

**КОМПЛЕКСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ НАКОПИЧЕННЯ
ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ ПРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕННЯХ ОРГАНІЧНИХ
АКУМУЛЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ З НАНО- ТА МІКРОЧАСТИНКАМИ
МЕТАЛІВ**

Є. О. Антипов, кандидат технічних наук, доцент

Національний університет біоресурсів і природокористування України

E-mail: ievgeniy_antypov@ukr.net

Анотація. Розглядається можливість підвищення робочих характеристик акумуляторів теплоти на основі фазоперехідних акумулюючих матеріалів шляхом введення в структуру останніх металевих теплопровідних наповнювачів. Досліджено параметри структурно-фазових перетворень чистих парафінів та їх сумішей з мікро- та наночастинками металів оптичним методом, який є безконтактним та неруйнівним методом відображення процесів кристалізації для аналізу термодинамічних властивостей, а також взаємодії в молекулярних ланцюгах досліджуваних зразків. Як вихідний матеріал було використано парафін марки ТЗ. Для того, щоб методично правильно проаналізувати вплив цих порошків на динаміку фазових переходів у суміші парафіну з конкретним порошком, спочатку було проведено дослідження структурних та коливних властивостей вихідних порошків. Отримано температурні залежності спектрів КРС та структурних параметрів для чистих парафінів та їх сумішей з металевими теплопровідними наповнювачами. Встановлено, що додавання останніх не впливає на частотне положення основних смуг, що характеризують коливання у парафіні, та покращує теплопровідні властивості парафіну з наповнювачами. Досліджено підвищення теплопровідності, більш рівномірний розподіл теплового поля та зниження температури основних фазових переходів у підсилених теплоакumuлюючих речовинах. Встановлено та пояснено різницю у динаміці структурно-фазових перетворень чистих (вихідних) парафінів і підсилених теплопровідними наповнювачами.

Ключові слова: акумулятор теплоти, акумулюючий матеріал, фазовий перехід, мікро- та наночастинки металів, КРС (раманівська спектроскопія)

Актуальність. В умовах дефіциту та постійного підвищення цін на традиційні енергоносії все більша увага приділяється пошукам альтернативних способів енергопостачання, зокрема, на основі поновлюваних джерел енергії (ПДЕ). Однак, використання ПДЕ ускладнюється стохастичним характером їх надходження. Тому

стабільність роботи таких систем може бути як за рахунок використання сучасного енергозберігаючого обладнання, так і створення і практичного застосування акумуляторів енергії різних типів. Відомо, що з усіх типів існуючих конструкцій теплоакумуляторів найбільш перспективними є акумулятори теплоти з фазовими або хімічними перетвореннями акумуляуючого матеріалу, які дозволяють забезпечити високу щільність накопиченої енергії і стабільну температуру на виході з теплового акумулятора. Однак, аналіз робіт [1-5] показав, що такі апарати мають певні недоліки та вказує на необхідність проведення нових досліджень спрямованих на пошук шляхів підвищення робочих характеристик таких теплоакумуляторів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Рядом авторів [6-10] проведено аналіз різних методів акумуляції тепла, який показав, що одним з перспективних напрямів є використання теплових акумуляторів періодичної дії, що базуються на фазових або хімічних перетвореннях акумуляуючого матеріалу. В акумуляторах цього типу спостерігається висока щільність накопиченої енергії на одиницю маси і стабільна температура теплоносія на виході з акумулятора тепла. Детальна інформація про процеси тепло- і масопереносу, які протікають під час фазових перетворень акумуляуючого матеріалу наведена в роботах [6-19]. Аналіз проведених досліджень показує, що для підвищення ефективності теплових акумуляторів необхідно інтенсифікувати процеси тепло- і масопереносу при «зарядці» і «розрядці» цих акумуляторів, а також зменшити теплові втрати при зберіганні теплової енергії [6, 9, 12, 15, 16, 18]. Для вирішення цих задач необхідно провести теоретичні та експериментальні дослідження процесів тепло- та масообміну з метою оптимального розташування джерел тепла в теплоакумуляуючому матеріалі. Такі питання недостатньо вивчені і потребують подальших досліджень. Зокрема, потребують подальшого вивчення процеси тепло- і масопереносу при фазових перетвореннях теплоакумуляуючого матеріалу при горизонтальному розташуванню кількох, а не одиночного циліндричного джерела тепла [13, 14].

Беручи до уваги розвиток сфери нанотехнологій, які передбачають також синтез та дисперсію високо теплопровідних частинок мікронного та нанометрового

розміру з послідуочим їх введенням у акумулюючий матеріал, згадані проблеми [1-5] можуть бути вирішені у теплоаккумуляторах на основі фазоперехідних матеріалів. Проте ряд питань стосовно залежностей теплопровідності та теплового коефіцієнта дифузії від концентрації, виду та розмірів введених наночастинок залишаються нині дослідженими не в повній мірі. З огляду на зазначене, для вирішення задачі зі встановлення впливу температури та домішок на структурні перетворення теплоаккумуляуючих речовин експериментальним шляхом, буде застосовано метод спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС, або в закордонній літературі – раманівська спектроскопія), який є безконтактним та неруйнівним методом відображення процесів кристалізації для аналізу термодинамічних властивостей, а також взаємодії в молекулярних ланцюгах досліджуваних зразків [20].

Мета дослідження - дослідити структуру й термодинамічну поведінку парафінів та їх сумішей з різними за хімічним складом твердотільними мікро- та наночастинами; оцінити їх вплив на ефективність зазначених процесів.

Матеріали і методи дослідження. Дослідження впливу мікро- та наночастинок металів на інтенсивність процесів структурно-фазових перетворень чистих та підсилених парафінів проводилось на розробленій експериментальній установці (рис. 1), яка складається з двох однакових дослідних модулів, один з яких заповнений чистим фазоперехідним матеріалом (парафін марки Т3) з температурою фазового переходу $T_f = 54-56\text{ }^{\circ}\text{C}$, а другий – тим же матеріалом але підсиленням теплопровідними включеннями. В якості останніх використано мікро- та наночастинок металу (мідь). Крім того, установка оснащена циліндричним джерелом теплової енергії (ТЕН), потужністю 1,5 кВт, лабораторним автотрансформатором, комплектом контрольно-вимірювального обладнання температур на поверхні ТЕНа, а також в об'ємі акумулюючого матеріалу.

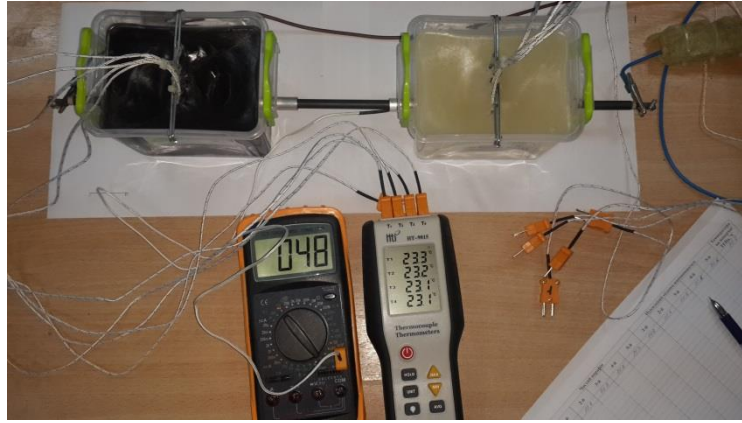


Рис. 1. Зовнішній вигляд експериментальної установки

Дослідні модулі (див. рис. 2) - горизонтально орієнтовані ємності, корпуси яких виготовлені у формі паралелепіпеда, який має наступні розміри: висота $H = 120$ мм, довжина $L = 162$ мм, ширина $B = 112$ мм.



а

б

Рис. 2. Зовнішній вигляд експериментальних модулів:

а – з чистим теплоакумлюючим матеріалом; *б* – з підсиленням теплопровідними включеннями ТАМом

Маса акумулюючого матеріалу (парафіну) в робочій камері становить $M_{hm} = 749,9$ г (рис. 3). Теплофізичні властивості акумулюючого матеріалу визначалися в результаті лабораторних досліджень. Оптичне вимірювання товщини та часу появи шару рідкого або кристалізованого акумулюючого матеріалу на теплообмінній поверхні проводилося за допомогою цифрового фотоапарату OLYMPUSVR-310/D-720DIGITAL, який керувався з комп'ютера.



Рис. 3. Процес зважування ТАМу

Для вимірювання температур на поверхні циліндричного джерела теплоти (ТЕНа) та в об'ємі акумулюючого матеріалу використовувались термопари К-типу. Контроль температурних полів безпосередньо в об'ємі ТАМ проводився за допомогою 5-ти виносних термопар, які створювали так звану «температурну сітку» (див. рис. 4). Ця «сітка» була виконана у вигляді рамки із закріпленими на ній термопарами та розміщена по середині модулів (на відстані 80 мм від їх торців). Це дозволило відстежити динаміку температурних полів в дослідних модулях.



a



б

Рис. 4. Розміщення термопар на «температурній сітці»:

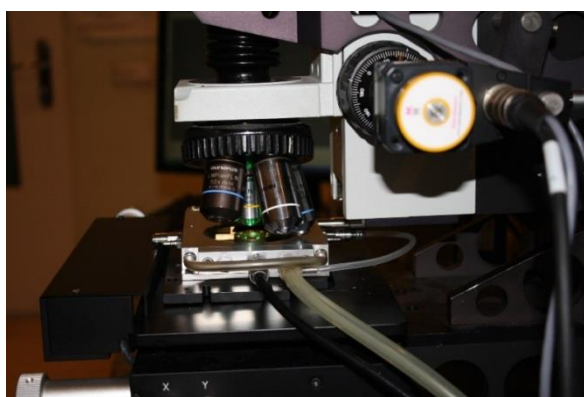
a – «температурна сітка»; *б* – розташування «температурної сітки» у дослідному модулі

Координати розміщення термопар в об'ємі теплоакumuлюючого матеріалу представлені в таблиці 1.

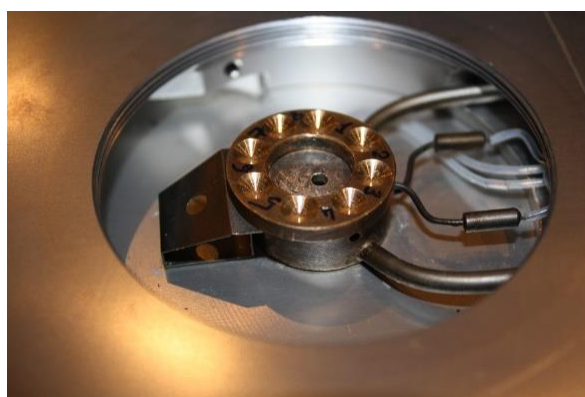
1. Координати розміщення термопар у теплоакумуючому матеріалі

Номер термопар	Відстань, $\times 10^{-2}$ м, по:	
	горизонталі	вертикалі
1-й	0,0	25,0
2-й	15,0	15,0
3-й	25,0	0,0
4-й	-18,0*	-13,0*
5-й	0,0	-25,0*

(* знак «-» вказує на те, що термопары розміщені під джерелом теплоти)



a



б

Рис. 5. Зовнішній вигляд спектрометра (*a*) в процесі збудження і реєстрації раманівських спектрів та камери (*б*), встановленої на теплопровідний контактний столик термоелектричної комірки

Для встановлення впливу температури та домішок на структурні перетворення теплоакумуючих речовин експериментальним шляхом застосовано метод спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС, або в закордонній літературі – раманівська спектроскопія), який є безконтактним та неруйнівним методом відображення процесів кристалізації для аналізу термодинамічних властивостей, а також взаємодії в молекулярних ланцюгах досліджуваних зразків. У якості вихідного матеріалу було використано чистий парафін марки ТЗ. Для реєстрації раманівських спектрів було використано потрібний спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000, укомплектований конфокальним оптичним мікроскопом. Для збудження

оптичних спектрів використано випромінювання Ar-Kr лазеру ($\lambda_{36} = 514.5$ нм). Лазерний пучок фокусувався у п'ятно діаметром 0.7 мкм. Точність визначення частотного положення коливних смуг дорівнювала 0.15 см^{-1} . Зовнішній вигляд спектрометра показано на рисунку 5.

Результати дослідження та їх обговорення. Для підвищення теплопровідності у досліджуваному парафіні було вибрано 3 види металевих порошків, які випускаються вітчизняною промисловістю (рис. 6).



а)



б)

Рис. 6. Теплопровідні порошки, які використовувались при підсиленні теплопровідності у досліджуваному фазоперехідному матеріалі

Для того, щоб методично правильно проаналізувати вплив цих порошків на динаміку фазових переходів у суміші парафіну з конкретним порошком, спочатку було проведено дослідження структурних та коливних властивостей вихідних порошків. На рис. 7 подано спектри КРС трьох видів порошків, які відрізняються фракцією – 0.5, 0.2 та 0.1 мм.

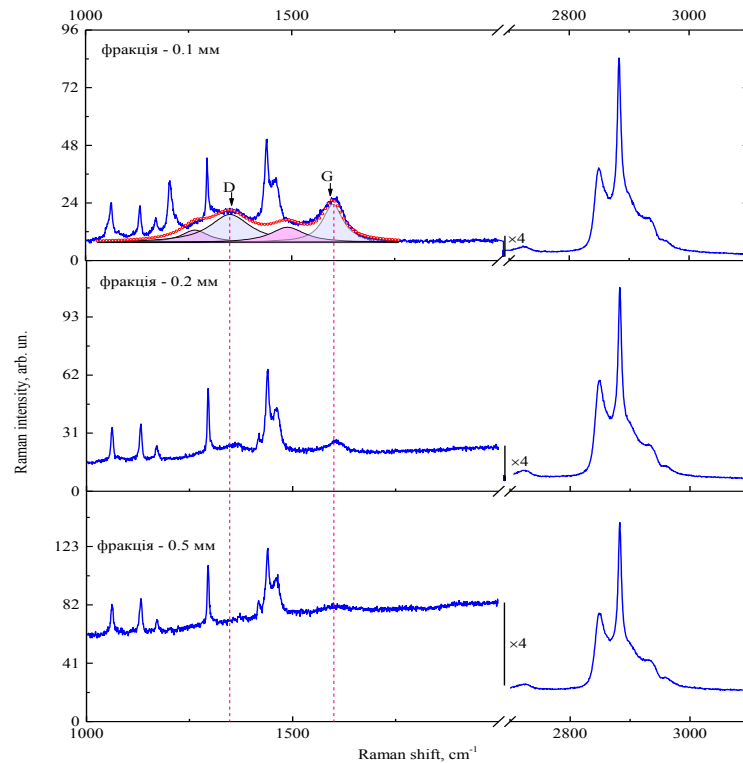


Рис. 7. Спектри КРС сумішей парафіну ТЗ з наповнювачами (металевими порошками різної фракції)

Як видно з рис. 7, у спектрах КРС сумішей парафіну з порошками спостерігаються коливні смуги, пов'язані з коливаннями атомів вуглецю у графітій матриці. Зокрема, можна чітко виокремити смуги близько 1200 та 1515 cm^{-1} . Як видно, вуглецеві наповнювачі по різному розподіляються у об'ємі парафіну. Слід зазначити, що найбільша кількість порошку входить у об'єм основної речовини, та найбільш рівномірно розподіляється тоді, коли даний порошок має найменшу фракцію. При ретельному порівнянні частотних положень відповідних коливних смуг у спектрах КРС вихідного парафіну ТЗ та його сумішах з наповнювачами, було встановлено що додавання теплопровідних наповнювачів не впливає на частотне положення основних смуг, що характеризують коливання у парафіні. Останнє свідчить про те, що порошки хімічно не реагують з матеріалом основної матриці. Хоча у коливних спектрах КРС смуги, пов'язані з наявністю

вуглецю спостерігались. Це пояснюється тим, що частинки вуглецю мали достатній розмір та кількість речовини, щоб дати достатній сигнал.

У спектрах КРС сумішей з порошками, які мали фракції 0.2 мм і більше, сигнал, який вказує на наявність порошку зменшувався зі збільшенням температури. Тобто, частинки осідали на дно камери після розплавлення парафіну. Тому в даній роботі відображено результати експериментів з порошками, які не мали ефекту осідання. Такі ефекти, на нашу думку, є шкідливими, адже після декількох робочих циклів теплового акумулятора буде відбуватись накоплення частинок наповнювача у місцях де температура робочої речовини була меншою, або взагалі на дні резервуару акумулятора.

Рис. 8 відображає порівняння температурних залежностей параметрів $S_{lateral}$ (параметр, який характеризує ступінь латерального внутрішньоланцюгового порядку та локалізованого конформаційного порядку) для чистого парафіну та підсиленого теплопровідними наповнювачами.

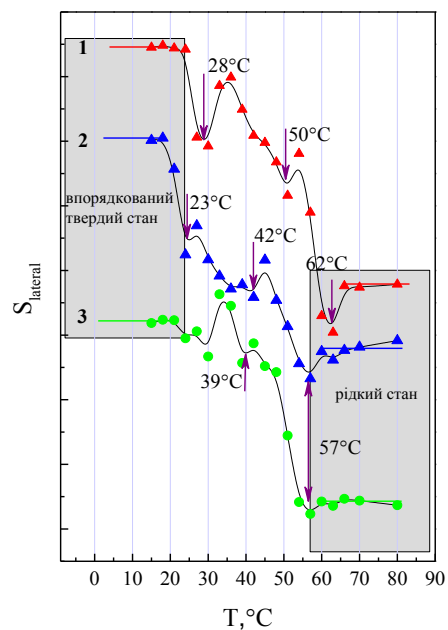


Рис. 8. Співставлення температур структурно-фазових переходів парафіну ТЗ (1), суміші парафіну ТЗ з теплопровідним наповнювачем з фракцією 0.1 мм (2) та мідним наповнювачем (3) з фракцією 0.1-0.07 мкм

З цього рисунка можна спостерігати зміщення температур основних структурно-фазових переходів для суміші парафіну ТЗ з вуглецевим наповнювачем фракції 0.1 мм. Як видно, у випадку використання мідного наповнювача також спостерігається зміщення положень перегину отриманої залежності структурного при збільшенні температури теплоакумуюючого матеріалу параметру $S_{lateral}$, навіть у більшій мірі, ніж при використанні вуглецевих наповнювачів. Основний фазовий перехід (розплав до рідкого стану) відбувається у температурному проміжку 48...54 °С. При вищих температурах співвідношення інтенсивностей характеристичних коливних смуг з частотними положеннями при 2850 і 2890 cm^{-1} залишається фактично незмінним. Такі зміни свідчать про збільшення теплопровідності акумулюючого матеріалу.

З метою підтвердження останнього були проведені експериментальні дослідження в лабораторних умовах для чистого парафіну та підсиленого мідним наповнювачем з фракцією 0.1-0.07 мкм (співвідношення 20:1). У результаті виконаних досліджень (рис. 9 а, б) процесів переносу при фазових перетвореннях чистого та підсиленого теплопровідними включеннями парафіну, встановлено певне підвищення теплопровідності останнього.

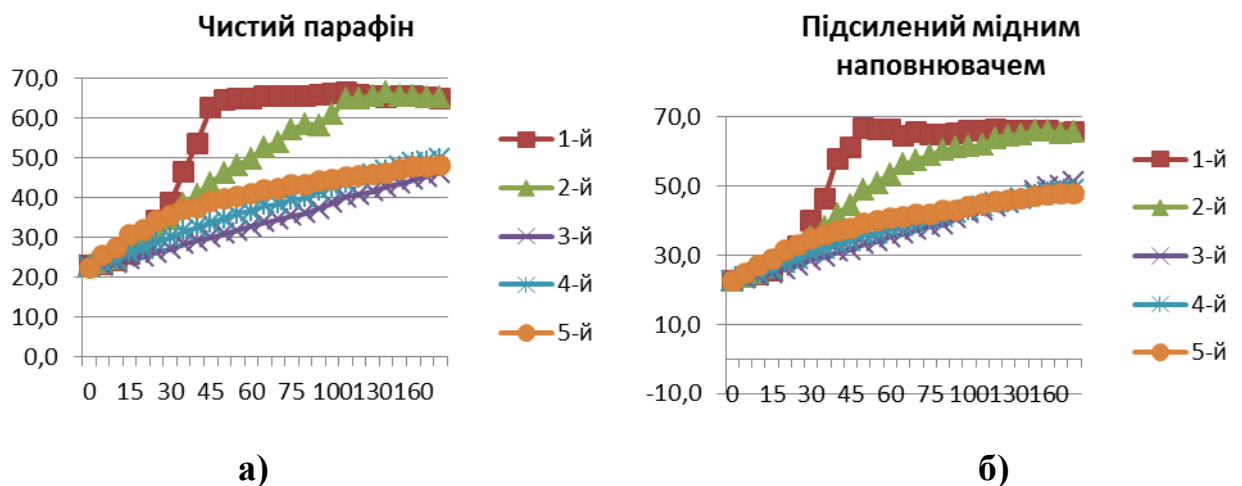


Рис. 9. Співставлення температур структурно-фазових перетворень чистого парафіну (а) та підсиленого (б) мікро- та наночастинками металів

У кінцевому результаті (при однакових експлуатаційних умовах), таке підвищення призвело до пришвидшення процесу плавлення теплоакumuлюючого матеріалу, який розміщений над джерелом теплоти на 10-12 % та на 20-22 % ТАМу, який розташований на рівні осової лінії джерела теплоти по обидві сторони від нього. Разом з тим, спостерігається зростання температурного режиму по всьому об'єму матеріалу твердої фракції підсиленого мідним наповнювачем парафіну, яке у середньому склало 4-6 %.

Вказані зміни можна пояснити двояко. По-перше при внесенні теплопровідного наповнювача у парафін, у його структурі формується теплопровідна протяжна мережа. Тобто у робочому об'ємі, коли теплове поле (фронт розплаву) підходить до теплопровідної частинки, частинка нагрівається і плавить парафін у своєму оточенні. Таким чином фронт проходить до наступної частинки і т. д. По-друге, покращення теплопровідних властивостей парафіну з наповнювачами пояснюється теплостимульовальними процесами утворення хімічних зв'язків між молекулами наповнювача і парафіновою матрицею тобто, має місце зменшення термоопору на інтерфейсі частинки наповнювача і основної парафінової матриці.

Для підтвердження висунутого припущення було проведено чисельне моделювання процесів акумулювання теплоти в об'ємі теплоакumuлюючого матеріалу, що знаходиться в корпусі, геометричні розміри якого відповідають розмірам корпусу експериментальної установки. Покладалось, що стінки корпусу теплоізовані, а потужність і розміри циліндричного теплового джерела співпадають з потужністю ТЕНа в експериментальній установці. Чисельне моделювання виконувалось для чистого парафіну ТЗ і парафіну з мідним наповнювачем, що має фракції розміром 0,07-0,1 мм. Математична модель процесів тепло- та масообміну в фазових перетвореннях накопичувального матеріалу включає рівняння Нав'є-Стокса і рівняння конвективного теплопереносу з використання пакета прикладних програм COMSOL Multiphysics 3.5a У результаті чисельного моделювання отримані температурні розподіли в об'ємі акумулюючого матеріалу для чистого парафіну і парафіну з мідним наповнювачем, які представлені

на рисунку 10. Як показує аналіз отриманих розподілів, усереднені температурні показники в композитному теплоакумлюючому матеріалі на 6-8 % перевищують аналогічні показники в чистому парафіні, що корелюється з даними, отриманими в експериментальних дослідженнях.

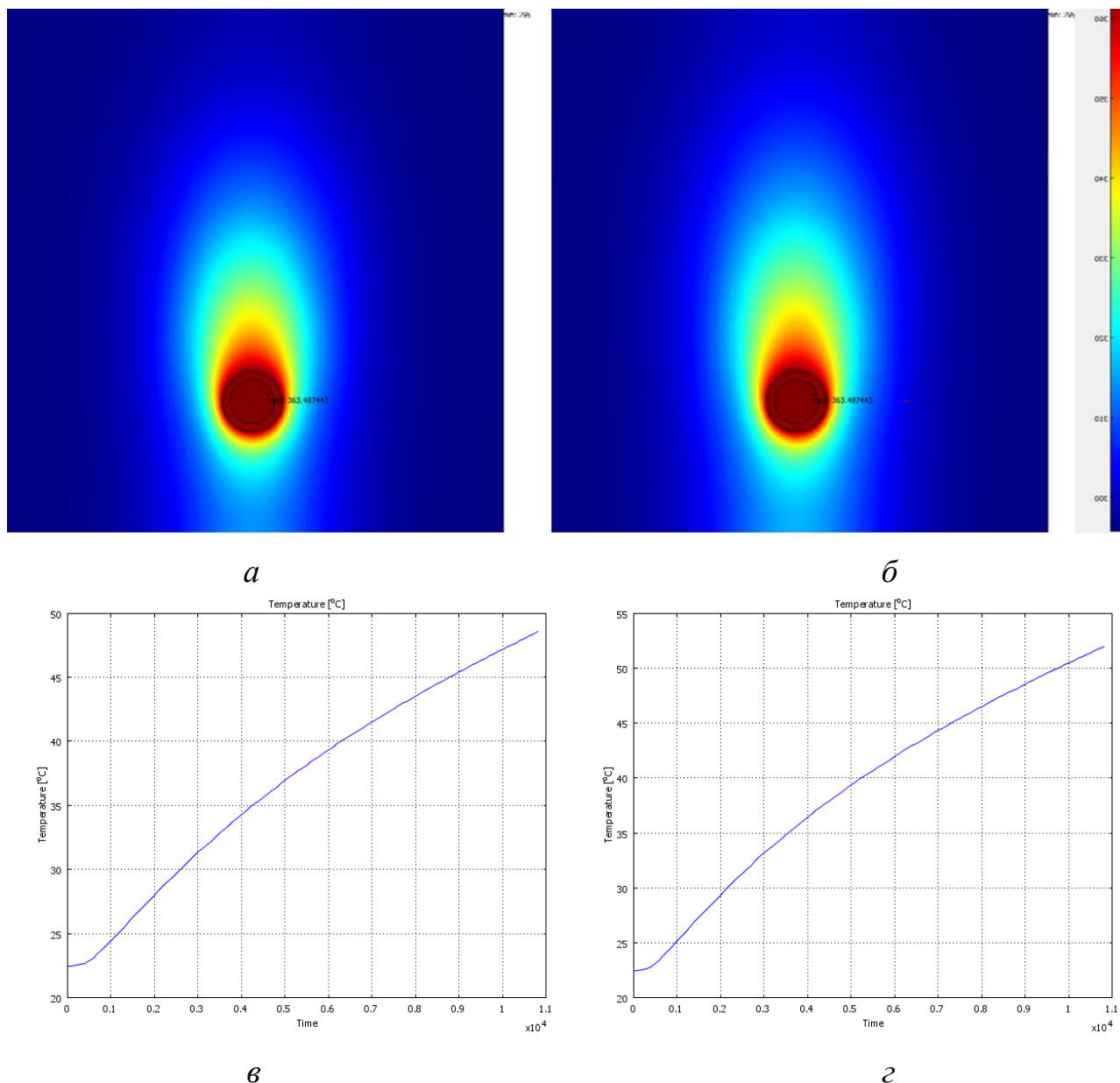


Рис. 10. Температурні розподіли в об'ємі теплоакумлюючого матеріалу:

а – чистий парафін; *б* – парафін з мідними наночастинками; *в, г* – в місці розташування 3-ї термопари у чистому (*в*) та підсиленому мідним наповнювачем (*г*) парафіні через 2000 с від початку експерименту

Таким чином, чисельні і експериментальні дослідження показують, що використання теплоакумуючих матеріалів при фазових перетвореннях за наявності в них металічних нанодобавок покращує теплопровідні властивості таких матеріалів, збільшує швидкість їх плавлення та підвищує ефективність роботи акумуляторів теплоти на основі органічних фазоперехідних сполук.

Висновки і перспективи. У результаті проведених комплексних досліджень встановлено, що додавання теплопровідних наповнювачів не впливає на частотне положення основних смуг, що характеризують коливання у парафіні, та покращує теплопровідні властивості парафіну з металевими наповнювачами. Зокрема встановлено:

1. Отримано температурні залежності спектрів КРС та структурних параметрів для чистих парафінів та їх сумішей з металевими теплопровідними наповнювачами. Аналіз вказаних залежностей дав змогу визначити температури основних фазових переходів, як у чистих технічних парафінах, так і підсилених теплопровідними частинками різних фракцій.

2. Встановлено та пояснено різницю у динаміці структурно-фазових перетворень чистих (вихідних) парафінів і підсилених теплопровідними наповнювачами.

3. Досліджено підвищення теплопровідності, більш рівномірний розподіл теплового поля та зниження температури основних фазових переходів у підсилених теплоакумуючих речовинах, що пов'язано із формуванням у його структурі теплопровідної протяжної мережі, яка утворюється при внесенні теплопровідного наповнювача у парафін.

4. Встановлено пришвидшення процесу плавлення теплоакумуючого матеріалу, який розміщений над джерелом теплоти на 10-12 % та на 20-22 % ТАМу, який розташований на рівні осьової лінії джерела теплоти по обидві сторони від нього.

5. Спостерігається зростання температурного режиму по всьому об'єму матеріалу твердої фракції підсиленого мідним наповнювачем парафіну, яке у

середньому склало 4-6 %.

6. Експериментальним та чисельним дослідженням підтверджено доцільність використання теплопровідних включень з металевих мікро- та наночастинок для інтенсифікації процесів фазових перетворень у чистих парафінах з метою підвищення ефективності робочих характеристик теплових акумуляторів на основі органічних фазоперехідних сполук.

Список літератури

1. Pereira da Cunha J., Eames P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review. Appl. Energy 2016, 177, 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.097>.
2. Velraja R., Seeniraja R., Hafnerb B., Faberb C., Schwarzerb K., Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. Sol. Energy 1999, 65(3), 171–180. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00128-5](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00128-5).
3. Liu L., Su D., Tang Y., Fang G. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. Renew. Sust. Energ. Rev 2016, 62, 305–317. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.057>.
4. Fan L., Khodadadi J., Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. Renew. Sust. Energ. Rev 2011, 15(1), 24–46. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.007>.
5. Agyenim F., Hewitt N., Eames P., Smyth M. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). Renew. Sust. Energ. Rev 2010, 14(2), 615–628. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.015>.
6. Антипов, Е. А. Экспериментальное исследование процессов фазового перехода в теплоаккумулирующих материалах органического происхождения [Текст] / Е. А. Антипов // Вестник ВИЭСХ. – 2015. – № 3 (20). – С. 44–49.
7. Huo Y., Rao Z., Lattice Boltzmann simulation for solid–liquid phase change phenomenon of phase change material under constant heat flux. Int. J. Heat Mass Tran 2015, 86, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.03.006>.
8. Sharma A., Tyagi V., Chen R., Buddhi D. Review on thermal energy storage with phase-change materials and applications. Renew. Sust. Energ. Rev 2009, 13 (2), 318–345. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>.
9. Антипов Є.О. Чисельне дослідження процесів теплопереносу в низькотемпературних акумуляторах теплоти при фазових перетвореннях акумулюючого матеріалу [Текст] / Є.О. Антипов // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія «Техніка та енергетика АПК». – 2015. – Вип. 224. – С. 208–213.

10. Zhang Q., Huo Y., Rao Z. Numerical study on solid–liquid phase change in paraffin as phase change material for battery thermal management. *Science Bulletin* 2016, 61(5), 391–400. <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1016-z>.
11. Trp A. An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solidification in a shell-and-tube latent thermal energy storage unit. *Sol. Energy* 2005, 79, 648–660. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.03.006>.
12. Антипов, Є. О. Експериментальне дослідження ефективності нової конструкції акумулятора теплоти фазового переходу [Текст] / Є. О. Антипов // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія «Техніка та енергетика АПК». – 2015. – Вип. 209. – Ч. 2. – С. 253–257.
13. Kalaiselvam S., Veerappan M., Arul A., Iniyan S. Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation. *Int. J. Therm. Sci* 2008 , 47 (7)), 858–874. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2007.07.003>.
14. Regin A., Solanki S., Saini J. Latent heat thermal energy storage using cylindrical capsule: numerical and experimental investigations. *Renew. Energ* 2006, 31, 2025–2041. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.011>.
15. Антипов, Е. А. Экспериментальное исследование эффективности разрядных характеристик аккумулятора теплоты фазового перехода с гладкой теплообменной поверхностью [Текст] / Е. А. Антипов // Вестник ВИЭСХ. – 2016. – № 1 (16). – С. 196–200.
16. Gorobets V., Antypov I., Trokhaniak V., Bohdan Y. Experimental and numerical studies of heat and mass transfer in low-temperature heat accumulator with phase transformations of accumulating material. *MATEC Web of Conferences* 2018, 240, 01009. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201824001009>.
17. Jegadheeswaran S., Pohekar D. Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev* 2009, 13 (9), 2225–2244. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.024>.
18. Антипов, Е. А. Исследование процессов тепло- и массопереноса в низкотемпературных аккумуляторах теплоты при фазовых превращениях аккумулирующего материала [Текст] / Е. А. Антипов // Праці ТДАУ. – 2015. – Вип. 15. – Т. 2. – С. 131–135.
19. Kuboth S., König-Haagen A., Brüggemann D. Numerical Analysis of Shell-and-Tube Type Latent Thermal Energy Storage Performance with Different Arrangements of Circular Fins. *Energies* 2017, 10, 274. <https://doi.org/10.3390/en10030274>.
20. Nasieka Iu., Strelchuk V., Naseka V., Stubrov Yu., Dudnik S., Gritsina V., Opalev O., Koshevoy K., Strel'nitskij V., Tkach V., Boyko M., Antypov I. An analysis of the specificity of defects embedded into (100) and (111) faceted CVD diamond microcrystals grown on Si and Mo substrates by using E/H field discharge, *J. Cryst. Growth* 2018, 491, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.03.045>.

References

1. Pereira da Cunha J., Eames P. (2016). Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review. *Appl. Energy* 177, 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.097>.
2. Velraja R., Seeniraja R., Hafnerb B., Faberb C., Schwarzerb K. (1999). Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Sol. Energy*, 65(3), 171–180. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00128-5](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00128-5).
3. Liu L., Su D., Tang Y., Fang G. (2016). Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev* 62, 305–317. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.057>.
4. Fan L., Khodadadi J. (2011). Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev* 15(1), 24–46. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.007>.
5. Agyenim F., Hewitt N., Eames P., Smyth M. (2010). A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renew. Sust. Energ. Rev* 14(2), 615–628. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.015>.
6. Antypov, I. O. (2015). Experimental studies of phase transition in the heat storage materials of organic origin. *Bulletin of ARIEA* 3 (20), 44–49.
7. Huo Y., Rao Z. (2015). Lattice Boltzmann simulation for solid–liquid phase change phenomenon of phase change material under constant heat flux. *Int. J. Heat Mass Tran* 86, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.03.006>.
8. Sharma A., Tyagi V., Chen R., Buddhi D. (2009). Review on thermal energy storage with phase-change materials and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev*, 13 (2), 318–345. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>.
9. Antypov I. (2015). Numerical study of heat transfer processes in low-temperature heat accumulators during phase transformations of accumulative material. *Scientific herald of the National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine*, 224, 208–213.
10. Zhang Q., Huo Y., Rao Z. (2016). Numerical study on solid–liquid phase change in paraffin as phase change material for battery thermal management. *Science Bulletin*, 61(5), 391–400. <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1016-z>.
11. Trp A. (2005). An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solidification in a shell-and-tube latent thermal energy storage unit. *Sol. Energy*, 79, 648–660. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.03.006>.
12. Antypov, I. O. (2015). Experimental study of the effectiveness of the new design of heat power phase transition. *Scientific Journal NUBiP Ukraine*, 209 (2), 253–257.
13. Kalaiselvam S., Veerappan M., Arul A., Iniyan S. (2008). Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation. *Int. J. Therm. Sci*, 47 (7), 858–874. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2007.07.003>.

14. Regin A., Solanki S., Saini J. (2006). Latent heat thermal energy storage using cylindrical capsule: numerical and experimental investigations. *Renew. Energ*, 31, 2025–2041. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.011>.
15. Antypov, I. O. (2016). Experimental study of the efficiency of the battery discharge characteristics of heat of phase transition with a smooth heat exchange surface. *Bulletin of ARIEA*, 1 (16), 196–200.
16. Gorobets V., Antypov I., Trokhaniak V., Bohdan Y. (2018). Experimental and numerical studies of heat and mass transfer in low-temperature heat accumulator with phase transformations of accumulating material. *MATEC Web of Conferences*, 240, 01009. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201824001009>.
17. Jegadheeswaran S., Pohekar D. (2009). Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev*, 13 (9), 2225–2244. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.024>.
18. Antypov, I. O. (2015). Investigation of heat and mass transfer in low-temperature heat accumulators at phase changes of the storage material. *Proceedings of TASU*, 15 (2), 131–135.
19. Kuboth S., König-Haagen A., Brüggemann D. (2017). Numerical Analysis of Shell-and-Tube Type Latent Thermal Energy Storage Performance with Different Arrangements of Circular Fins. *Energies*, 10, 274. <https://doi.org/10.3390/en10030274>.
20. Nasieka Iu., Strelchuk V., Naseka V., Stubrov Yu., Dudnik S., Gritsina V., Opalev O., Koshevoy K., Strel'nitskij V., Tkach V., Boyko M., Antypov I. (2018). An analysis of the specificity of defects embedded into (100) and (111) faceted CVD diamond microcrystals grown on Si and Mo substrates by using E/H field discharge, *J. Cryst. Growth*, 491, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.03.045>.

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ
ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ОРГАНИЧЕСКИХ АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С НАНО- И
МИКРОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ**

Е. А. Антипов

Аннотация. *Рассматривается возможность повышения рабочих характеристик аккумуляторов теплоты на основе фазопереходных аккумулирующих материалов. Исследованы параметры структурно-фазовых превращений парафинов и их смесей с микро- и наночастицами металлов оптическим методом, который является бесконтактным и неразрушающим методом отображения процессов кристаллизации для анализа термодинамических свойств, а также взаимодействия в молекулярных цепях исследуемых образцов. В качестве исходного материала, было использовано парафин марки ТЗ. Для того, чтобы методически правильно проанализировать влияние данных порошков на динамику фазовых переходов в смеси парафина с конкретным порошком, сначала было проведено исследование структурных и колеблющихся свойств исходных порошков. Получены температурные зависимости спектров КРС и структурных параметров для чистых парафинов и их смесей с металлическими*

теплопроводными наполнителями. Установлено, что добавление последних не влияет на частотное положение основных полос, характеризующих колебания в парафине, и улучшает теплопроводные свойства парафина с наполнителями. Исследовано повышение теплопроводности, более равномерное распределение теплового поля и снижения температуры основных фазовых переходов в усиленных теплоаккумулирующих веществах. Установлено и объяснено разницу в динамике структурно-фазовых превращений чистых (выходных) парафинов и усиленных теплопроводными наполнителями.

Ключевые слова: аккумулятор теплоты, аккумулирующий материал, фазовый переход, наночастицы металлов, КРС (рамановская спектроскопия).

INTEGRATED RESEARCH OF THE PROCESSES OF STORAGE OF THERMAL ENERGY DURING PHASE TRANSFORMATIONS OF ORGANIC ACCUMULATING MATERIALS FROM NANO- AND MICROPARTICLES OF METALS

I. Antypov

Abstract. *The possibility of improving battery performance heat from accumulating phase change material. Parameters studied structural phase transitions paraffins and mixtures of micro- and nanoparticles of metals optical method that is non-contact and non-destructive method of mapping crystallization processes for the analysis of thermodynamic properties and interactions in molecular chains of the samples. As source material used paraffin brand T3. To correct systematically analyze the impact of these powders on the dynamics of phase transitions in a mixture of paraffin with a specific powder, was originally studied structural and vibrational properties of the initial powders. The temperature dependence of Raman spectra and structural parameters for pure waxes and their mixtures with metallic heat conductive fillers. It was established that the addition of the latter does not affect the frequency bands of the main provisions of characterizing variations in paraffin and paraffin improves heat conducting properties of the excipients. Investigated enhance thermal conductivity, more even distribution of thermal field and lowering the temperature of the main phase transitions in reinforced heat accumulating substances. Established and explained the difference in the dynamics of structural phase transitions net (source) paraffins and reinforced heat conductive fillers.*

Key words: *accumulator of heat, accumulating material, phase transition, metal nanoparticles, Raman spectroscopy*