушко, А.Н. Стерлягов

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

В работе приведены результаты экспериментальных исследований применения графеновых нанотрубок для повышения теплопроводности фазоизменяемого материала. Методом ультразвуковой обработки в расплавленном парафине диспергировали графеновые нанотрубки в количестве 0,1...0,5 мас. %. Полученные образцы парафина с графеновыми нанотрубками исследовали на сканирующем калориметре. Все образцы с различным содержанием нанотрубок при нагреве и охлаждении на ДСК-кривых имели два пика, соответствующих фазовым переходам основных углеводородов, входящих в состав парафина. Наличие нанотрубок в парафине существенно не влияло на форму ДСК-кривых. Эксперименты с нагревом образцов в термостате по времени задержки в изменении температуры образцов свидетельствовали о повышении коэффициента теплопроводности парафина в твердом состоянии при добавлении в него графеновых нанотрубок и снижении – в жидком. Данные эффекты усиливались с ростом массового содержания нанотрубок. Методом стационарного теплового потока определен коэффициент теплопроводности образцов фазоизменяемого материала с нанотрубками. По результатам измерений максимальное увеличение коэффициента теплопроводности парафина в твердом состоянии составило 22 % при концентрации нанотрубок 0,5 мас. %. Проведено сопоставление коэффициентов теплопроводности различных материалов с «контрастными» включениями по результатам расчетов и экспериментов.

Ключевые слова: фазоизменяемый материал, графеновые нанотрубки, парафин, коэффициент теплопроводности, сканирующий калориметр, экспериментальное исследование.

DOI: 10.17212/1727-2769-2022-4-50-65

Введение

В разных технических приложениях, связанных с тепловыми процессами, возникают задачи аккумуляции тепловой энергии и последующего ее выделения, снижения перегрева оборудования, уменьшения амплитуды температурных колебаний. При решении этих задач в настоящее время активно начинают применяться фазоизменяемые материалы. Под фазоизменяемыми материалами понимают материалы, в которых в результате тепловых процессов происходят обратимые фазовые переходы с поглощением или выделением тепловой энергии.

Фазоизменяемые материалы (ФИМ) за счет высоких значений теплоты фазовых переходов от 90 до 330 кДж/кг [1] находят широкое применение в различных технических приложениях. Одна из проблем при эксплуатации гибридных и электрических автомобилей касается батарейных систем, которые наиболее критические и быстро выходящие из строя. Высокие токи в этих батареях приводят к значительному выделению тепла при их работе. Для длительной и надежной работы автомобильных батарей необходима их температурная стабилизация в заданном температурном диапазоне. ФИМ окружают ячейки работающих батарей и стабилизируют изменение температуры [2, 3].

Работа выполнена при поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 2020-220-08-1436 (номер договора № 075-15-2021-575).

Органическое вещество *n*-эйкозан, входящее в состав парафина, применяется в качестве ФИМ для утилизации тепла в электронных приборах. Вещество с температурой плавления 36,5 °С остается в твердом состоянии при обычных температурах, пока температура электронных приборов не превышает данного предела. *N*-эйкозан имеет достаточно высокую теплоту фазового перехода 237,4 кДж/кг, которая позволяет регулировать температуру электронных устройств [4].

Эффективность работы солнечных батарей падает при повышении их температуры. ФИМ располагают на обратной стороне батареи для снижения ее температуры и повышения эффективности работы [5].

Широкое применение получили ФИМ в строительной отрасли [6]. Используют добавки ФИМ в цемент при производстве бетона для повышения его теплоинерционных свойств в определенном температурном диапазоне [7]. Фирма «BASF» освоила выпуск панели «Micronal PCM Smartboard», в состав которой входит парафин с температурой плавления 23 °С [8]. По теплоинерционным свойствам такая панель эквивалентна теплоинерционности 9 см бетона или 12 см кирпичной кладки. ФИМ используют в виде добавок в легкие теплоизоляционные материалы для повышения теплоинерционных свойств стеновых конструкций [9–12]. Проводятся исследования применения ФИМ в ограждающих конструкциях зданий для предотвращения перегрева внутренних помещений в летний период [13, 14].

Обычно в ФИМ используют фазовый переход «твердое тело – жидкость» или переход первого рода, но такой переход сопровождается плавлением и изменением объема вещества, что ограничивает его применение в ряде технических приложений. Проводятся исследования ФИМ с переходами второго рода «твердое – твердое». Среди подобных ФИМ полиэтиленгликоль представляет интерес благодаря возможности его модификаций и относительно низкой стоимости [15, 16].

Для герметизации обычных ФИМ в конструкции их вводят в макрокапсулированном виде, помещая в специальные контейнеры или формы [5, 14], либо в материалы с особой пористой структурой [17, 18], либо с использованием микро- и нанокапсулирования [7, 19]. В качестве наружной оболочки ФИМ при микро- и нанокапсулировании используют различные полимерные материалы [20].

Органические ФИМ, используемые на практике, как правило, представлены парафинами и жирными кислотами. Основной недостаток данных материалов при применении в качестве ФИМ заключается в их низкой теплопроводности. Низкие коэффициенты теплопроводности ФИМ приводят к длительному времени протекания в них тепловых процессов [21]. Для повышения коэффициентов теплопроводности применяют проволочные каркасы, металлические ребра, углеродные волокна, различные графитовые включения [19, 22–24], но эффективность всех этих средств недостаточна для ряда практических приложений. Поэтому активно проводятся исследования с целью интенсификации теплообменных процессов в ФИМ.

В последнее время ведутся работы по исследованию влияния на теплопроводность ФИМ углеродных волокон, а также многостенных и одностенных углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки имеют высокий потенциал интенсификации теплообменных процессов, в то же время они устойчивы к различным химическим веществам и коррозии [22, 25, 26]. Исследованию влияния нанотрубок на повышение теплопроводности органических ФИМ и посвящена данная работа.

1. Результаты экспериментальных исследований

В работе изучалась возможность повышения коэффициента теплопроводности ФИМ при введении в его состав одностенных углеродных нанотрубок. Почему было обращено внимание на одностенные углеродные нанотрубки в качестве

перспективного аддитива? Из проведенных ранее исследований была получена информация, что введение графеновых нанотрубок начинает существенно влиять на свойства материалов при значительно меньших концентрациях по сравнению с другими аддитивами (рис. 1) из-за особенностей их структуры и состава.

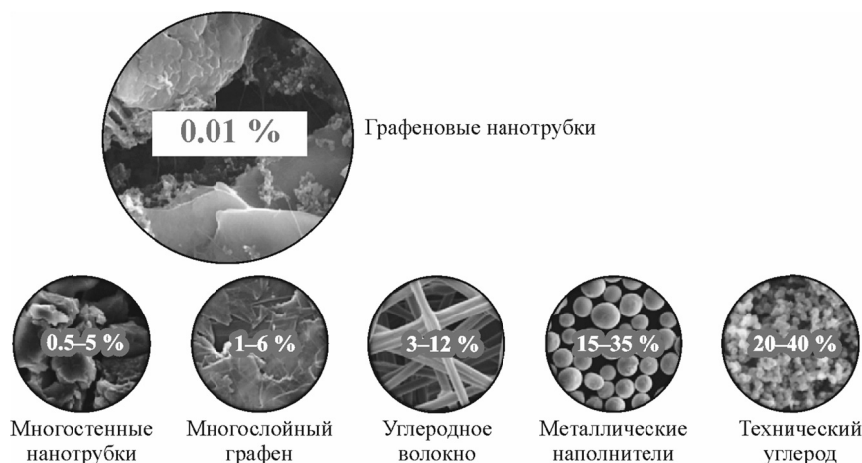


Рис. 1 – Начало влияния на свойства материалов различных аддитивов в мас. % (информация с сайта <https://tuball.com>)

Fig. 1 – The beginning of the influence on the properties of materials of various additives in wt.% (information from <https://tuball.com>)

Графеновые нанотрубки «TUBALL», которые использовались в данной работе, представляют собой свернутую графеновую плоскость наружным диаметром 1,6 нм, длиной около 5 мкм. Коэффициент теплопроводности графена в 3 раза выше, чем коэффициент теплопроводности алмаза (коэффициент теплопроводности алмаза 900...1200 Вт/мК). Учитывая уникальные свойства графеновых нанотрубок, изучалось влияние их добавок в количестве 0,01...0,5 % в парафин марки П2 на его тепловые свойства. Графеновые нанотрубки «TUBALL» для исследования были получены от компании «OCSiAL» (рис. 2) в форме жгутов тонких нитей.

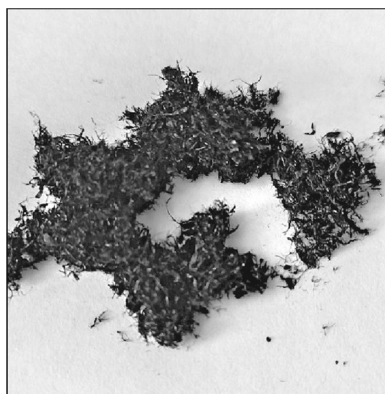


Рис. 2. – Графеновые нанотрубки «TUBALL»

Fig. 2 – Graphene nanotubes «TUBALL»

Образцы для проведения тепловых исследований готовились сотрудниками Института химии твердого тела и механохимии СО РАН следующим образом. Парафин марки П2 расплавлялся на водяной бане. В расплавленный парафин добавляли графеновые нанотрубки «TUBALL» в количестве 0,1...0,5 мас. %.

Для диспергирования нанотрубок применяли метод ультразвуковой обработки. В качестве источника ультразвука использовали ультразвуковой диспергатор УЗД2-0.1/22 с рабочей частотой 22 кГц. Вводимая мощность составляла 0,5 Вт/мл, время обработки – 20 мин. Обработку проводили при постоянной температуре 70 °С.

Полученные образцы парафина с графеновыми нанотрубками исследовались на дифференциальном сканирующем калориметре «NETZSCH DSC 200F3» в среде Ag при массе навески 18,9 мг, темпе изменения температуры 2 К/мин и количестве 10 измерений в минуту. Все образцы с различным содержанием нанотрубок при нагреве и охлаждении на ДСК-кривых имели два пика, которые соответствовали фазовым переходам основных углеводородов, входящих в состав парафина марки П2 (рис. 3).

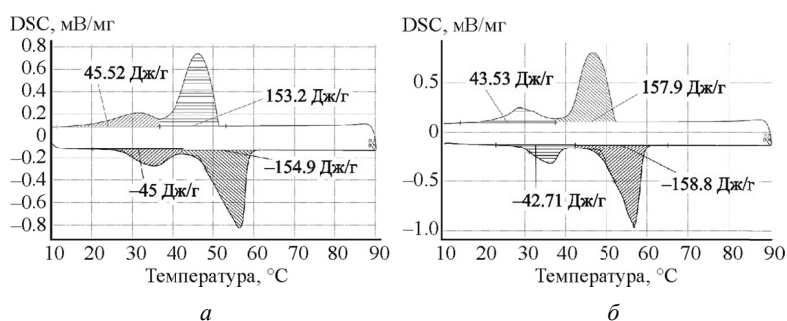


Рис. 3 – ДСК-кривые:

a – парафин П2; *б* – парафин П2 с 0,5 мас. % графеновых нанотрубок

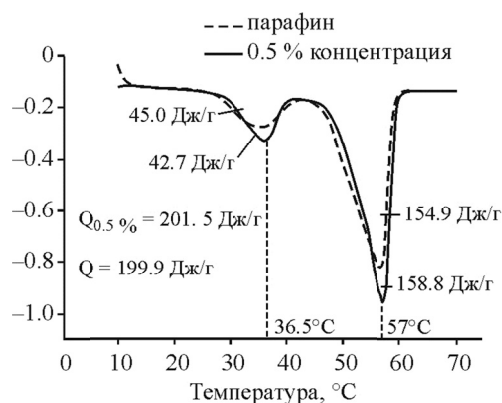
Fig. 3 – DSC curves:

a – paraffin P2; *b* – paraffin P2 with 0,5 wt.% carbon nanotubes

Так при нагреве (нижняя ДСК-кривая на рис. 3, *б*) меньший из пиков соответствовал температуре 36,5 °С, а больший – 57 °С. Наличие нанотрубок существенно не влияло на форму ДСК-кривых, что следует из сравнения ДСК-кривых на рис. 4 при нагреве образца парафина П2 с 0,5 мас. % графеновых нанотрубок и без нанотрубок.

Рис. 4 – Сравнение ДСК-кривых при нагреве парафина П2 с 0,5 мас. % графеновых нанотрубок и без нанотрубок

Fig. 4 – Comparison of DSC curves during heating of paraffin P2 with 0,5 wt.% graphene nanotubes and without nanotubes



Полученные образцы парафина с графеновыми нанотрубками с концентрацией от 0 до 0,5 мас. % в стеклянных пробирках, по 25 г в каждой (рис. 5) помещались в термостат, где сначала нагревались от 5 до 90 °С, а затем охлаждались.

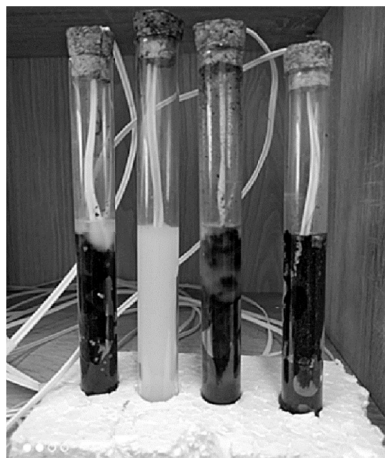


Рис. 5 – Образцы парафина П2 с различной концентрацией графеновых нанотрубок, подготовленные для установки в термостат

Fig. 5 – P2 paraffin samples with different concentrations of graphene nanotubes, prepared for installation in a thermostat

В центре каждого из образцов устанавливалась термопара, сигнал с которой через АЦП поступал в компьютер. На рис. 6 показаны временные зависимости изменения температуры в одном из опытов при нагреве в термостате двух образцов: парафина П2 и парафина П2 с 0,5 мас. % графеновых нанотрубок.

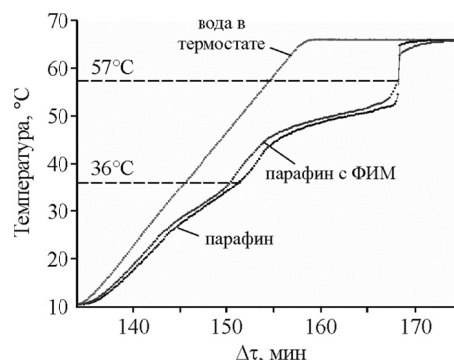


Рис. 6 – Нагрев образцов в термостате

Fig. 6 – Heating samples in a thermostat

На рис. 7. приведена обработка результатов подобных экспериментов по нагреву (рис. 7, а) и охлаждению (рис. 7, б) образцов в термостате в виде временной зависимости задержки повышения температуры в образце парафина без нанотрубок по сравнению с образцом, содержащим 0,5 мас. % нанотрубок.

Согласно результатам экспериментов, когда основная масса парафина была в твердом состоянии, температура образца парафина с нанотрубками изменялась быстрее, чем образца парафина без нанотрубок. Это свидетельствовало о повышении коэффициента теплопроводности парафина при добавлении в него графеновых нанотрубок. Наоборот, когда основная масса парафина была расплавлена, температура в образце с графеновыми нанотрубками изменялась медленнее, чем в образце без нанотрубок, что очевидно связано, как отмечалось ранее [5], с преобладающим влиянием на теплообменные процессы повышения вязкости жидкого парафина при добавлении наночастиц. Данные эффекты усиливались с ростом массового содержания графеновых нанотрубок.

На следующем этапе для определения влияния на коэффициент теплопроводности парафина добавки графеновых нанотрубок были изготовлены два образца размером 100×100×15 мм: один из парафина П2 с добавлением нанотрубок, а второй без добавления нанотрубок (рис. 8).

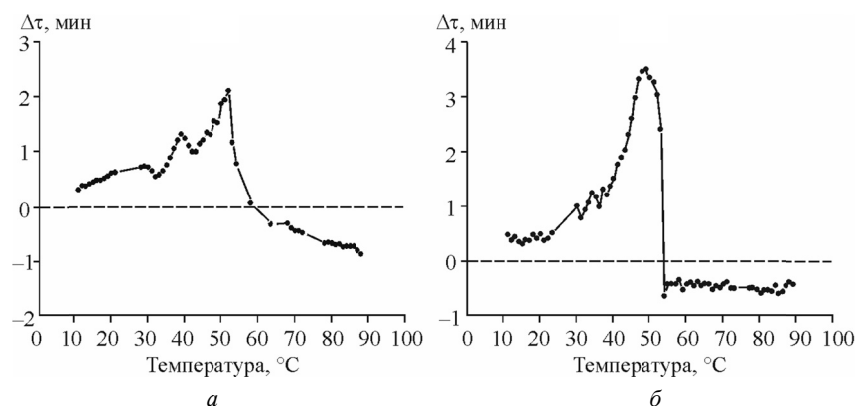


Рис. 7 – Временная разница задержки в изменении температуры образца П2 и образца с 0,5 % нанотрубок:

a – нагрев, *б* – охлаждение

Fig. 7 – Time difference in the delay in temperature change of the P2 sample and the sample with 0,5% nanotubes:

a – heating, *b* – cooling

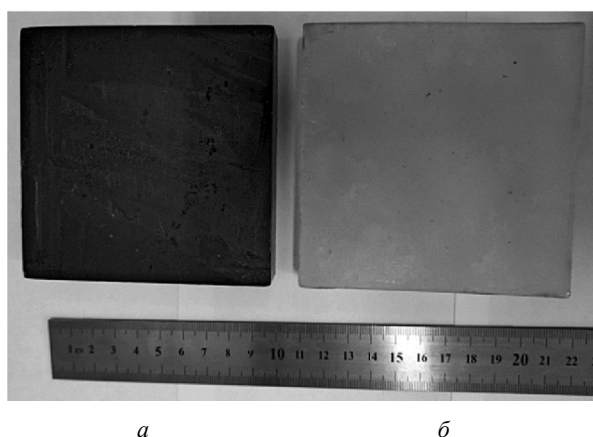


Рис. 8 – Образцы для испытаний 100×100×15 мм:

a – парафин с 0,5 % мас. нанотрубок; *б* – парафин П2

Fig. 8 – Test specimens 100×100×15 mm:

a – paraffin with 0,5 % wt. nanotubes; *b* – P2 paraffin

Коэффициент теплопроводности каждого образца измерялся три раза методом стационарного теплового потока, результаты измерений приведены на рис. 9. Согласно результатам измерений средний коэффициент теплопроводности парафина П2 составил 0,212 Вт/мК, а парафина П2 с 0,5 мас. % графеновых нанотрубок – 0,258 Вт/мК. Таким образом, добавление графеновых нанотрубок «TUBALL» в количестве 0,5 мас. % привело к повышению коэффициента теплопроводности парафина марки П2 в твердом состоянии на 22 %.

Возникает резонный вопрос: является ли повышение коэффициента теплопроводности парафина максимальным при добавлении 0,5 мас. % графеновых нанотрубок? Обратимся к анализу микрофотографий. На рис. 10 приведены микрофото-

тографии формы исходного материала, в котором предоставляются нанотрубки «TUBALL» производителем. Согласно микрофотографии (рис. 10, а) (при 200-кратном увеличении) исходный материал представлен в виде жгутов длиной 0,3...1,0 мм и диаметром 5...10 мкм. При более высоком 800-кратном увеличении (рис. 10, б) видно, что крупные жгуты состоят из более мелких, длиной около 50 мкм и диаметром около 1 мкм.

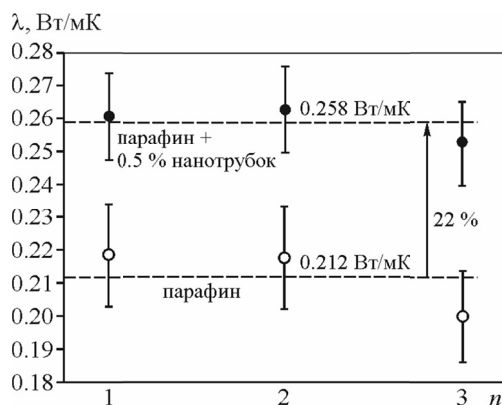


Рис. 9 – Результаты измерения коэффициента теплопроводности

Fig. 9 – Thermal conductivity measurement results

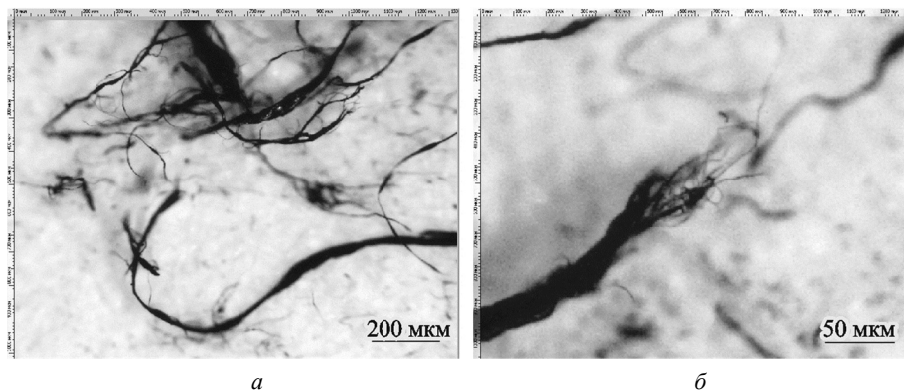


Рис. 10 – Фотографии исходного материала с нанотрубками при увеличении:

а – 200-кратном, б – 800-кратном

Fig. 10 – Photographs of the starting material with nanotubes under magnification:

а – 200 times, б – 800 times

На рис. 11 показаны микрофотографии тонкого среза образца парафина с 0,5 мас. % нанотрубок, приготовленных введением материала «TUBALL» в жидкий парафин с последующим ультразвуковым диспергированием в жидкой фазе. Следует отметить, что на данных микрофотографиях крупных жгутов не наблюдается, но более мелкие образования длиной около 50 мкм и диаметром 1 мкм, как и в исходном материале, сохранились. Кроме того, видна неравномерность распределения этих структур в парафине, имеются отдельные участки с линейным размером до 0,2 мм, свободные от них.

В продолжение исследований для более равномерного распределения нанотрубок в парафине были использованы предварительно приготовленные концентраты на основе графеновых нанотрубок, выпускаемых компанией «Оксиал».

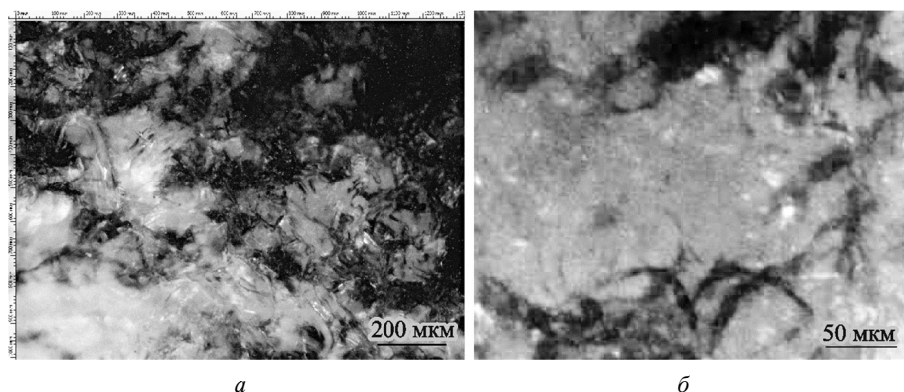


Рис. 11 – Фотографии поверхности парафина с добавлением 0,5 мас. % графеновых нанотрубок при увеличении:

a – 200-кратном, *б* – 800-кратном

Fig. 11 – Photographs of the paraffin surface with the addition of 0,5 wt. % of graphene nanotubes under magnification:

a – 200 times, *b* – 800 times

Образцы готовились следующим образом. Был взят парафин марки П2 из другой партии, что использовалась в первой серии экспериментов, с коэффициентом теплопроводности по результатам измерений $\lambda = 0,272$ Вт/мК. Парафин расплавлялся, в него вводился определенный концентрат нанотрубок в количестве, необходимом для получения образца с 0,5 мас. % графеновых нанотрубок. С применением диссольвера «Dispermat CN20» проводилось перемешивание состава в течение 20 минут с последующим вакуумным обезгаживанием. Полученная масса заливалась в специальную форму для получения образца размерами $100 \times 100 \times 20$ мм.

Взвешиванием образцов и измерением размеров определялась их плотность. Электронным измерителем теплопроводности «ИТП-МГ 4» методом стационарного теплового потока три раза проводилось измерение коэффициента теплопроводности каждого образца, определялось среднее значение коэффициента теплопроводности и его отличие от коэффициента теплопроводности парафина П2, который использовался для приготовления образцов. Было изготовлено пять образцов с различными концентраторами нанотрубок. Результаты измерения плотности и коэффициента теплопроводности образцов приведены в таблице.

По результатам измерений получено, что введение графеновых нанотрубок в парафин марки П2 0,5 мас. % с применением различных концентраторов нанотрубок и использованием для перемешивания диссольвера с последующим вакуумным обезгаживанием приводило к повышению коэффициента теплопроводности парафина в твердом состоянии на 5...17 %. Наибольшее значение 17 % получено с применением концентратора «Matrix 821 beta» в составе: сложный эфир монтановых кислот с многофункциональными спиртами – 90 мас. %, нанотрубки – 10 мас. %.

На рис. 12 приведены фотографии тонкого среза образца с концентратором нанотрубок «Matrix 821 beta». Из анализа приведенных на рисунке фотографий, как и других фотографий образцов с концентраторами нанотрубок, следует, что с использованием данных концентраторов полной однородности распределения нанотрубок в парафине получить не удалось.

Плотность и теплопроводность образцов с концентраторами нанотрубок
Density and thermal conductivity of samples with nanotube concentrates

№ п/п	Марка концентрата	Плотность образца, кг/м ³	Теплопроводность образца, Вт/мК	Относительное увеличение коэффициента теплопроводности, %
1	Парафин П-2 по ГОСТ 23683–2021	892,68	0,273 0,272 0,272 0,272	
2	Matrix 821 beta (Сложный эфир монтановых кислот с многофункциональными спиртами – 90 %, нанотрубки – 10 %)	900,468	0,317 0,316 0,319 0,317	17
3	Matrix 815 (полиэтиленовый воск – 90 %, нанотрубки – 10 %)	896,056	0,294 0,294 0,299 0,296	9
4	Matrix 610 (парафиновое масло – 85 %, этиленпропиленовый каучук – 10 %, нанотрубки – 5 %)	892,153	0,302 0,311 0,300 0,307	13
5	PD 0643 (стеариновая кислота – 90 %, нанотрубки – 10 %)	904,970	0,301 0,307 0,308 0305	11
6	Matrix 803 (минеральное масло – 90 %, нанотрубки – 10 %)	892,422	0,289 0,280 0,289 0,286	5

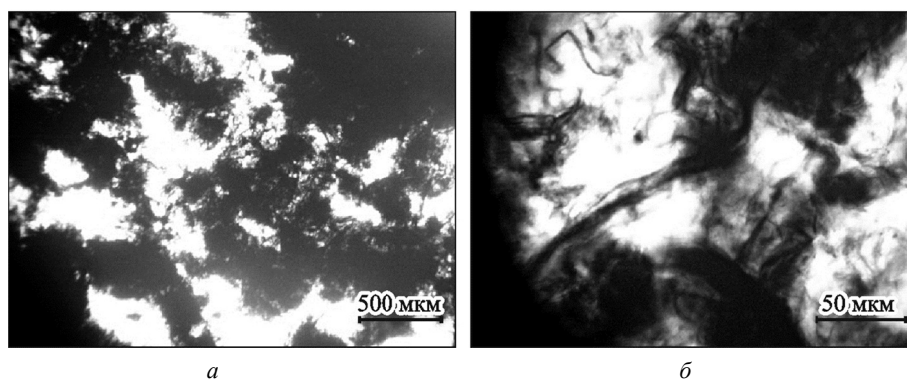


Рис. 12 – Фотографии тонких срезов образцов парафина П2 с концентратором нанотрубок «Matrix 821 beta» при увеличении:

a – 80-кратном, *б* – 800-кратном

Fig. 12 – Photographs of thin sections of paraffin samples P2 with a nanotube concentrator «Matrix 821 beta» under magnification:

a – 80 times, *b* – 800 times

2. Анализ и обсуждение полученных результатов

Графеновые нанотрубки являются контрастным материалом по отношению к парафину, так как их коэффициент теплопроводности на четыре порядка превышает коэффициент теплопроводности парафина. Сложные дисперсные среды, которые содержат включения с различными термическими свойствами, обычно характеризуют эффективными коэффициентами теплопроводности. Первые аналитические выражения для определения эффективных коэффициентов теплопроводности при разной концентрации включений и их различной «контрастности», под которой понимают отношение коэффициента теплопроводности включений к коэффициенту теплопроводности основного материала, приведены в работах Максвелла, Бруггемана, Мередита и др. [27–29]. В современной литературе предложены более сложные выражения, учитывающие форму включений, их ориентацию, хотя и в ограниченных диапазонах [30, 31]. Разработаны различные численные методы гомогенизации для определения эффективных коэффициентов теплопроводности, краткий обзор которых можно найти в [32].

Сопоставим полученный результат повышения теплопроводности парафина при введении графеновых нанотрубок с результатами расчетов по аналитическим выражениям, численным расчетам и экспериментальным исследованиям. На рис. 13 сплошными линиями 1, 2 и 3 показаны результаты расчета зависимости относительной эффективной теплопроводности с объемным содержанием включений 1, 6,4 и 11,6 % от «контрастности» включений по модели Максвелла:

$$\lambda_e^* = \left(2 + \lambda_d^* - 2\xi(1 - \lambda_d^*) \right) / \left(2 + \lambda_d^* + \xi(1 - \lambda_d^*) \right),$$

где $\lambda_e^* = \lambda_e / \lambda_o$, $\lambda_d^* = \lambda_d / \lambda_o$ и ξ – объемная доля включений; λ_o и λ_d – коэффициент теплопроводности основного материала и включений.

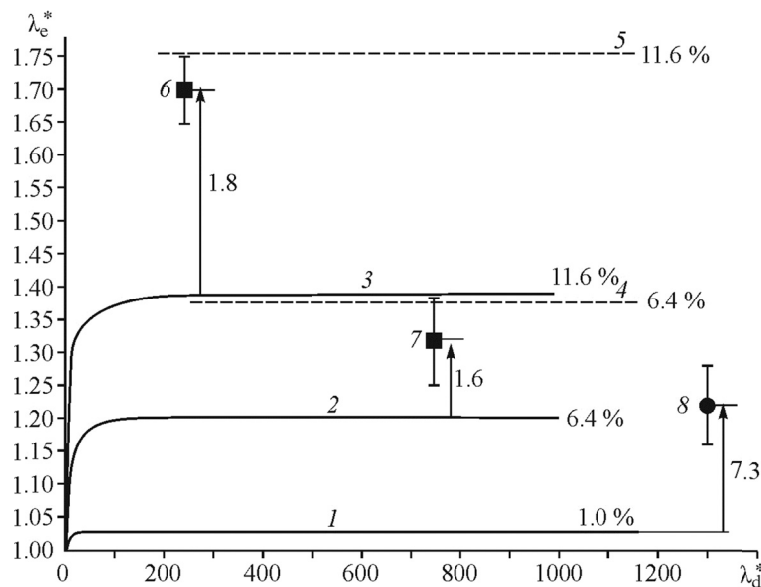


Рис. 13 – Зависимость относительной эффективной теплопроводности от контрастности включений

Fig. 13 – Dependence of the relative effective thermal conductivity on the contrast of inclusions

Экспериментальные точки 6 и 7 рисунка взяты из [32] и соответствуют эффективному коэффициенту теплопроводности при хаотическом расположении стальных шаров диаметром 3 мм для точки 6 в затвердевшем растворе гипса при объемной доле шаров 11,6 % («контрастность» $\lambda_d^* = 243$), а для точки 7 в спеченном порошке оргстекла при объемной доле шаров 6,4 % ($\lambda_d^* = 750$). Пунктирными линиями 5 и 4 показаны результаты расчетов с использованием многомасштабного метода: 4 – при объемной доле шаров 6,4 %, 5 – при объемной доле 11,6 % [32].

Результаты экспериментальных исследований повышения эффективных коэффициентов теплопроводности материалов с контрастными включениями сферической формы с относительно высокой «контрастностью» включений ($\lambda_d^* > 100$) показали, что их повышение в 1,6...1,8 раза больше, чем у значений, полученных по модели Максвелла (1). Результаты расчетов, с использованием многомасштабного метода существенно лучше согласуются с экспериментальными результатами. В то же время как расчеты по модели Максвелла, так и расчеты многомасштабным методом, показали, что при высокой «контрастности» включений и их объемной доле до 12 % эффективный коэффициент теплопроводности материалов с сферической формой включений практически не зависит от «контрастности» включений. Таким образом, согласно расчетам, не имеет смысла повышать «контрастность» включений выше $\lambda_d^* = 100$ для повышения теплопроводности материала с сферической формой включений до 12 % объемных концентраций включений.

Точка 8 на рис. 13 соответствует значению $\lambda_e^* = 1,22$, полученному в данной работе при введении 0,5 мас. % графеновых нанотрубок в парафин марки П2. По оценке 0,5 мас. % графеновых нанотрубок в парафине соответствует 1 % объемного содержания. Полученное значение повышения эффективной теплопроводности в 7,3 раза превышает результат расчета по модели Максвелла, что значительно больше, чем полученное ранее превышение в 1,6...1,8 раза для сферических частиц. Связано ли это с существенной анизотропией формы графеновых нанотрубок, несмотря на их хаотическое расположение в парафине? Будет ли при высокой «контрастности» включений для такой значительной анизотропии формы «контрастность» влиять на теплопроводность материала с включениями? Для ответов на эти вопросы необходимо проведение дальнейших экспериментальных и расчетных исследований.

Выводы

Выполнено комплексное экспериментальное исследование введения в фазоизменяемый материал, в качестве которого в работе использовался парафин марки П2, графеновых нанотрубок с целью повышения его теплопроводности.

Методом ультразвукового перемешивания в расплавленном парафине диспергировались графеновые нанотрубки. В результате были получены образцы парафина с графеновыми нанотрубками при их концентрации 0,1...0,5 мас. %.

Исследование образцов на сканирующем калориметре показало, что наличие нанотрубок существенно не влияло на форму ДСК-кривых парафина П2. При нагреве на ДСК-кривых фиксировалось два пика, меньший из пиков соответствовал температуре 36,5 °С, а больший – 57 °С.

Эксперименты с нагревом образцов в термостате по времени задержки в изменении температуры образцов свидетельствовали о повышении коэффициента теплопроводности парафина в твердом состоянии при добавлении в него графеновых нанотрубок и снижении – в жидком. Данные эффекты усиливались с ростом массового содержания нанотрубок.

Методом стационарного теплового потока был определен коэффициент теплопроводности парафина П2 без графеновых нанотрубок и при добавлении в него нанотрубок. Добавление графеновых нанотрубок в количестве 0,5 мас. % привело к повышению теплопроводности парафина на 22 %.

Выполненное микрофотографирование тонких срезов образцов показало, что полного диспергирования нанотрубок в парафине добиться не удалось, наблюдались образования длиной 50 мкм и диаметром 1 мкм при неравномерности распределения этих структур в парафине при наличии свободных от них участков с линейными размерами до 0,2 мм.

Были изготовлены образцы парафина П2 с графитовыми нанотрубками с использованием предварительно приготовленных концентраторов нанотрубок. По результатам измерений получено, что введение графеновых нанотрубок в парафин в количестве 0,5 мас. % с применением различных концентраторов нанотрубок приводило к повышению коэффициента теплопроводности парафина в твердом состоянии на 5–17 %. Наибольшее значение 17 % получено при применении концентратора «Matrix 821 beta». Анализ полученных микрофотографий тонких срезов образцов с концентраторами нанотрубок показал, что с использованием отобранных концентраторов полной однородности распределения нанотрубок в парафине получить не удалось.

Выполненный сравнительный анализ по влиянию включений с высокой контрастностью тепловых свойств привел к выводу, что влияние существенной анизотропии формы графеновых нанотрубок на свойства материалов при их использовании в качестве включений требует дальнейших экспериментальных и расчетных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications / B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Mehling // *Applied Thermal Engineering*. – 2003. – Vol. 23. – P. 251–283. – DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
2. Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review / J. Jagemont, N. Omar, P. Van den Bossche, J. Mierlo // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 132. – P. 308–320.
3. **Dincer I., Hamut H.S., Nader J.** Thermal management of electric vehicle battery systems. – Chichester, West Sussex: Wiley, 2017. – 480 p.
4. An experimental study of enhanced heat sinks for thermal management using n-eicosane as phase change material / A. Arshad, H.M. Ali, W.-M. Yan, A.K. Hussein, M. Ahmadlouydarab // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 132. – P. 52–66.
5. Parametric studies on packed bed storage unit filled with PCM encapsulated spherical containers for low temperature solar air heating applications / S. Karthikeyan, G. Ravikumar Solomon, V. Kumaresan, R. Velraj // *Energy Conversion and Management*. – 2014. – Vol. 78. – P. 74–80.
6. **Souayfane F., Fardoun F., Biwole P.H.** Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: a review // *Energy and Buildings*. – 2016. – Vol. 129. – P. 396–431.
7. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials / M. Hunger, A.G. Entrop, I. Mandilaras, H.J.H. Brouwers, M. Founti // *Cement and Concrete Composites*. – 2009. – Vol. 31. – P. 731–743.
8. Heat transfer study of phase change materials with graphene nanoparticle for thermal energy storage / K. Kant, A. Shukla, A. Sharma, P.H. Biwole // *Solar Energy*. – 2017. – Vol. 146. – P. 453–463.

9. Thermographic analysis of polyurethane foams integrated with phase change materials designed for dynamic thermal insulation in refrigerated transport / A. Tinti, A. Tarzia, A. Passaro, R. Angiuli // *Applied Thermal Engineering*. – 2014. – Vol. 70. – P. 201–210.
10. Effect of microencapsulated phase change material in sandwich panels / C. Castellón, M. Medrano, J. Roca, L.F. Cabeza, M.E. Navarro, A.I. Fernández, A. Lázaro, B. Zalba // *Renewable Energy*. – 2010. – Vol. 35. – P. 2370–2374.
11. **Borodulin V.Yu., Nizovtsev M.I.** Heat-inertial properties of walls of lightweight thermal insulation with phase change materials // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1105. – P. 012108.
12. **Anand A., Shukla A., Sharma A.** Recapitulation on latent heat hybrid buildings // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – Vol. 44. – P. 1370–1407.
13. **Singh S.P., Bhat V.** Performance evaluation of dual phase change material gypsum board for the reduction of temperature swings in a building prototype in composite climate // *Energy and Buildings*. – 2018. – Vol. 159. – P. 191–200.
14. Experimental assessment of position of macro encapsulated phase change material in concrete walls on indoor temperatures and humidity levels / X. Shi, S.A. Memon, W. Tang, H. Cui, F. Xing // *Energy and Buildings*. – 2014. – Vol. 71. – P. 80–87.
15. **Yang Y., Kong W., Cai X.** Solvent-free preparation and performance of novel xylitol based solid-solid phase change materials for thermal energy storage // *Energy and Buildings*. – 2018. – Vol. 158. – P. 37–42.
16. A facile synthesis of solid-solid phase change material for thermal energy storage / W. Kong, X. Fu, Z. Liu, C. Zhou, J. Lei // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – Vol. 117. – P. 622–628.
17. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix / A. Mills, M. Farid, J.R. Selman, S. Al-Hallaj // *Applied Thermal Engineering*. – 2006. – Vol. 26. – P. 1652–1661.
18. 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.
19. **Wang Y., Chen Z., Ling X.** An experimental study of the latent functionally thermal fluid with micro-encapsulated phase change material particles flowing in microchannels // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 105. – P. 209–216.
20. **Hayat M.A., Chen Y.** A brief review on nano phase change material-based polymer encapsulation for thermal energy storage systems // *Energy and Sustainable Futures: Proceedings of 2nd ICESF 2020*. – Cham: Springer, 2021. – P. 19–26. – (Springer Proceedings in Energy).
21. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications / B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Mehling // *Applied Thermal Engineering*. – 2003. – Vol. 23. – P. 251–283.
22. A review on thermophysical properties of nanoparticle dispersed phase change materials / M.A. Kibria, M.R. Ansari, M.H. Mahfuz, R. Saidur, I.H.S.C. Metselaar // *Energy Conversion and Management*. – 2015. – Vol. 95. – P. 69–89.
23. Review on nanoencapsulated phase change materials: preparation, characterization and heat transfer enhancement / C. Liu, Z. Rao, J. Zhao, Y. Huo, Y. Li // *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 13. – P. 814–826.
24. **Nurten S., Fois M., Paksoy H.** Improving thermal conductivity phase change materials – a study of paraffin nanomagnetite composites // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2015. – Vol. 137. – P. 61–67.
25. The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials / Y. Cui, C. Liu, S. Hu, X. Yu // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2011. – Vol. 95. – P. 1208–1212.
26. **Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P.** Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2005. – Vol. 49. – P. 89–112.
27. **Maxwell J.C.** A treatise on electricity and magnetism. – Oxford: Oxford University Press, 1904. – 435 p.
28. **Bruggeman D.A.G.** Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen // *Annalen der Physik*. – 1935. – Bd. 416, N 7. – S. 636–664.
29. **Meredith R.E., Tobias C.W.** Conductivity in emulsions // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1961. – Vol. 103. – P. 286–290.

30. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. – М.: Физматгиз, 1962. 452 с.
31. Xu Y., Kinugawa J., Yagi K. Development of thermal conductivity prediction system for composites // *Materials Transactions, JIM*. – 2003. – Vol. 44, N 4. – P. 629–632.
32. Эффективная теплопроводность дисперсных материалов с контрастными включениями / М.И. Эпов, В.И. Терехов, М.И. Низовцев, Э.Л. Шурина, Н.Б. Иткина, Е.С. Уколов // *Теплофизика высоких температур*. – 2015. – Т. 53, № 1. – С. 48.

INCREASING THE THERMAL CONDUCTIVITY OF THE PHASE-CHANGE MATERIAL GRAPHENE NANOTUBES

Nizovtsev M.I., Letushko V.N., Sterlyagov A.N.

S.S. Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

The paper presents the results of experimental studies of the use of graphene nanotubes to increase the thermal conductivity of a phase-changing material. Graphene nanotubes were dispersed in molten paraffin by ultrasonic treatment in an amount of 0.1–0.5 wt.%. The obtained samples of paraffin with graphene nanotubes were examined on a scanning calorimeter. All samples with different content of nanotubes during heating and cooling on the DSC curves had two peaks corresponding to the phase transitions of the main hydrocarbons that are part of the paraffin. The presence of nanotubes in paraffin did not significantly affect the shape of the DSC curves. Experiments with sample heating in a thermostat in terms of the time delay in changing the temperature of the samples indicated an increase in the thermal conductivity of paraffin in the solid state when graphene nanotubes were added to it and a decrease in the liquid state. These effects increased with increasing mass content of nanotubes. The method of stationary heat flow was used to determine the coefficient of thermal conductivity of samples of a phase-changing material with nanotubes. According to the measurement results, the maximum increase in the thermal conductivity of paraffin in the solid state was 22 % at a nanotube concentration of 0.5 wt.%. The thermal conductivity coefficients of various materials with «contrasting» inclusions are compared according to the results of calculations and experiments.

Keywords: phase-change material, graphene nanotubes, paraffin, coefficient of thermal conductivity, scanning calorimeter, experimental study.

DOI: 10.17212/1727-2769-2022-4-50-65

REFERENCES

1. Zalba B., Marin J.M., Cabeza L.F., Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 2003, vol. 23, pp. 251–283. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
2. Jaguemont J., Omar N., Bossche P. Van den, Mierlo J. Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review. *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol. 132, pp. 308–320.
3. Dincer I., Hamut H.S., Nader J. *Thermal management of electric vehicle battery systems*. Chichester, West Sussex, Wiley, 2017. 480 P.
4. Arshad A., Ali H.M., Yan W.-M., Hussein A.K., Ahmadlouydarab M. An experimental study of enhanced heat sinks for thermal management using n-eicosane as phase change material. *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol. 132, pp. 52–66.
5. Karthikeyan S., G. Ravikumar Solomon, Kumaresan V., Velraj R. Parametric studies on packed bed storage unit filled with PCM encapsulated spherical containers for low temperature solar air heating applications. *Energy Conversion and Management*, 2014, vol. 78, pp. 74–80.
6. Souayfane F., Fardoun F., Biwole P.H. Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: a review. *Energy and Buildings*, 2016, vol. 129, pp. 396–431.
7. Hunger M., Entrop A.G., Mandilaras I., Brouwers H.J.H., Founti M. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials. *Cement and Concrete Composites*, 2009, vol. 31, pp. 731–743.
8. Kant K., Shukla A., Sharma A., Biwole P.H. Heat transfer study of phase change materials with graphene nanoparticle for thermal energy storage. *Solar Energy*, 2017, vol. 146, pp. 453–463.

9. Tinti A., Tarzia A., Passaro A., Angiuli R. Thermographic analysis of polyurethane foams integrated with phase change materials designed for dynamic thermal insulation in refrigerated transport. *Applied Thermal Engineering*, 2014, vol. 70, pp. 201–210.
10. Castellón C., Medrano M., Roca J., Cabeza L.F., Navarro M.E., Fernández A.I., Lázaro A., Zalba B. Effect of microencapsulated phase change material in sandwich panels. *Renewable Energy*, 2010, vol. 35, pp. 2370–2374.
11. Borodulin V.Yu., Nizovtsev M.I. Heat-inertial properties of walls of lightweight thermal insulation with phase change materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1105, p. 012108.
12. Anand A., Shukla A., Sharma A. Recapitulation on latent heat hybrid buildings. *International Journal of Energy Research*, 2020, vol. 44, pp. 1370–1407.
13. Singh S.P., Bhat V. Performance evaluation of dual phase change material gypsum board for the reduction of temperature swings in a building prototype in composite climate. *Energy and Buildings*, 2018, vol. 159, pp. 191–200.
14. Shi X., Memon S.A., Tang W., Cui H., Xing F. Experimental assessment of position of macro encapsulated phase change material in concrete walls on indoor temperatures and humidity levels. *Energy and Buildings*, 2014, vol. 71, pp. 80–87.
15. Yang Y., Kong W., Cai X. Solvent-free preparation and performance of novel xylitol based solid-solid phase change materials for thermal energy storage. *Energy and Buildings*, 2018, vol. 158, pp. 37–42.
16. Kong W., Fu X., Liu Z., Zhou C., Lei J. A facile synthesis of solid-solid phase change material for thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 2017, vol. 117, pp. 622–628.
17. Mills A., Farid M., Selman J.R., Al-Hallaj S. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix. *Applied Thermal Engineering*, 2006, vol. 26, pp. 1652–1661.
18. Nizovtsev M.I., Borodulin V.Yu., Letuhko V.N., Terekhov V.I., Poluboyarov V.A., Berdnikova L.K. Heat transfer in a phase change material under constant heat flux. *Thermophysics and Aeromechanics*, 2019, vol. 26, no. 3, pp. 313–324. Translated from *Teplofizika i aeromekhanika*, 2019, vol. 26, no. 3, pp. 337–350.
19. Wang Y., Chen Z., Ling X. An experimental study of the latent functionally thermal fluid with micro-encapsulated phase change material particles flowing in microchannels. *Applied Thermal Engineering*, 2016, vol. 105, pp. 209–216.
20. Hayat M.A., Chen Y. A brief review on nano phase change material-based polymer encapsulation for thermal energy storage systems. *Energy and Sustainable Futures: Proceedings of 2nd ICESF 2020*. Cham, Springer, 2021, pp. 19–26.
21. Zalba B., Marin J.M., Cabeza L.F., Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 2003, vol. 23, pp. 251–283.
22. Kibria M.A., Anisur M.R., Mahfuz M.H., Saidur R., Metselaar I.H.S.C. A review on thermophysical properties of nanoparticle dispersed phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 2015, vol. 95, pp. 69–89.
23. Liu C., Rao Z., Zhao J., Huo Y., Li Y. Review on nanoencapsulated phase change materials: preparation, characterization and heat transfer enhancement. *Nano Energy*, 2015, vol. 13, pp. 814–826.
24. Nurten S., Fois M., Paksoy H. Improving thermal conductivity phase change materials – a study of paraffin nanomagnetite composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, vol. 137, pp. 61–67.
25. Cui Y., Liu C., Hu S., Yu X. The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, vol. 95, pp. 1208–1212.
26. Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2005, vol. 49, pp. 89–112.
27. Maxwell J.C. *A treatise on electricity and magnetism*. Oxford, Oxford University Press, 1904. 435 p.
28. Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*, 1935, Bd. 416, no. 7, pp. 636–664.
29. Meredith R.E., Tobias C.W. Conductivity in emulsions. *Journal of The Electrochemical Society*, 1961, vol. 103, pp. 286–290.

30. Chudnovskii A.F. *Teplofizicheskie kharakteristiki dispersnykh materialov* [Thermophysical properties of dispersed materials]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1962. 452 p.
31. Xu Y., Kinugawa J., Yagi K. Development of thermal conductivity prediction system for composites. *Materials Transactions, JIM*, 2003, vol. 44, no. 4, pp. 629–632.
32. Epov M.I., Terekhov V.I., Nizovtsev M.I., Shurina E.L., Itkina N.B., Ukolov E.S. Effective thermal conductivity of dispersed materials with contrast inclusions. *High Temperature*, 2015, vol. 53, no. 1, pp. 45–50. Translated from *Teplofizika vysokikh temperature*, 2015, vol. 53, no. 1, p. 48.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Низовцев Михаил Иванович – родился в 1955 году, д-р техн. наук, заведующий лабораторией проблем энергосбережения Института теплофизики СО РАН. Область научных интересов: строительная теплофизика, тепло- и массообменные процессы и оборудование. Опубликовано 270 научных работ (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 1. E-mail: nizovtsev@itp.nsc.ru).

Nizovtsev Mikhail Ivanovich (b. 1955) – Doctor of Sciences (Eng.), Head of the Laboratory of Energy Saving Problems of the Institute Thermophysics SB RAS. His research interests are currently focused on building thermophysics and heat and mass transfer processes. He is the author of 270 scientific papers. (Address: 1, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: nizovtsev@itp.nsc.ru)



Летушко Владимир Николаевич – родился в 1967 году, ведущий инженер лаборатории проблем энергосбережения Института теплофизики СО РАН. Область научных интересов: тепло- и массообменные процессы и оборудование. Опубликовано 60 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 1. E-mail: lvn321@yandex.ru).

Letushko Vladimir Nikolaevich (b. 1967) – leading Engineer of the Laboratory of Energy Saving Problems of the Institute thermophysics SB RAS. Area of scientific interests: heat and mass transfer processes and equipment. He is the author of 60 scientific papers (Address: 1, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russia, 630090. E-mail: lvn321@yandex.ru).



Стерлягов Алексей Николаевич – родился в 1978 году, старший научный сотрудник лаборатории проблем энергосбережения Института теплофизики СО РАН. Область научных интересов: строительная теплофизика, тепло- и массообменные процессы в пористых материалах. Опубликовано 115 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 1. E-mail: sterlyagov@itp.nsc.ru).

Sterlyagov Aleksey Nikolaevich (b. 1978) – senior Researcher, Laboratory of Energy Saving Problems Institute of Thermal Physics SB RAS. Area of scientific interests: building thermal physics, heat and mass transfer processes in porous materials. He is the author of 150 scientific papers (Address: 1, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: sterlyagov@itp.nsc.ru).

Статья поступила 19.09.2022 г.
Received September 19, 2022

To Reference:

Nizovtsev M.I., Letushko V.N., Sterlyagov A.N. Povyshenie teploprovodnosti fazoizmenyaemogo materiala grafenovymi nanotrubkami [Increasing the thermal conductivity of the phase-change material graphene nanotubes]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii = Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2022, no. 4 (57), pp. 50–65. DOI: 10.17212/1727-2769-2022-4-50-65.