

05.3;15.2

Энергоемкость РСМ-материалов на основе n-алканов© В.М. Егоров¹, А.К. Борисов^{1,2}, В.А. Марихин¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступило в Редакцию 22 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 29 августа 2019 г.

Принято к публикации 29 августа 2019 г.

Экспериментальные данные, полученные калориметрическим методом, позволили провести анализ энергоемкости РСМ-материалов на основе n-алканов. Показано, что в температурной области от -50 до 70°C для создания комфортных условий жизнедеятельности людей можно использовать набор n-алканов с количеством атомов углерода в цепи от 9 до 36.

Ключевые слова: фазовый переход, калориметрия, парафин, теплоемкость.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.23.48718.17744

Одним из наиболее актуальных и перспективных направлений развития „зеленой энергетики“ является разработка РСМ-материалов (phase change materials), способных поглощать, хранить и преобразовывать потоки тепловой энергии за счет собственных тепловых эффектов, в том числе при фазовых переходах. Применение таких материалов возможно практически во всех сферах жизнедеятельности человека: от строительства до медицины. Это особенно важно для создания комфортных условий жизнедеятельности людей в экстремальных условиях в температурной области от -50 до 70°C . В качестве наиболее перспективных в этом отношении РСМ-материалов рассматриваются гомологические ряды алифатических углеводородов и их производных, в первую очередь нормальные n-алканы. При этом для большего понимания физики процессов необходимо их рассмотрение на наноуровне [1].

В настоящей работе для выяснения температурных интервалов и эффективности теплопреобразования при фазовых переходах исследовались нормальные n-алканы ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость теплоемкости генэйкозана ($\text{C}_{21}\text{H}_{44}$) от температуры, полученная при нагревании [2]. Из рисунка следует, что при нагревании эндотермический процесс поглощения энергии происходит как во всем температурном интервале на величину $\Delta H_{C_p} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ за счет увеличения теплового движения, так и в узких температурных интервалах, в которых за счет фазовых переходов наблюдаются пики теплоемкости с температурами максимумов $T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$.

Такая картина в общем виде соответствует зависимости теплоемкости от температуры для многих n-алканов: эндотермический пик с $T_{\max 1}$ связан с фазовым переходом в твердое состояние, за которым при температуре $T_{\max 2}$ следует плавление образца. В температурном интервале, соответствующем пику теплоемкости с $T_{\max 1}$, происходит изменение симметрии молекулярных

кристаллов: исходная элементарная ячейка (триклинная, орторомбическая или моноклинная) превращается в структуру, взаимная упаковка молекул в которой близка к гексагональной (так называемая ротационная фаза, „rotor phase“) [3]. При температурах выше $T_{\max 1}$, вплоть до температуры плавления $T_{\max 2}$, эта структура в значительной степени остается неизменной, что свидетельствует о сохранении дальнего порядка. Теплоемкость, или энтальпия, этих переходов (соответственно ΔH_1 и ΔH_2) пропорционально площади пиков на зависимости теплоемкости от температуры.

При охлаждении из расплава наблюдается обратная картина: образец выделяет тепло (экзотермический процесс), при $T_{\min 2}$ происходит его кристаллизация, а при $T_{\min 1}$ — твердофазный переход [2,4].

Циклы нагревания и охлаждения при незначительных скоростях нагрева и охлаждения ($< 0.1 \text{ K/min}$) по энергоемкости эквивалентны. Отклонения могут наблюдаться при быстром охлаждении — так называемый „закалочный“ эффект.

Таким образом, энергоемкость n-алкана (H) можно представить в виде трех слагаемых:

$$H = \Delta H_{C_p} + \Delta H_1 + \Delta H_2. \quad (1)$$

При создании РСМ-материалов необходимо учитывать температурный диапазон (ΔT) их применения. В температурной области от -50 до 70°C фазовые превращения наблюдаются у целого ряда n-алканов. На рис. 2, а представлена зависимость температуры плавления T_m n-алканов от числа углеродных атомов в цепи [3,5]. Видно, что в ΔT попадает ряд n-алканов начиная с самого „низкотемпературного“ нонана (C_9H_{20}) и до гексатриаконтана ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$), имеющего в диапазоне ΔT самую высокую температуру плавления.

Чтобы определить суммарную энергоемкость ΣH всех n-алканов (в одинаковой весовой доле), попадающих в температурный диапазон ΔT , необходимо найти суммы

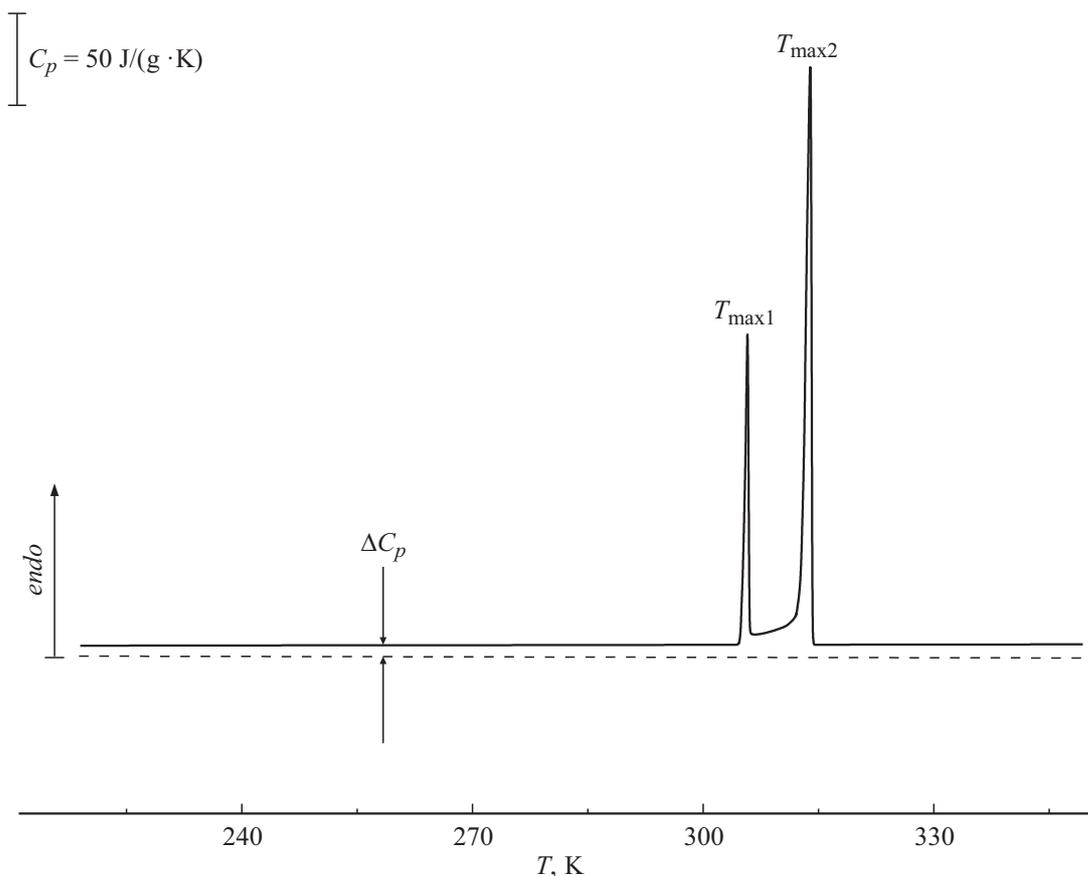


Рис. 1. Зависимость теплоемкости генэйкозана от температуры, полученная при нагревании [2].

компонент ΔH_{C_p} , ΔH_1 и ΔH_2 из соотношения (1) для каждого из n-алканов, а затем их сложить. Таким образом, получим соотношение

$$\Sigma H = \Sigma \Delta H_{C_p} + \Sigma \Delta H_1 + \Sigma \Delta H_2. \quad (2)$$

Как видно из рис. 1, эндопики теплоемкости для генэйкозана, соответствующие последовательным фазовым переходам из исходной структуры в гексагональную, а затем из гексагональной в расплав, четко разнесены по температуре. Это позволяет определить экспериментально энтальпии ΔH_1 и ΔH_2 этих фазовых переходов. Однако такая возможность отсутствует для некоторых n-алканов, так как эндопики в них полностью или частично сливаются, что ограничивает возможности их экспериментального определения. Поэтому в литературе отсутствуют данные по энтальпии ΔH_1 для некоторых n-алканов, а имеются данные по прямому переходу из исходной структуры в расплав (без перехода в гексагональную структуру), т.е. $\Delta H_1 + \Delta H_2$.

На рис. 2, b представлены экспериментальные данные по энтальпии твердофазного перехода ΔH_1 [2,6] и $\Delta H_1 + \Delta H_2$ [5] различных n-алканов в зависимости от температуры переходов. Из рисунка видно, что суммарная энтальпия $\Delta H_1 + \Delta H_2$ по мере роста температуры возрастает. При этом наблюдается „пилообразный“ ха-

рактер этого возрастания — так называемый „эффект четности“, связанный с различием структуры n-алканов, имеющих четное или нечетное количество атомов углерода в цепи.

Отсутствие некоторых экспериментальных данных по величине ΔH_1 не дает возможности оценить вклад твердотельного фазового перехода в энергоемкость всех n-алканов в рассматриваемом температурном интервале ΔT . Для оценки энергоемкости обсуждаемого набора n-алканов это обстоятельство не является препятствием, поскольку выбранная схема расчета предполагает аддитивное сложение всех компонент по соотношению (2), т.е. различные n-алканы рассматриваются изолированно друг от друга. В смесях n-алканов, также представляющих большой практический интерес, как показывают экспериментальные данные [7], наблюдается существенное снижение величины ΔH_1 . Это может сильно уменьшить КПД смесей n-алканов относительно КПД набора таких же, но изолированных n-алканов.

Для того чтобы оценить энергетическую составляющую ΔH_1 для всех n-алканов, рассмотрим их структурные составляющие; n-алканы состоят из двух структурных единиц: метиленовых последовательностей ($-\text{CH}_2-$) и концевых групп ($-\text{CH}_3$). Энтальпия ΔH_1 отражает уменьшение энергии межмолекулярного взаи-

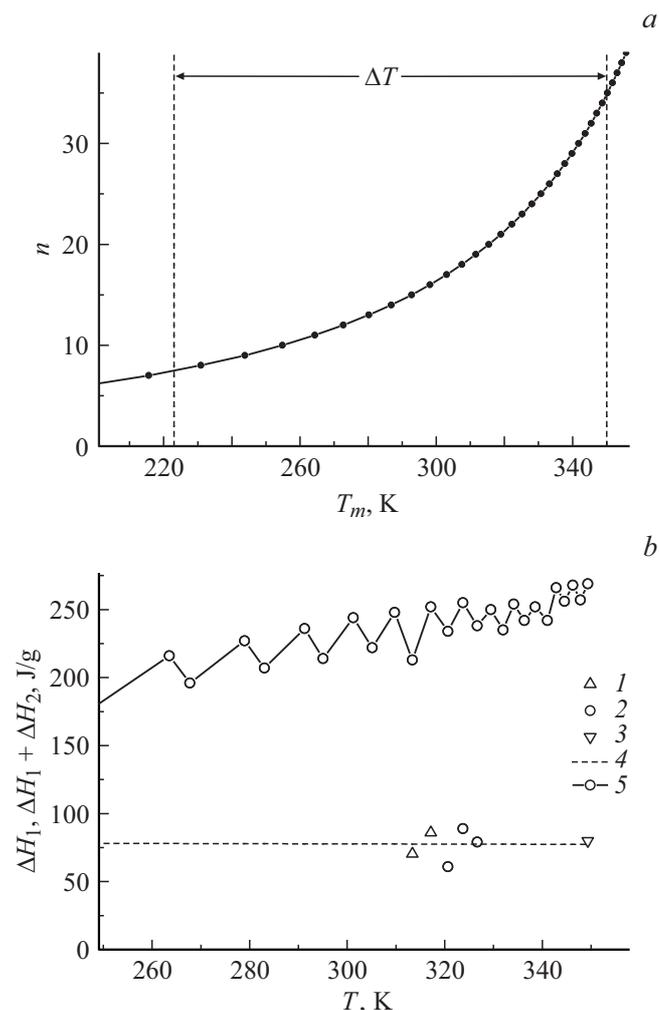


Рис. 2. *a* — зависимость температуры плавления *n*-алканов от числа углеродных атомов в цепи [5]. *b* — зависимости энтальпий твердофазного перехода ΔH_1 и $\Delta H_\Sigma = \Delta H_1 + \Delta H_2$ различных *n*-алканов от температуры переходов. 1, 2 — экспериментальные данные для ΔH_1 [2,6], 3 — экспериментальные данные для ΔH_1 гексатриаконтана, 4 — расчет по соотношению (3), 5 — экспериментальные данные для ΔH_Σ [5].

модействия (ММВ) на величину ΔE_{IMJ} . ММВ складывается из так называемого универсального (ван-дер-ваальсовского) взаимодействия метиленовых групп между собой и из взаимодействия концевых метильных групп с концевыми группами ($-\text{CH}_3$) соседних молекул. Количественной мерой ММВ является энергия когезии E_c , определяемая как энергия, необходимая для разрушения межмолекулярных контактов и перевода твердого тела через жидкое состояние в газообразную фазу. Уменьшение же энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{IMJ} происходит вследствие частичного уменьшения энергии когезии ΔE_c . Экспериментально определить это уменьшение для веществ, состоящих из многоатомных молекул, затруднительно. ΔE_c можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом

теле. Величина этого барьера, определенного экспериментальным путем для застеклованных жидкостей и твердых олигомеров, составляет величину $\sim 0.3E_c$ [8]. Изменение энергии такой двухкомпонентной системы при фазовом переходе можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{IMJ}} &= \Delta E_1 + \Delta E_2 = n_1 \Delta E_{c1} + n_2 \Delta E_{c2} \\ &= (N_1/M) \Delta E_{c1} + (2/M) \Delta E_{c2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь n_1 и n_2 — относительные доли каждой из компонент, N_1 — число молей CH_2 -групп в одном моле *n*-алкана, а $N_2 = 2$ — число молей CH_3 -групп, M — молекулярный вес одной молекулы; ΔE_{c1} и ΔE_{c2} — уменьшение энергии когезии ΔE_c за счет уменьшения (эндоэффект при нагревании) универсального (ван-дер-ваальсовского) взаимодействия.

Экспериментально E_c определяется только для низкомолекулярных тел, способных существовать в газовой фазе. Для большей части олигомеров, полимеров и молекулярных кристаллов процессу испарения предшествует деструкция, поэтому энергия когезии для них определяется косвенным путем либо рассчитывается [8,9]. В настоящей работе используются значения энергии когезии, приведенные в монографии [9] для вкладов от CH_2 -групп ($E_{c1} = 860 \text{ cal/mol}$) и от CH_3 -групп ($E_{c2} = 990 \text{ cal/mol}$).

Результаты расчета изменения энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{IMJ} по соотношению (3) для всех *n*-алканов, попадающих в интересующий нас температурный диапазон ΔT , представлены на рис. 2, *b* (штриховая линия). Видно, что экспериментальные точки с учетом эффекта „чет-нечет“ удовлетворительно соответствуют расчетным и энтальпии твердофазного перехода ΔH_1 в пределах точности оценки энергии когезии совпадают с величиной изменения энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{IMJ} . Таким образом, по энергетическим параметрам принятая модель хорошо согласуется с экспериментальными данными и позволяет оценить относительный вклад ΔH_1 и ΔH_2 в общее изменение энергии при плавлении для каждого *n*-алкана и, следовательно, величины $\Sigma \Delta H_1$ и $\Sigma \Delta H_2$ в соотношении (2). На рис. 3 изображены температурные зависимости вкладов $\Sigma \Delta H_1$ и $\Sigma \Delta H_2$ в общую энергоемкость для *n*-алканов с $n = 9-36$, попадающих в температурный диапазон ΔT (кривые 1 и 2 соответственно).

Чтобы определить температурную зависимость суммарной энергоемкости ΣH всех *n*-алканов, необходимо к полученным температурным зависимостям вкладов $\Sigma \Delta H_1$ и $\Sigma \Delta H_2$ добавить третью компоненту из соотношения (2) — $\Sigma \Delta H_{C_p}$. Эта компонента складывается из суммы энтальпий всех *n*-алканов, попадающих в температурный диапазон ΔT , определяемых соотношением $\Delta H_{C_p} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$, где T_1 , T_2 — нижняя и верхняя границы температурного диапазона ΔT . Оказалось [10], что для всех *n*-алканов, содержащих от 6 до 48 углеродных атомов, в температурном диапазоне

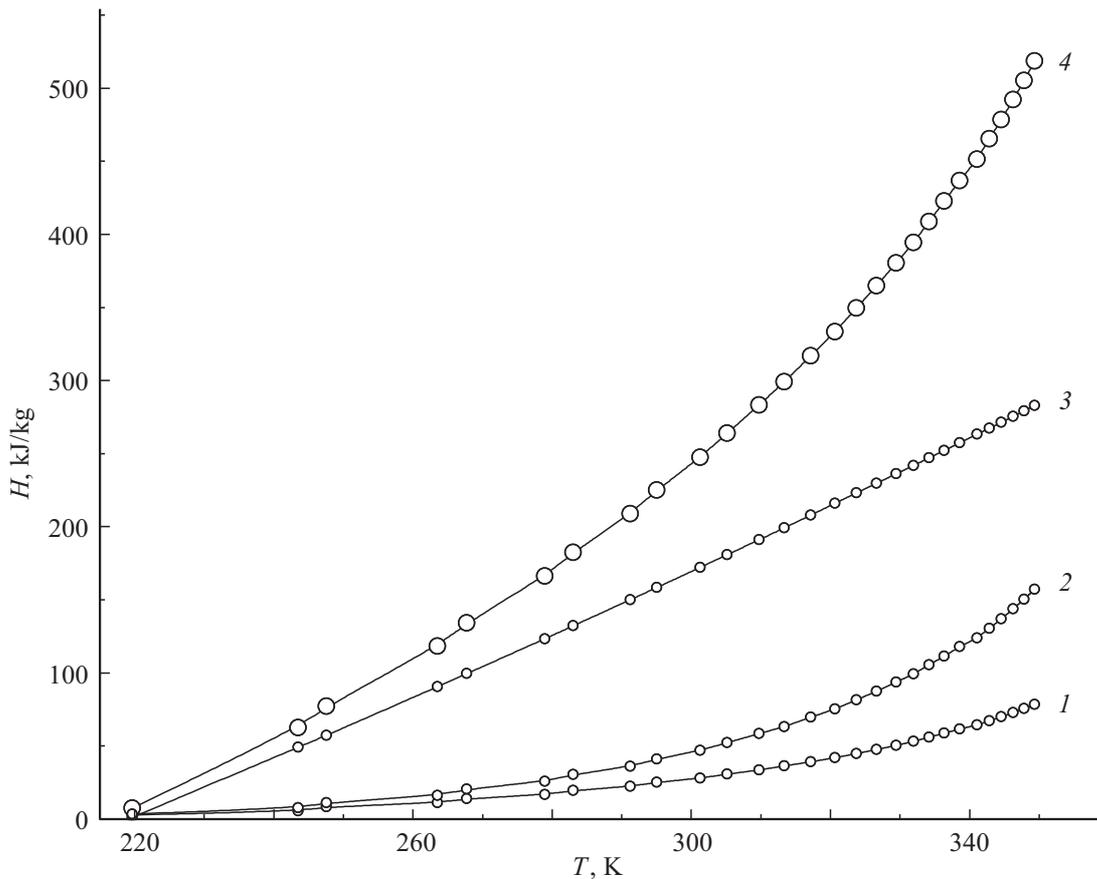


Рис. 3. Зависимость накопленной тепловой энергии от температуры. 1 — $\Sigma\Delta H_1$, 2 — $\Sigma\Delta H_2$, 3 — $\Sigma\Delta H_{C_p}$, 4 — ΣH .

от -40 до 180°C теплоемкость описывается уравнением $C_p = 2.116 + 3.113 \cdot 10^{-3}T + 1.88 \cdot 10^{-6}T^2$, в котором C_p выражена в $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$, а T — температура в градусах Цельсия. Это обстоятельство значительно облегчает нахождение температурной зависимости компоненты $\Sigma\Delta H_{C_p}$, изображенной на рис. 3 (кривая 3).

Суммарная температурная зависимость энергоемкости ΣH всех n-алканов, температуры фазовых переходов которых попадают в температурный диапазон ΔT , представлена на рис. 3 (кривая 4). По этой зависимости при изменении температуры окружающей среды можно определять количество выделяемого (в случае понижения температуры) или поглощаемого (при повышении температуры) тепла. Для расчета мощности устройств, создаваемых на основе такого набора n-алканов, необходимо знать скорость изменения температуры окружающей среды. Известно, что наибольшие колебания дневных и ночных температур могут достигать в условиях резко континентального климата или „высоких“ широт $\sim 50^\circ\text{C}$. Поскольку зависимость энергоемкости от температуры носит нелинейный характер, оценка мощности должна проводиться при среднесуточной температуре, выбираемой на температурной зависимости $\Sigma H(T)$. В качестве простейшего примера можно привести расчет утепления (охлаждения) помещения

размером $4 \times 5 \text{ m}$ и высотой 2 m при суточном изменении температуры воздуха $\sim 15^\circ\text{C}$. Если в качестве утеплителя (охлаждителя) покрыть поверхность такого помещения слоем PCM-материала толщиной 3 cm , то это покрытие будет выполнять в течение суток роль нагревателя (охлаждителя) мощностью $\sim 5 \text{ kW}$, естественно без потребления какого-либо количества энергии от внешних источников.

Проведенное в работе исследование эффективности теплопреобразования при фазовых переходах в нормальных n-алканах затрагивает температурную область от -50 до 70°C . Однако в реальных условиях температурный диапазон ΔT применения PCM-материалов может оказаться существенно меньше. В этом случае необходимо выбрать вариант состава n-алканов, удовлетворяющий этому температурному диапазону, что может повысить мощность устройств, создаваемых на их основе, в несколько раз. Из экономических соображений выгоднее использовать в качестве PCM-материалов смеси n-алканов с подходящим к температурному диапазону применения весовым распределением компонентов. Однако в смесях, как отмечалось выше, эффективность теплопреобразования уменьшается и может составить $85-90\%$ от эффективности различных n-алканов, изолированных друг от друга.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 32 „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Shchukina E.M., Graham M., Zhenga Z., Shchukin D.G.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 4156–4175.
- [2] *Егоров В.М., Марихин В.А.* // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 12. С. 2482–2487.
- [3] *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Плавление кристаллов. М.: Мир, 1984. Т. 3. С. 479.
- [4] *Ogawa Y., Nakamura N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999. V. 72. P. 943–946.
- [5] *Himran S., Suwono A., Mansoori G.A.* // Energy Sources. 1994. V. 16. P. 117–128.
- [6] *Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Якушев П.Н.* // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 10. С. 2044–2049.
- [7] *Марихин В.А., Егоров В.М.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 17. С. 71–77.
- [8] *Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Тагер А.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В.* // Высокомолекуляр. соединения А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004–1013.
- [9] *Van Krevelen D.W.* // Properties of polymers correlations with chemical structure. Amsterdam–N.Y.: Elsevier, 1972. 427 p.
- [10] *Atkinson C.M.L., Larkin J.A., Richardson M.J.* // J. Chem. Thermodynam. 1969. V. 1. P. 435–440.