

Phase Change Material Nanoemulsions for TES Application: Design, Characterization, and Thermal Performance

Polymerization

Quarterly, 2024

Volume 13, Number 4

Pages 15-28

ISSN: 2252-0449

S. Pantea Hosseini Largani¹, Hamed Salimi-Kenari^{1*}, S. Reza Nabavi², and Ahmad Ali Rabienataj Darzi³

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Technology;

2. Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry;

3. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering and Technology;

University of Mazandaran, Postal Code 47416-13534, Babolsar, Iran

Received: 24 October 2022, Accepted: 15 January 2023

Abstract

Due to their high latent heat, phase change materials have can store and release a large amount of thermal energy during phase change. Meanwhile, phase change material nanoemulsions have received much attention due to their suitable heat transfer properties and high heat storage capacity. In addition to the sensible heat capacity of the carrier fluid, these materials also have the ability to store thermal energy by using the latent heat capacity of phase change materials in the form of a dispersed phase. Also, due to the large surface to volume ratio of the dispersed phase on very small scales, heat transfer accelerates in this nanoemulsion system. In the present work, a comprehensive study on the formulation, thermophysical and rheological properties of nanoemulsion phase change materials is presented, in order to provide an insight into the advantages and challenges of using these materials. In addition to the experimental investigations on emulsions stability during storage time, and under thermal cycles and shear mechanical stresses have also been discussed. The effect of droplet size, stabilizer type and dispersed phase concentration on supercooling and other rheological and thermophysical properties of nanoemulsions such as thermal conductivity and density have also been investigated in order to determine the cooling-heating rate and volume required for energy storage, respectively. Finally, the potential of phase change material nanoemulsions for the effective management of thermal energy and promoting the methods of using renewable energy in different fields has been reviewed.

Key Words

phase change material,
nanoemulsion,
thermophysical properties,
supercooling,
stability

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h.salimi@umz.ac.ir

مواد تغییر فاز نانوامولسیونی برای کاربرد ذخیره‌سازی انرژی: طراحی، شناسایی و عملکرد گرمایی

بسپارش
فصلنامه علمی
سال سیزدهم، شماره ۴،
صفحه ۲۸-۱۵، ۱۴۰۲
ISSN: 2252-0449

سیده پانته آ حسینی لرگانی^۱، حامد سلیمی کناری^{۲*}، سید رضا نبوی^۳، احمد علی ربیع نتاج درزی^۳
بابلسر، پردیس دانشگاه مازندران، کد پستی ۴۷۴۱۶-۱۳۵۳۴؛
۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری؛ ۲- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و
۳- گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی و فناوری

دریافت: ۱۴۰۱/۸/۲، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۵

مواد تغییر فاز به دلیل گرمای نهان بسیار زیاد، قابلیت ذخیره و آزادسازی مقدار زیادی انرژی گرمایی
حین تغییر فاز دارند. در این میان، مواد تغییر فاز نانوامولسیونی، به دلیل خواص انتقال گرمای مناسب و
ظرفیت ذخیره گرمایی زیاد بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد، افزون بر ظرفیت گرمایی
محسوس سیال حامل با استفاده از ظرفیت گرمایی نهان مواد تغییر فاز به شکل فاز پراکنده نیز قابلیت
ذخیره‌سازی انرژی گرمایی را دارند. همچنین به سبب نسبت زیاد سطح به حجم فاز پراکنده در ابعاد
بسیار ریز، انتقال گرما در این سامانه نانوامولسیونی شتاب بیشتری می‌یابد. در کار حاضر، مطالعه
جامعی درباره فرمول‌بندی، خواص گرمافیزیکی و رئولوژیکی مواد تغییر فاز نانوامولسیونی، با هدف
ایجاد بینشی از مزایا و چالش‌های به‌کارگیری این مواد ارائه شده است. افزون بر این به پژوهش‌های
انجام‌شده درباره پایداری این مواد در طول زمان ذخیره‌سازی، چرخه‌های گرمایی و مکانیکی
نیز پرداخته شده است. اثر اندازه قطره‌ها، نوع پایدارکننده و غلظت فاز پراکنده بر ابرسرمایش و
سایر خواص رئولوژیکی و گرمافیزیکی نانوامولسیون‌ها مانند رسانندگی گرمایی و چگالی نیز بررسی
شده‌اند که به ترتیب تعیین‌کننده سرعت سرمایش-گرمایش و حجم لازم برای ذخیره‌سازی انرژی
هستند. در نهایت، قابلیت بالقوه مواد تغییر فاز نانوامولسیونی در مدیریت مؤثر انرژی گرمایی و بهبود
روش‌های استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر در زمینه‌های مختلف مرور شده است.

چکیده



سیده پانته آ حسینی لرگانی



حامد سلیمی کناری



سید رضا نبوی

واژگان کلیدی

ماده تغییر فاز،
نانوامولسیون،
خواص گرمافیزیکی،
ابرسرمایش،
پایداری

امروزه به دلیل افزایش روزافزون تقاضای انرژی، محدودیت عرضه سوخت‌های فسیلی و عدم هماهنگی بین عرضه و تقاضا در منابع انرژی تجدیدپذیر، مانند انرژی خورشیدی و بهبود بهره‌وری از انرژی لازم و ضروری است. ذخیره انرژی گرمایی (TES) نه تنها عدم وابستگی بین عرضه و تقاضا را کاهش می‌دهد، بلکه عملکرد و قابلیت اطمینان سامانه‌های انرژی را نیز بهبود می‌بخشد و نقش مهمی در حفظ منابع انرژی ایفا می‌کند [۱].

ذخیره انرژی گرمایی با استفاده از مواد ذخیره‌کننده گرمای نهان، که با عنوان مواد تغییر فاز نیز شناخته می‌شوند، به دلیل چگالی ذخیره انرژی گرمایی زیاد در محدوده دمایی نسبتاً ثابت، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش به‌طور گسترده در بسیاری از زمینه‌ها، مانند به‌کارگیری گرمای خورشید، بازیابی گرمای اتلافی، مدیریت گرمایی سامانه‌های الکترونیکی و ذخیره‌سازی و حمل و نقل مواد غذایی استفاده می‌شود. هرچند که مواد تغییر فاز در بهبود ظرفیت ذخیره انرژی گرمایی طیف وسیعی از تأسیسات صنعتی یا خانگی مؤثر هستند، اما استفاده از این مواد در مقیاس بزرگ، مستلزم غلبه بر محدودیت‌های خاصی مانند اتلاف و رسانندگی گرمایی کم است. به‌طور ویژه، رسانندگی گرمایی کم اغلب مواد آلی مانند پارافین‌ها و اسیدهای چرب، معمولاً به کاهش سرعت انتقال گرما و طولانی‌تر شدن زمان پر شدن و تخلیه انرژی منجر می‌شود. از روش‌های مؤثر افزایش رسانندگی گرمایی این مواد، می‌توان به افزایش سطح انتقال گرما و افزودن نانوذرات با رسانندگی گرمایی زیاد به آن‌ها اشاره کرد [۲].

دوغاب‌های تغییر فاز (PCSs)، سیالات دوفازی متشکل از سیال حامل (فاز پیوسته) با خواص سیالیت خوب و ماده تغییر فاز (فاز پراکنده عموماً جامد) با گرمای نهان زیاد هستند. در این سامانه‌ها، ماده تغییر فاز و سیال انتقال گرما می‌توانند به‌طور مستقیم انرژی گرمایی را ذخیره و منتقل کنند و حین تغییر فاز نیز قابلیت پمپ‌کردن دارند. مخلوط‌های آب و یخ، دوغاب‌های هیدرات قفسی (clathrate hydrate slurries) و تعلیق‌های مواد تغییر فاز ماکروکپسول‌شده، دوغاب‌های انتقال گرمای رایج هستند. با وجود این، نیروهای شناوری قطره‌های فاز پراکنده می‌توانند با ایجاد ناهمگنی در جریان، باعث افزایش ناگهانی افت فشار یا انسداد جریان شوند. با استفاده از مواد تغییر فاز میکروکپسول‌شده با قطر بسیار کوچک می‌توان از جریان ناهمگن جلوگیری کرد. با این حال، میکروکپسول‌کردن این مواد هزینه‌بر است و پوسته میکروکپسول‌ها باعث افزایش مقاومت گرمایی نیز می‌شود [۳].

مواد تغییر فاز امولسیون‌ی دسته دیگری از دوغاب‌های انتقال گرما هستند که در آن‌ها نیازی به پوشش قطره‌ها با مواد پلیمری یا فلزی نیست، بلکه قطره‌ها به‌کمک پایدارکننده در سیال حامل پراکنده می‌شوند. از این رو، روش تهیه آن‌ها آسان‌تر بوده و از هزینه کمتری نیز برخوردار است. در این سامانه‌ها، مواد تغییر فاز باید به‌گونه‌ای انتخاب شوند که با سیال حامل، امتزاج‌ناپذیر باشند و دمای تغییر فاز آن‌ها نیز در محدوده دمای عملیاتی مدنظر قرار داشته باشد. معمولاً ترکیبات آلی مانند پارافین‌ها یا اسیدهای چرب به‌عنوان قطره‌های فاز پراکنده و آب و گلیکول‌ها یا مخلوط آن‌ها به‌عنوان سیال حامل استفاده می‌شوند [۴]. موم‌های پارافینی عمدتاً از ترکیب زنجیر خطی نرمال آلکان‌ها ($(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$) تشکیل می‌شوند. بلورش زنجیر (CH_3) باعث آزادسازی گرمای نهان زیادی می‌شود. پارافین‌ها خورنده نبوده و از نظر شیمیایی بی‌اثر و پایدار هستند و تغییر حجم آن‌ها هنگام تغییر فاز کم است. به دلیل ملاحظات اقتصادی، محصولات تجاری ترکیبات پلیمری با خواص مشابه مانند RT10 و RT18 ترجیح داده می‌شوند. در تهیه امولسیون پایدار، افزون بر دو مایع امتزاج‌ناپذیر، پایدارکننده نیز لازم است. پایدارکننده‌ها، معمولاً مولکول‌های آلی هستند که از دو بخش آب‌دوست و آب‌گریز تشکیل شده‌اند. آن‌ها دو نقش عمده در شکل‌گیری و پایداری امولسیون‌ها دارند، از یک سو سطح تماس بین دو فاز را کاهش می‌دهند که به کاهش کشش در فصل مشترک منجر می‌شود. کاهش کشش در فصل مشترک به خرد شدن قطره‌های درشت کمک می‌کند و باعث می‌شود تا در زمان امولسیون‌سازی به انرژی کمتری نیاز باشد. از سوی دیگر با ایجاد لایه محافظ در اطراف قطره‌های فاز پراکنده از به‌هم‌پیوستن آن‌ها جلوگیری می‌کنند. این ترکیبات به انواع یونی، غیر یونی، دوخصلتی و پلیمری تقسیم‌بندی می‌شوند [۵].

امولسیون‌ها، عمدتاً براساس محدوده اندازه قطره‌ها، ظاهر و پایداری به میکروامولسیون‌ها، نانوامولسیون‌ها و ماکروامولسیون‌ها تقسیم می‌شوند. ماکروامولسیون‌ها به دلیل اندازه نسبتاً بزرگ قطره‌ها ظاهر شیرینی دارند و بدین دلیل، قطره‌ها در اثر فرایندهای به‌هم‌پیوستگی، لخته‌سازی و جداسازی گرانشی (gravitational separation) مستعد تشکیل قطره‌های بزرگ‌تر و در نهایت جدایش فازی هستند. از این رو از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند.

نانوامولسیون‌ها، پراکندگی‌های کلئیدی با پایداری نسبی هستند که دارای قطره‌های با ابعاد ۲۰ nm تا ۲۰۰ nm هستند. وجود قطره‌هایی در ابعاد نانومتر باعث می‌شود تا نانوامولسیون‌ها نسبت به امولسیون‌های معمولی، شفاف‌تر و دارای خواص رئولوژیکی

فاز پراکنده نیز از مسائل کلیدی است که باید در نظر گرفته شوند. همچنین فرمول‌بندی و پایداری این امولسیون‌ها به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی باید به‌درستی در شرایط عملیاتی مختلف انتخاب و بهینه‌سازی شوند. هدف از کار حاضر، ارائه نمایی کلی از روش‌های پیشنهادی برای حل چالش‌های مربوط به مواد تغییر فاز نانوامولسیونی و تحلیل قابلیت بالقوه این مواد برای کاربردهای گرمایی مختلف با تمرکز بر پایداری، خواص گرمافیزیکی و رئولوژیکی (شامل ویژگی‌های تغییر فاز، رسانندگی گرمایی، گرانروی و رفتار حجمی) است.

مشخصات اصلی مواد تغییر فاز نانوامولسیونی

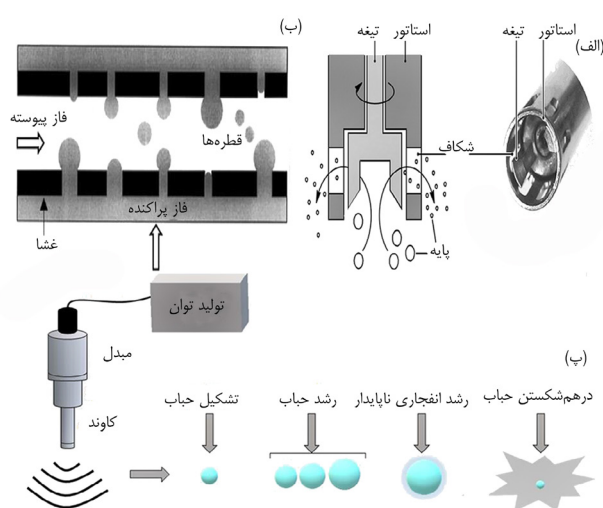
پایداری

بیشتر امولسیون‌ها سامانه‌های نیمه‌پایدارند. بدین معنا که از نظر ترمودینامیکی ناپایدار و تنها از دیدگاه سینتیکی پایدار هستند. از این رو، به دلیل انواع فرایندهای فیزیکی شیمیایی از جمله جداسازی گرانشی، انبوهش و وارونگی فاز به‌مرور زمان دچار جدایش فاز می‌شوند. برخی از سازوکارهای اصلی ناپایداری در شکل ۲الف نشان داده شده است. علت پدیده‌های جداسازی گرانشی، اختلاف چگالی فاز پراکنده و سیال حامل اطراف آن است که به حرکت قطره‌ها به سمت بالا (خامه‌ای شدن) یا به سمت پایین (رسوب) منجر می‌شود. قطره‌های فاز پراکنده به دلیل گرانش، آشفتگی‌های مکانیکی یا حرکت براونی با یکدیگر برخورد می‌کنند. بسته به قدرت این برخوردها و برهم‌کنش‌های میان قطره‌ها در نمونه‌های امولسیونی، ممکن است قطره‌ها از یکدیگر جدا شوند یا به هم بچسبند.

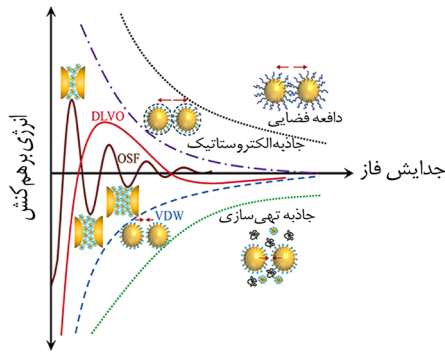
در صورتی که قطره‌ها به شکل خوشه به یکدیگر بچسبند و در عین حال یک‌پارچگی آن‌ها حفظ شود، این پدیده تحت عنوان لخته‌سازی شناخته می‌شود. اگر قطره‌ها با یکدیگر ادغام شده و قطره بزرگ‌تری را ایجاد کنند، به آن پدیده به هم‌پیوستگی گفته می‌شود. پدیده دیگر مشابه به هم‌پیوستگی، رشد Ostwald است. در این پدیده، رشد قطره‌ها به دلیل نفوذ مولکول‌های فاز پراکنده از قطره‌های کوچک‌تر به قطره‌های بزرگ‌تر اتفاق می‌افتد. در نهایت، وارونگی فاز پدیده‌ای است که در آن فاز پیوسته وارونه شده و به فاز پراکنده تبدیل می‌شود. این فرایند معمولاً در نتیجه تغییر هندسه مولکول‌های پایدارکننده رخ می‌دهد. نانوامولسیون‌ها نیز مشابه امولسیون‌های معمولی نسبت به سازوکارهای ناپایداری، حساس هستند. با این حال، اندازه بسیار کوچک قطره‌ها در نانوامولسیون‌ها باعث پایداری آن‌ها در برابر سازوکارهای ناپایداری برگشت‌پذیر مانند خامه‌ای شدن، رسوب و لخته‌سازی می‌شود.

منحصر به فردتری باشند. همچنین، قطره‌های کوچک و سطح تماس زیاد، نانوامولسیون‌ها را نسبت به پدیده‌های جداسازی گرانشی برای مدت زمان طولانی‌تری پایدار می‌سازند. پایداری سینتیکی نسبتاً زیاد باعث شده است که نانوامولسیون‌ها برای کاربردهای عملی، انتخاب مناسب‌تری باشند [۶]. با وجود این، امولسیون‌های مزبور به دلیل سطح تماس زیاد فاز پیوسته و پراکنده از دیدگاه ترمودینامیکی ناپایدارند. از این رو، به‌طور خودبه‌خود شکل نمی‌گیرند و نیاز به ورودی انرژی مکانیکی یا شیمیایی دارند. نانوامولسیون‌ها را می‌توان در مقیاس آزمایشگاهی با فرایندهای پراثری و کم‌انرژی تهیه کرد. معمولاً روش‌های کم‌انرژی به مواد تشکیل‌دهنده با مقادیر و خواص فیزیکی شیمیایی خاصی نیاز دارند که کاربرد آن‌ها را محدود می‌سازند. در روش‌های پراثری، در اثر تولید تنش زیاد به وسیله دستگاه‌هایی مانند فراصوت‌دهنده‌ها، میکروسیال‌کننده‌ها (microfluidizers)، همگن‌سازهای پرفشار و سامانه‌های روتور-استاتور، امولسیون‌هایی با سطح تماس زیاد تولید می‌شوند. در شکل ۱ نمایی از کاربردی‌ترین روش‌های امولسیون‌سازی پراثری نشان داده شده است.

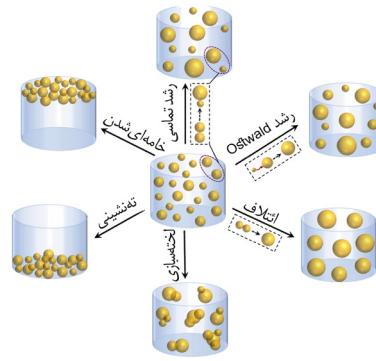
افزون بر مزایای یادشده، مواد تغییر فاز نانوامولسیونی دارای معایبی نیز هستند. این امولسیون‌ها به دلیل اندازه بسیار کوچک قطره‌ها، ابرسرمایش (آغاز فرایند انجماد در دمای کمتر از دمای ذوب) درخور توجهی نشان می‌دهند که به افزایش محدوده دمای عملیاتی منجر می‌شود و بازدهی سامانه را کاهش می‌دهد [۸]. کاهش رسانندگی گرمایی و افزایش گرانروی با افزایش غلظت



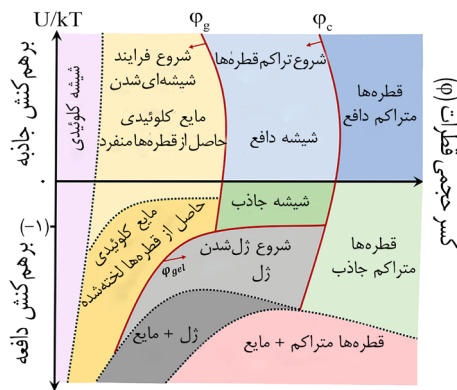
شکل ۱- نمایی از کاربردی‌ترین روش‌های امولسیون‌سازی پراثری: (الف) روتور-استاتور، (ب) امولسیون‌سازی غشایی و (پ) همگن‌ساز فراصوت [۷].



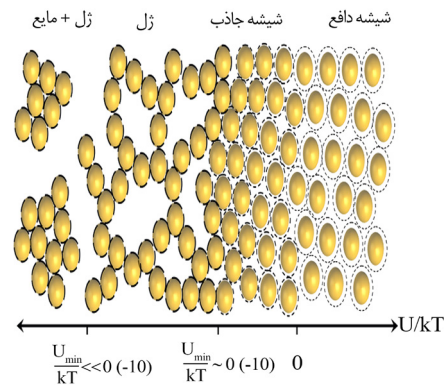
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۲- (الف) سازوکارهای ناپایداری امولسیون‌ها، (ب) وابستگی پتانسیل میان قطره‌ها نسبت به فاصله آن‌ها، (پ) تصویری از ساختارهای قطره‌ای در حالت‌های مختلف شیشه‌ای و ژل نسبت به پتانسیل کلی سامانه و (ت) نمودار رفتار کلئیدی امولسیون‌ها به شکل تابعی از نیروهای دافعه-جاذبه و کسر حجمی قطره‌ها [۶].

آب‌گریزی (hydrophilic-lipophilic balance, HLB) بیشتر در مقایسه با پایدارکننده‌های غیر یونی به شکل‌گیری نانومولسیون‌های روغن در آب کمک کرده و آن‌ها را از طریق دافعه الکتروستاتیکی پایدار می‌کنند. در مقابل، پایدارکننده‌های غیر یونی از طریق دافعه فضایی میان قطره‌ها مانع ناپایداری نانومولسیون‌ها می‌شوند [۹]. فرایند رشد Ostwald، به‌عنوان سازوکار اصلی ناپایداری در نانومولسیون‌ها شناخته می‌شود. نیروی محرکه این فرایند، تفاوت فشار Laplace در قطره‌ها با اندازه‌های متفاوت است. از این رو، از طریق کاهش توزیع اندازه قطره‌ها و نیز کاهش حلالیت فاز پراکنده در فاز پیوسته می‌توان بر رشد Ostwald غلبه کرد و به نانومولسیون‌هایی با پایداری طولانی‌مدت، بدون تغییر اندازه قطره‌ها دست یافت [۶].

پایداری نانومولسیون‌ها به‌طور مستقیم وابسته به برهم‌کنش‌های بین‌قطره‌ای از جمله جاذبه‌های واندروالس و ته‌سازی، دافعه‌های الکتروستاتیکی و فضایی و نیروهای ساختاری نوسانی است.

دلیل این پایداری، غلبه حرکت براونی قطره‌ها بر نیروهای گرانشی است. با وجود این، همچنان دو سازوکار به‌هم‌پیوستگی و رشد Ostwald می‌توانند باعث ایجاد ناپایداری در نانومولسیون‌ها شوند. هرچند، به‌دلیل کوچکی اندازه و سطح تماس قطره‌ها، بسامد به‌هم‌پیوستگی تا حدود صفر کاهش پیدا می‌کند. با توجه به اینکه فشار داخلی قطره‌ها، مقاومت در برابر تغییر شکل و به‌هم‌پیوستگی قطره‌ها در نانومولسیون‌ها در مقایسه با امولسیون‌های معمولی بیشتر است. این فشار تحت عنوان فشار Laplace شناخته می‌شود و معادل $\Pi = 2\gamma/a$ بوده که در آن، γ کشش سطحی و a اندازه قطره‌هاست.

به‌هم‌پیوستگی قطره‌ها در نانومولسیون‌ها را می‌توان با استفاده از انتخاب پایدارکننده مناسب به‌منظور افزایش دافعه الکتروستاتیکی یا فضایی میان قطره‌ها کنترل کرد. پایدارکننده‌های یونی و غیر یونی از طریق سازوکارهای مختلف باعث پایداری نانومولسیون‌ها می‌شوند. پایدارکننده‌های یونی، به‌دلیل موازنه آب‌دوستی-

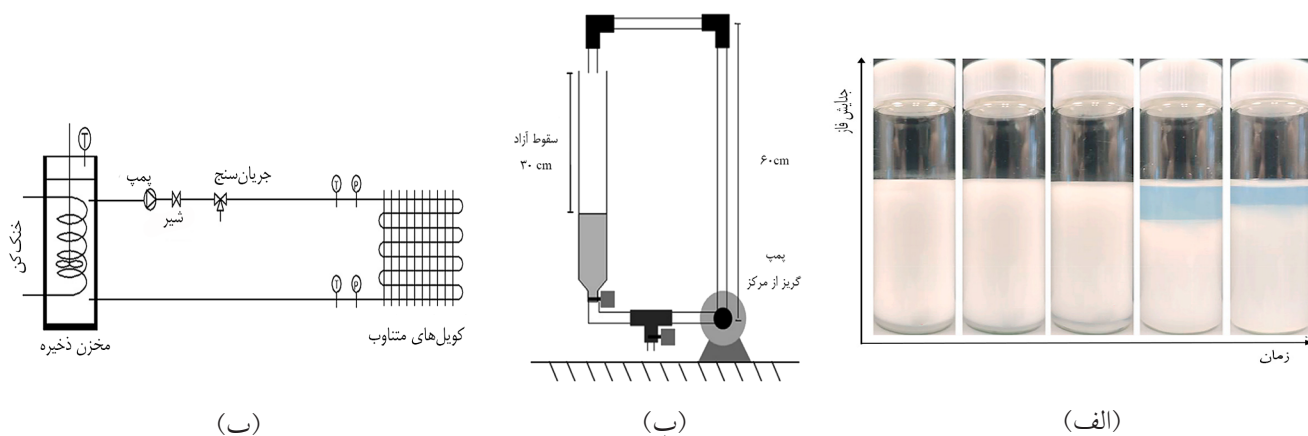
دافعه لایه ممانعت کننده میان قطره‌ها در اثر غلظت زیاد میسل‌های پایدارکننده در فاز پیوسته نانوامولسیون‌ها ایجاد می‌شود [۶].

پایداری نانوامولسیون‌ها را می‌توان با استفاده از روش تصویربرداری میکروسکوپ نوری، تعیین اندازه قطره‌ها با آزمون پراکندگی نور دینامیکی و روش کدورت‌سنجی بررسی کرد. Zhang و همکاران [۱۰] با تصویربرداری از نمونه‌های مختلف نانوامولسیون پارافین در آب، پایداری آن‌ها را در طول یک بازه زمانی ۱۵ ماهه بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند، پس از ۱ روز به دلیل افزایش سریع اندازه قطره‌ها، برخی نمونه‌ها از حالت نیمه شفاف به شیری تغییر کردند (شکل ۳ الف). در کاربردهای گرمایی ممکن است نیاز به پمپ کردن امولسیون وجود داشته باشد و قطره‌ها دچار تغییر فاز جامد-مایع شوند. از این رو، پایداری امولسیون‌ها باید پس از چند ماه نگهداری، چند چرخه گرمایی ذوب-انجماد، تنش‌های مکانیکی یا در برابر تغییرات الکترولیتی در طول زمان، آزمایش شوند [۱۳].

Vilasau و همکاران [۱۱] آزمونی را طراحی کردند که در آن یک نمونه امولسیونی در دمای محیط پمپ می‌شود و در معرض سقوط آزاد قرار می‌گیرد (شکل ۳ ب). امولسیون در ابتدا پایدار بود، اما به تدریج با گذشت ۲ h، انبوهش قطره‌ها و افزایش اندازه متوسط آن‌ها مشاهده شد، به گونه‌ای که به واسطه لخته‌سازی زیاد، گرانروی افزایش و خط لوله مسدود شد. این ناپایداری به تنش اعمال شده حین سقوط آزاد نسبت داده شده است که باعث القای لخته‌سازی می‌شود. Shao و همکاران [۱۲]، آزمونی متشکل از یک پمپ گردشی، یک مبدل گرما و یک مخزن ذخیره‌سازی برای بررسی پایداری امولسیون‌ها طراحی کردند (شکل ۳ پ). نمونه امولسیونی پارافین تجاری RT10 در آب پس از قرارگیری در معرض ۵۰۰ چرخه مکانیکی و گرمایی دچار افزایش اندازه قطره‌ها و ناپایداری شد.

وابستگی این برهم‌کنش‌ها به فاصله بین دو قطره در شکل ۲ ب نشان داده شده است. توصیف نیروهای میان قطره‌ها از طریق نظریه‌های DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek) و غیر DLVO انجام می‌شود. مطابق این دو نظریه، پتانسیل کلی بین قطره‌ها مجموع نیروهای مختلف جاذبه و دافعه است. معمولاً همه این نیروها در یک امولسیون وجود ندارند و فقط دو یا سه نیرو تعیین کننده پتانسیل کلی است.

نیروی دافعه الکتروستاتیکی به علت جذب پایدارکننده‌های یونی در سطح قطره‌های فاز پراکنده ایجاد می‌شود. این نیروها با کاهش فاصله میان قطره‌ها به طور تصاعدی افزایش می‌یابند و از نزدیک شدن قطره‌ها به هم جلوگیری می‌کنند. از سوی دیگر، نیروهای جاذبه واندروالس (کوتاه برد) که در طول به هم پیوستگی قطره‌ها را کنار یکدیگر قرار می‌دهند با نزدیک شدن قطره‌ها به یکدیگر افزایش می‌یابند. نیروهای دافعه فضایی (کوتاه برد) به دلیل هم پوشانی لایه‌های جاذبه شده پایدارکننده غیر یونی، هنگام نزدیک شدن قطره‌ها به هم به وجود می‌آید. تفاوت اساسی نیروهای دافعه الکتروستاتیکی و فضایی در این است که نیروی دافعه الکتروستاتیکی در فواصل کوتاه میان قطره‌ها، ضعیف‌تر از نیروی جاذبه واندروالس است. یعنی نانوامولسیون‌های پایدار شده با دافعه الکتروستاتیکی در فواصل کوتاه میان قطره‌ها نسبت به به هم پیوستگی قطره‌ها، ناپایدارتر از نانوامولسیون‌های پایدار شده با دافعه فضایی هستند. جاذبه تهی سازی به دلیل وجود ذرات کلئیدی مانند میسل‌های پایدارکننده در فاز پیوسته ایجاد می‌شود. تفاوت فشار اسمزی در فیلم میان قطره‌ها و ناحیه خارج از حد فاصل آن‌ها باعث اعمال نیروی جاذبه میان قطره‌ها شده و به انبوهش آن‌ها منجر می‌شود. نیروهای ساختاری نوسانی به دلیل جاذبه تهی سازی و



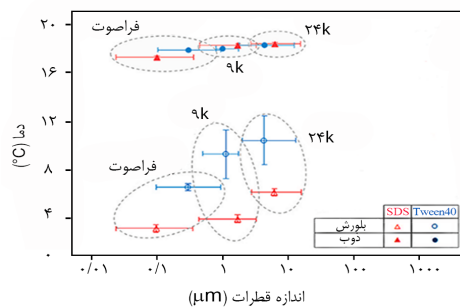
شکل ۳- (الف) تصاویر پایداری نمونه‌های نانوامولسیونی در طول دوره ذخیره‌سازی در دمای محیط [۱۰]، (ب) و (پ) آزمون‌های پایداری گرمایی و مکانیکی طراحی شده [۱۱، ۱۲].

خواص گرمافیژیکی مواد تغییر فاز نانوامولسیون

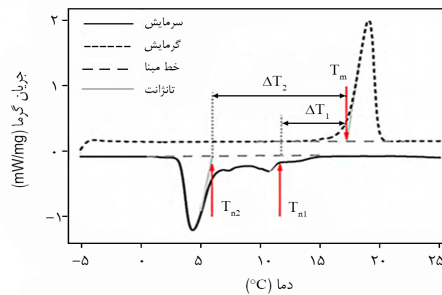
ابرسرمایش

پدیده ابرسرمایش از مواردی است که کاربرد امولسیون‌ها را محدود می‌کند. این پدیده به کاهش دمای انجماد قطره‌های فاز پراکنده و آزاد شدن گرمای نهان در دمای کمتر یا در محدوده دمای وسیع‌تر منجر می‌شود. ابرسرمایش زیاد، دامنه دمایی عملکرد سامانه را افزایش می‌دهد. در نتیجه باعث ضعیف شدن عملکرد سامانه و کاهش بهره‌وری انرژی می‌شود. درجه ابرسرمایش به شدت به ماده تغییر فاز استفاده شده وابسته است. با وجود اینکه بسیاری از مواد

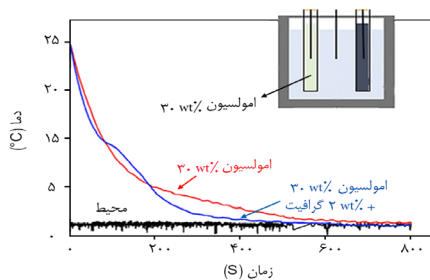
تغییر فاز مانند پارافین‌ها دچار ابرسرمایش نمی‌شوند، با این حال در مواد تغییر فاز امولسیونی، ابرسرمایش درخور توجهی مشاهده می‌شود [۱۰]. افزون بر نوع مواد تغییر فاز استفاده شده در امولسیون، نوع ماده پایدارکننده، اندازه قطره‌ها و توزیع اندازه آن‌ها نیز به روی ابرسرمایش اثرگذارند. به عنوان مثال، پایدارکننده‌های با طول زنجیر آلکیل بلندتر، ابرسرمایش کمتری را تجربه می‌کنند. کاربردی‌ترین روش توصیف ویژگی‌های تغییر فاز در مواد تغییر فاز امولسیونی گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) است [۱۴]. شکل ۴ الف منحنی‌های DSC امولسیون هگزادکان در آب



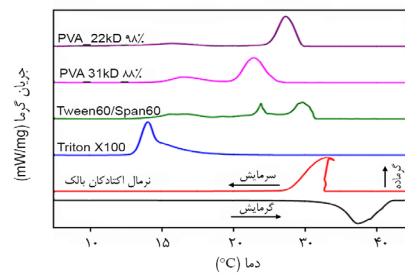
(ب)



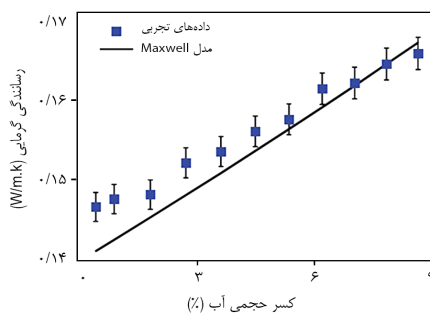
(الف)



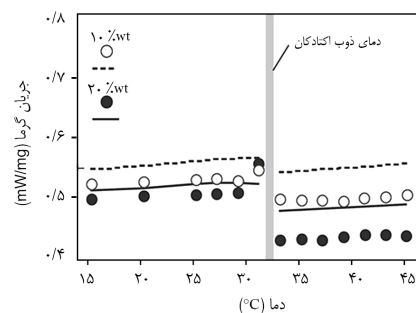
(ت)



(پ)



(ج)



(ث)

شکل ۴- الف) منحنی‌های DSC امولسیون نرمال هگزادکان نشانگر دمای ذوب، دو دمای هسته‌زایی و ابرسرمایش، (ب) دماهای ذوب، انجماد و ابرسرمایش امولسیون‌های نرمال هگزادکان تهیه شده در آب با پایدارکننده‌های SDS و Tween40 و ابعاد مختلف در اثر سرعت‌های متفاوت همزن و به کارگیری دستگاه فراصوت [۷]، (پ) منحنی‌های انجماد امولسیون‌های حاوی ۳۰ wt% نرمال اکتادکان تهیه شده با پایدارکننده‌های مختلف (Triton X100، Tween60، Span60 و پلی‌وینیل‌الکل با درجه‌های آب‌کافت متفاوت) و منحنی‌های ذوب و انجماد نرمال اکتادکان [۱۵]، (ت) منحنی‌های T-history امولسیون‌های پارافین OP10E در آب با وجود گرافیت [۱۶]، (ث) وابستگی رسانندگی گرمایی امولسیون‌های نرمال اکتادکان به دما و غلظت‌های ۱۰ و ۲۰٪ فاز پراکنده و مطابقت نتایج تجربی با مدل Hamilton-Crosser [۱۷]، (ج) تغییرات رسانندگی گرمایی نانوامولسیون آب-PAO نسبت به کسر حجمی آب و مطابقت نتایج تجربی با مدل Maxwell [۱۸].

را نشان می‌دهد که در آن دمای ذوب، هسته‌زایی و همچنین ابرسرمایش مشخص شده است. نقطه شروع فرایند ذوب به‌عنوان دمای ذوب (T_m) و نقطه شروع فرایند انجماد به‌عنوان دمای هسته‌زایی (T_n) تعریف شده است. تفاوت بین این دو دما به‌عنوان ابرسرمایش (ΔT) در نظر گرفته شده است. Günther و همکاران [۷]، بررسی جامعی درباره امولسیون‌های نرمال هگزان در آب با پایدارکننده‌های سدیم دودسیل سولفات (SDS) و Tween40 انجام دادند. همان‌طور که در شکل ۱ ب در مقایسه منحنی‌های DSC دیده می‌شود، نمونه‌های امولسیونی با ابعاد کمتر از $20 \mu\text{m}$ تهیه شده با SDS، ابرسرمایش بیشتری نشان می‌دهند. این رفتار به اثر انحنای پایدارکننده بر فعالیت هسته‌زایی نسبت داده شده است. همچنین در امولسیون‌های با اندازه قطره‌های کوچک‌تر، ابرسرمایش به دلیل کاهش احتمال وقوع هسته‌زایی ناهمگن با کاهش اندازه قطره‌ها افزایش می‌یابد.

Hagelstein و همکاران [۱۵]، در آزمایش مشابهی انجماد امولسیون‌های نرمال اکتادکان را در آب با استفاده از پایدارکننده‌های مختلف (Triton X100، Tween60، Span60)، پلی‌وینیل الکل با درجه‌های آب‌کافت متفاوت) بررسی کردند. همان‌طور که در شکل ۱ ب نشان داده شده است، با کاهش اندازه قطره‌ها، ابرسرمایش نمونه‌هایی که با Triton X100 پایدار شده‌اند، اندکی افزایش می‌یابد. اما این رفتار برای نمونه‌های پایدار شده با Tween60 و Span60، به میزان شایان توجهی تغییر می‌کند. ابرسرمایش امولسیون‌های پایدار شده با PVA، مستقل از اندازه قطره‌هاست. افزون بر این، افزایش درجه آب‌کافت PVA باعث کاهش بیشتر ابرسرمایش می‌شود. عوامل هسته‌زا معمولاً نانو ساختارهای آب‌گریز یا مواد تغییر فاز با دمای ذوبی بیش از فاز پراکنده هستند و به‌منظور تقویت هسته‌زایی ناهمگن در طول فرایند انجماد به امولسیون‌ها اضافه می‌شوند. نوع و مقدار این عوامل، اثر مهمی بر دمای ذوب و انجماد و کاهش درجه ابرسرمایش دارد.

امولسیون‌هایی از هگزادکان در آب با ابعاد $0.2 \mu\text{m}$ تا $15 \mu\text{m}$ تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند، در صورت افزودن پارافین دیگری با دمای ذوب بیشتر به‌عنوان عامل هسته‌زا، ابرسرمایش از 15°C به 2°C کاهش می‌یابد. همچنین، سایر نانو ساختارهای بر پایه کربن برای کاهش ابرسرمایش امولسیون‌های پارافین در آب مؤثر شناخته شده‌اند. سایر نانو ذرات مانند نانو ذرات آب‌گریز سیلیکا نیز به‌عنوان هسته‌زا در کاهش ابرسرمایش مؤثرند [۱۰]. نتایج برخی از مطالعات انجام شده درباره ابرسرمایش بر اساس عوامل هسته‌زا در جدول ۱، درج شده است. با وجود مؤثر بودن عوامل هسته‌زا در کاهش ابرسرمایش، افزودن این عوامل به فاز پراکنده نیز دارای معایبی است. هرچه مقدار عامل هسته‌زا بیشتر باشد، قسمت کوچک‌تری از قطره دچار تغییر فاز شده و در نتیجه مقدار انرژی ذخیره شده امولسیون کمتر می‌شود. افزون بر این، عوامل هسته‌زا ممکن است شکل‌شناسی و پایداری قطره‌های امولسیون را تغییر دهند.

امروزه افزون بر آزمون DSC، روش T-history نیز توجه زیادی را جلب کرده است. این روش فرایند ذوب و انجماد مواد تغییر فاز را از طریق تغییرات دما با گذشت زمان برای نمونه و مرجع بررسی می‌کند. این روش در مقایسه با روش سنتی DSC، امکان تجزیه و تحلیل مقادیر بیشتری از نمونه را فراهم می‌کند. شکل ۱ ب، نمونه‌هایی از منحنی‌های T-history به‌دست آمده برای امولسیون‌های پارافین OP10E را در آب نشان می‌دهد. وجود گرافیت در امولسیون‌ها، زمان لازم برای آزادسازی انرژی گرمایی ذخیره شده را به میزان درخور توجهی کاهش می‌دهد.

رسانندگی گرمایی

رسانندگی گرمایی، تعیین‌کننده سرعت پرشدن و تخلیه انرژی گرمایی است. به‌منظور کاهش اختلاف دمای تغییر فاز و بهبود پویایی سامانه، رسانندگی گرمایی زیادی نیاز است. از آنجا که اکثر مواد تغییر فاز آلی نسبت به سیال حامل رسانندگی گرمایی کمتر (k) نشان می‌دهند، از این رو این ویژگی در مواد تغییر فاز

جدول ۱- کاهش ابرسرمایش مواد تغییر فاز نانو امولسیونی با استفاده از عوامل هسته‌زا.

ماده تغییر فاز	عامل هسته‌زا	پایدارکننده	اندازه قطره‌ها (nm)	ابرسرمایش ($^\circ\text{C}$)	مرجع
نرمال هگزادکان	SiO_2	BrijL4	۱۰-۱۰۰۰	۱۰	۱۰
Rubitherm RT70HC	SWCNHS	SDS	۱۱۰-۱۶۶	۱/۱	۱۹
نرمال هگزادکان	نرمال اکتاکوسان	BrijL4	۲۰-۱۰۰	۲/۴- ۳/۸	۲۰
Rubitherm RT55	Rubitherm RT70HC	SDS	۹۶-۱۷۳	۰- ۲/۲	۱۹

جدول ۲- مدل‌های رسانندگی گرمایی برای پیش‌بینی رسانندگی گرمایی مواد تغییر فاز امولسیون.

مدل	معادله	مرجع
Maxwell	$k_{PCME} = k_{CF} \cdot \frac{2 \cdot k_{CF} + k_{PCM} + 2 \cdot \varphi_{PCM} \cdot (k_{PCM} - k_{CF})}{2 \cdot k_{CF} + k_{PCM} - \varphi_{PCM} \cdot (k_{PCM} - k_{CF})}$	۲۱
Hamilton-Crosser	$k_{PCME} = k_{CF} \cdot \frac{k_{PCM} + (n-1) \cdot k_{CF} + (n-1) \cdot \varphi_{PCM} \cdot (k_{PCM} - k_{CF})}{k_{PCM} + (n-1) \cdot k_{CF} - \varphi_{PCM} \cdot (k_{PCM} - k_{CF})}$	۲۲
Jefferson	$k_{PCME} = k_{CF} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4 \cdot (1 + 2 \cdot n)^2} \right) + \frac{\pi}{4 \cdot (1 + 2 \cdot n)^2} \cdot \left(\frac{(0.5 + n) \cdot k_A \cdot k_{CF}}{0.5 \cdot k_{CF} + n \cdot k_A} \right)$ $n = 0.403 \cdot \phi^{-1/3} - 0.5$	۲۳

رفتار رئولوژیکی

امولسیون‌ها از نظر ساختار و ترکیب، سامانه‌های پیچیده‌ای هستند و رفتارهای رئولوژیکی مختلف نشان می‌دهند. خواص بسیاری از محصولات امولسیونی به وسیله رفتار رئولوژیکی امولسیون تعیین شده و محاسبات رئولوژیکی به‌عنوان روش تحلیلی برای بررسی ساختار و نیروهای بین اجزای امولسیون استفاده می‌شود. از جمله عوامل تعیین‌کننده گرانروی امولسیون‌ها می‌توان به غلظت فاز پراکنده، اندازه قطره‌ها، برهم‌کنش‌های بین قطره‌ای، نوع پایدارکننده و قطره‌ها به‌علت نیروهای هیدرودینامیکی و کلئیدی، گرانروی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نیروهای هیدرودینامیکی به‌علت حرکت نسبی قطره‌ها در کنار یکدیگر ایجاد می‌شوند [۲۴]. نیروهای کلئیدی میان قطره‌های امولسیون‌ها اثر درخور توجهی بر رئولوژی امولسیون‌ها دارند. مهم‌ترین این نیروها، نیروهای دافعه الکتروستاتیک و فضایی هستند که از نزدیک شدن قطره‌ها به هم جلوگیری می‌کنند. این اثر به‌ویژه در امولسیون‌های تهیه‌شده با استفاده از پایدارکننده‌های یونی مانند ستریمونیوم (ستیل تری متیل آمونیوم) برومید - SDS (CTAB) یا دودسیل تری متیل آمونیوم برومید (DTAB) قابل توجه است [۲۵]:

$$\varphi_{eff} = \varphi \left(1 + \frac{\delta}{r} \right)^3 \quad (1)$$

در این معادله، φ کسر حجمی واقعی و φ_{eff} کسر حجمی مؤثر فاز پراکنده است. برای پایداری فضایی، δ برابر با ضخامت لایه پایدارکننده جذب شده و برای پایداری الکتروستاتیکی متناسب با طول دبابی (k) است. اثر نیروهای دافعه بر رئولوژی امولسیون‌ها به بزرگی δ نسبت به اندازه قطره‌ها (r) بستگی دارد. برای قطره‌های

امولسیونی با افزایش غلظت فاز پراکنده کاهش می‌یابد. همچنین، نتایج حاصل از بررسی رسانندگی گرمایی امولسیون‌های پارافین در آب نشان می‌دهد، رسانندگی گرمایی با ازدیاد دما افزایش می‌یابد [۱۱]. از پارامترهای اثرگذار بر خواص گرمایی پراکنده‌های کلئیدی، جامد یا مایع بودن قطره‌هاست. در شکل ۸ دیده می‌شود، هنگام تغییر فاز قطره‌ها از جامد به مایع، رسانندگی گرمایی نمونه‌های امولسیونی نرمال اکتادکان کاهش درخور توجهی می‌یابد. این کاهش برای قطره‌های قرارگرفته در فاز جامد، نسبت به آن دسته که در فاز مایع قرار دارند، کمتر است. همچنین با افزایش غلظت فاز پراکنده، رسانندگی گرمایی کاهش می‌یابد و نتایج تجربی به خوبی با مدل Hamilton-Crosser مطابقت دارند.

کاهش رسانندگی گرمایی با افزایش غلظت فاز پراکنده، باعث ایجاد محدودیت در عملکرد مواد تغییر فاز امولسیونی برای ذخیره انرژی می‌شود. به‌منظور غلبه بر این مشکل، افزودن نانوذرات با رسانندگی گرمایی زیاد پیشنهاد می‌شود. در جدول ۲، مدل‌های مختلف به‌منظور پیش‌بینی رسانندگی گرمایی امولسیون‌ها معرفی شده است. Xu و همکاران [۱۸] در آزمایشی برای اندازه‌گیری رسانندگی گرمایی نانوامولسیون‌های آب در پلی‌آلفا‌ولفین‌ها مشاهده کردند با افزایش کسر حجمی آب، رسانندگی گرمایی نانوامولسیون‌ها افزایش می‌یابد. به‌گونه‌ای که در کسر حجمی ۸۶٪، رسانندگی گرمایی دارای بیشترین مقدار ۱۶٪ است. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، نتایج تجربی به‌خوبی با مدل Maxwell مطابقت دارند. Cabaleiro و همکاران [۱۱] نیز مشاهده کردند، رسانندگی گرمایی نانوامولسیون‌های پارافین در آب با افزایش کسر حجمی پارافین کاهش می‌یابد. همچنین در مقادیر کم کسر حجمی، زمانی که قطره‌ها در فاز جامد قرار دارند، سازگاری خوبی با مدل Maxwell دیده می‌شود.

برش به قطره‌های مجزا شکسته می‌شوند. Kawaji و Schabart [۲۸] نیز هنگام مطالعه نانوامولسیون‌های آبی، Parafol، RT10 و نرمال هگزادکان افزایش شدید گرانروی با افزایش کسر حجمی فاز پراکنده را گزارش کردند (شکل ۵ الف). با افزایش غلظت فاز پراکنده به بیش از مقدار بحرانی، قطره‌ها چنان به هم فشرده می‌شوند که نمی‌توانند به آسانی جریان یافته و نانوامولسیون ساختار ژل ماندنی می‌یابد. می‌توان گفت اثر غلظت فاز پراکنده بر گرانروی به نیروهای میان قطره‌ها وابسته است.

چند نویسنده به‌طور تجربی تغییرات گرانروی را در شرایطی بررسی کردند که قطره‌های فاز پراکنده تحت تغییر فاز جامد-مایع قرار می‌گیرند. شکل ۵ ب، منحنی‌های گرانروی مربوط به امولسیون‌های RT10 در آب را در محدوده دمایی ۰-۳۰ °C نشان می‌دهد. در حالت کلی، در محدوده دمایی که قطره‌ها در فاز جامد هستند، مقادیر گرانروی بیشتری مشاهده می‌شود.

چگالی

چگالی یکی دیگر از ویژگی‌های مهم گرمافیزیکی است و زمانی که صحبت از مواد تغییر فاز امولسیونی می‌شود، به‌ندرت مورد مطالعه تجربی قرار می‌گیرد. مقادیر چگالی نه تنها برای ارزیابی چگالی انرژی ذخیره‌شده امولسیون‌ها، بلکه برای تعیین میزان تغییرات حجمی آن‌ها در اثر دما و تغییر فاز قطره‌ها نیز ضروری است. در شکل ۵، برخی از مطالعات انجام‌شده درباره اثر غلظت فاز پراکنده و تغییر فاز جامد-مایع بر چگالی مواد تغییر فاز امولسیونی نشان داده شده است. در محدوده دمای ذوب، تغییر درخور توجهی در چگالی امولسیون مشاهده می‌شود (شکل ۵ پ). این کاهش چگالی به دلیل انبساط قطره‌های پارافین، هنگام تغییر فاز از جامد به مایع است. با توجه به اینکه پارافین‌ها نسبت به آب از چگالی کمتری برخوردارند، چگالی امولسیون در اثر افزایش غلظت فاز پراکنده، کاهش پیدا می‌کند. چگالی نانوامولسیون‌ها را می‌توان با معادله میانگین وزنی پیش‌بینی کرد:

$$\frac{1}{\rho_{PCME}} = \frac{\phi_{PCM}}{\rho_{PCM}} + \frac{\phi_{SFT}}{\rho_{SFT}} + \frac{1-\phi_{PCM}-\phi_{SFT}}{\rho_{CF}} \quad (2)$$

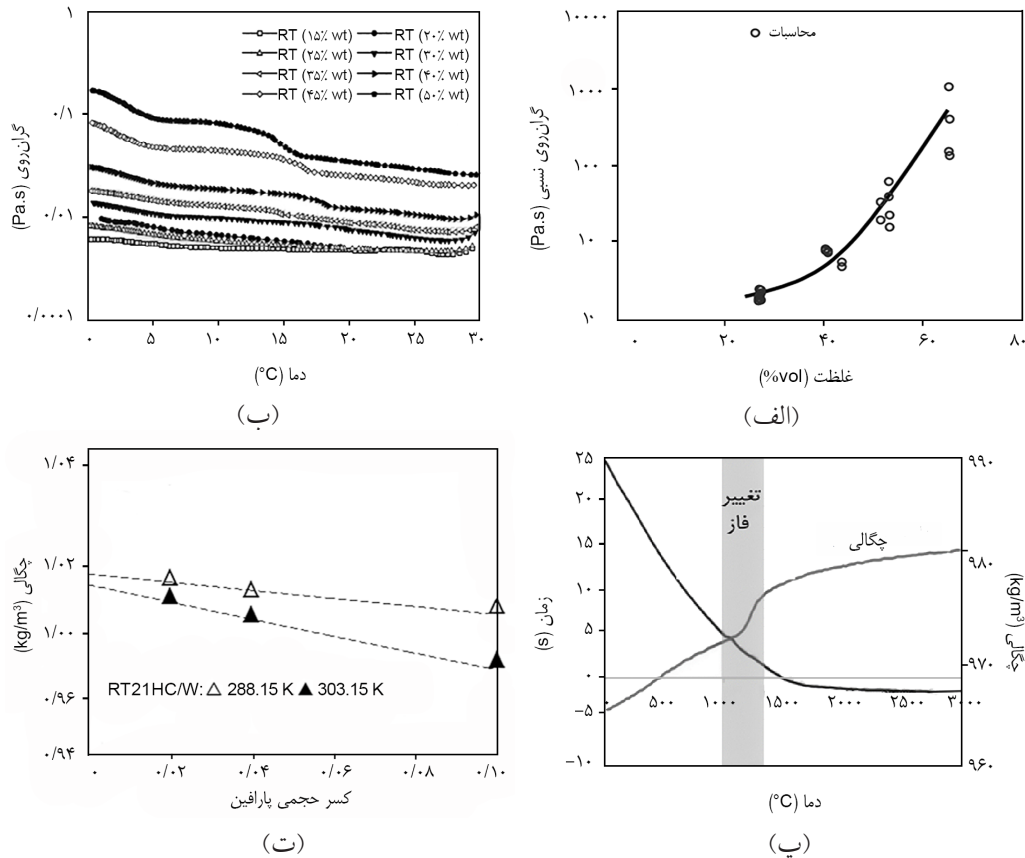
در این معادله، ϕ کسر حجمی و PCME، PCM، SFT و CF به ترتیب ماده تغییر فاز امولسیونی، ماده تغییر فاز، پایدارکننده و سیال حامل هستند. همان‌طور که در شکل ۵ ت نشان داده شده است، تغییرات چگالی نانوامولسیون‌های RT21HC با غلظت فاز پراکنده در دو دمای ۱۵ و ۳۰ °C با رفتار پیش‌بینی‌شده با معادله

درشت ($\delta < r$) اثر نیروهای دافعه بر گرانروی ناچیز است. اما در نانوامولسیون‌ها با وجود قطره‌های بسیار ریز، شعاع مؤثر به دلیل ضخیم‌تر بودن دو لایه الکتریکی ($\delta > r$) بزرگ‌تر از اندازه واقعی قطره‌ها می‌شود. در نتیجه ϕ_{eff} و گرانروی نانوامولسیون به مقدار شایان توجهی افزایش می‌یابد [۲۶].

نانوامولسیون‌ها با توجه به غلظت فاز پراکنده، اندازه قطره‌ها و برهم‌کنش‌های بین قطره‌ای، خواص رئولوژی متفاوتی دارند. همان‌طور که در شکل ۲ پ و ت نشان داده شده است، رفتار رئولوژی نانوامولسیون‌ها وابسته به کسر حجمی فاز پراکنده (ϕ)، از گرانروی (شبه‌مایع) تا کشسان (شبه‌جامد) متفاوت است. آن‌ها می‌توانند به حالت‌های مایع، ژل، شیشه‌ای یا درهم‌فشرده (jammed) وجود داشته باشند [۶]. در نانوامولسیون‌های رقیق ($\phi < 0.05$) قطره‌ها با یکدیگر برهم‌کنش ندارند و به اندازه کافی از یکدیگر فاصله دارند. چنین امولسیون‌هایی، گرانروی به‌نسبت کمی را نشان می‌دهند. با افزایش کسر حجمی فاز پراکنده ($0.05 < \phi < 0.49$)، برهم‌کنش‌های میان قطره‌ها از طریق برخورد قطره‌ها و نیروهای هیدرودینامیکی به‌طور درخور ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و مانع حرکت آن‌ها در فاز پیوسته شده و به افزایش گرانروی منجر می‌شود. با متمرکز شدن بیشتر نانوامولسیون ($0.49 < \phi < 0.58$) به دلیل فشرده‌گی بیشتر قطره‌ها، رفتار گرانروکشسانی مشاهده می‌شود. به‌گونه‌ای که در کسر حجمی‌های $0.58 < \phi < 0.64$ ، هر قطره به‌وسیله قطره‌های مجاور محبوس شده و حرکت قطره‌ها به‌شدت محدود می‌شود. این سامانه‌ها، تحت عنوان شیشه‌های کلئیدی شناخته می‌شوند. هنگامی که کسر حجمی فاز پراکنده از ۰/۶۴ بیشتر می‌شود، قطره‌ها فشرده می‌شوند و تغییر شکل می‌دهند. این تغییر شکل به ذخیره انرژی در قطره‌ها و ایجاد خاصیت کشسانی منجر می‌شود. این نقطه تحت عنوان درهم‌فشرده‌گی تصادفی بیشینه (maximal random jamming, MRJ) شناخته می‌شود. در این جزء حجمی، قطره‌ها به‌دلیل تراکم بسیار زیاد به‌شکل شش‌ضلعی درآمده و نانوامولسیون مانند سامانه بلوری عمل می‌کند [۲۷].

Yu و همکاران، رفتار رئولوژیکی امولسیون‌های آبی تهیه‌شده با ترکیب پایدارکننده‌های غیریونی Tween80 و Span80 با کسر حجمی ۶۰-۱۰٪ را بررسی کردند که دارای قطره‌هایی با ابعاد نانومتری بودند. مطابق نتایج تا کسر حجمی ۳۰٪، امولسیون‌ها رفتار نیوتنی نشان می‌دهند. در حالی که در کسر حجمی‌های بیشتر، رفتار غیرنیوتنی روان‌شوندگی برشی مشاهده می‌شود.

رفتار شبه‌پلاستیک این نمونه‌ها را می‌توان به ساختار شبکه‌ای قطره‌های نانوامولسیون‌ها نسبت داد که به تدریج با افزایش سرعت



شکل ۵- (الف) گرانروی نسبی امولسیون‌های مختلف پارافین در آب به‌عنوان تابعی از کسر حجمی پارافین [۲۸]، (ب) تغییرات گرانروی با دما و غلظت فاز پراکنده در امولسیون‌های آبی پارافین تجاری RT10 [۲۹]، (پ) تغییرات چگالی حین سردکردن امولسیون پارافین در آب [۳۰] و (ت) وابستگی چگالی به غلظت فاز پراکنده در نانوامولسیون‌های پارافین تجاری RT21HC در آب [۱۱].

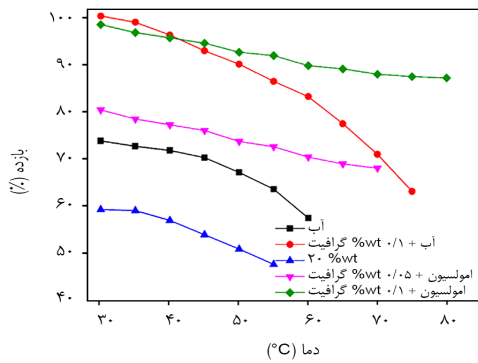
از انرژی خورشیدی نیز مانند اکثر منابع انرژی تجدیدپذیر، به‌طور متناوب امکان‌پذیر بوده که باعث عدم تطابق تولید و مصرف انرژی شده است. از این رو، افزون بر افزایش بازده در جذب انرژی خورشیدی، ذخیره انرژی اضافی برای استفاده بعدی به یکی از چالش‌های اصلی برای تقویت و بهبود تأسیسات خورشیدی تبدیل شده است.

از تدابیر جالب، استفاده از مواد تغییر فاز نانوامولسیون برای جذب مستقیم تابش خورشیدی است. در این رویکردها، خاصیت جذب انرژی نانوامولسیون‌ها با افزودن نانوساختارهای کربن، افزایش می‌یابد. Agrešti و همکاران [۱۹] دریافتند، افزودن نانولوله‌های مخروطی کربنی تک‌دیواره (SWCNHs) به فاز پیوسته یا پراکنده، باعث افزایش جذب نوری نانوامولسیون‌های RT70HC در آب می‌شود. نتایج نشان می‌دهند، نمونه تهیه‌شده با درصد بیشتری از SWCNHs در نرمال هگزان (که به‌عنوان حلال در طول فرایند امولسیون‌سازی استفاده می‌شود)، جذب نور بیشتری دارد. این خاصیت توسط Wang و همکاران [۳۱] نیز گزارش شده است.

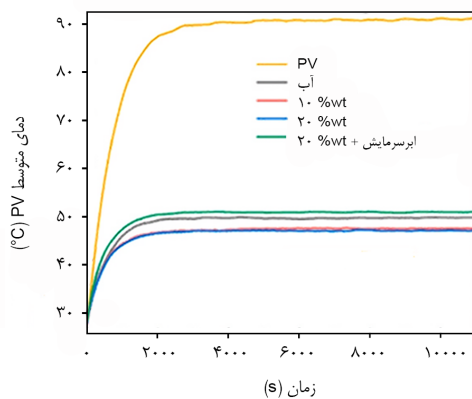
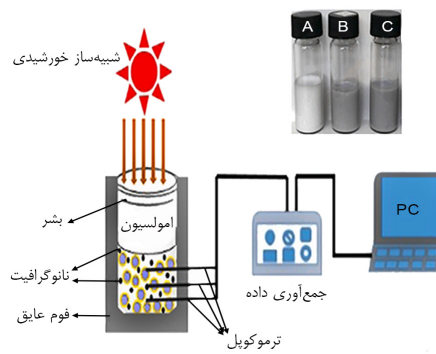
میانگین وزنی مطابقت دارد.

کاربردها

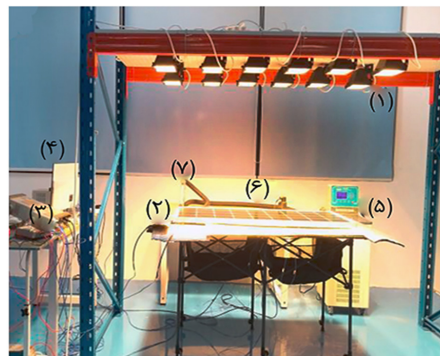
مواد تغییر فاز نانوامولسیون، سیالات ثانویه‌ای هستند که برای استفاده در سامانه‌های گرمایی که به ظرفیت ذخیره انرژی گرمایی زیاد یا در شرایط تقریباً هم‌دما به تبادل انرژی نیاز دارند، مناسب هستند. با این حال، توسعه این سیالات هنوز در مراحل اولیه است و در نتیجه مطالعات انجام‌شده مربوط به استفاده از این نانوامولسیون‌ها در کاربردهای عملی بسیار محدود است. مطالعات تجربی و عددی نشان می‌دهد، مواد تغییر فاز نانوامولسیون به‌عنوان مایعات ثانویه برای طیف وسیعی از کاربردها مانند افزایش ذخیره‌سازی مخازن خورشیدی، بهبود عملکرد خنک‌کنندگی در باتری‌های یون لیتیم یا کمک به مدیریت سامانه‌های تهویه مطبوع، می‌توانند مناسب باشند. فناوری‌های برپایه انرژی خورشیدی از مؤثرترین روش‌های کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی و مواجهه با مشکلات اخیر در حوزه انرژی و گرمایش کره زمین است. با وجود این، استفاده



(الف)



(ب)



شکل ۶- (الف) وابستگی دمایی بازده جذب یک جمع کننده خورشیدی جذب مستقیم در آب و امولسیون های حاوی غلظت های مختلف نانو ذرات گرافیت [۳۱]، (ب) وابستگی زمانی دمای متوسط در یک واحد PV با سامانه های خنک کننده مختلف (هوا، آب و مواد تغییر فاز نانوامولسیونی با غلظت های مختلف) [۳۲].

خنک کننده برای اتلاف گرما وجود دارد. Wang و همکاران [۳۳] به طور تجربی و نظری، عملکرد نانوامولسیون های OP28E، ۱۰ و ۲۰٪ وزنی در آب را به عنوان خنک کننده های مایع در باتری یون لیتیم ارزیابی کردند. هر دو نانوامولسیون OP28E، مدیریت گرمایی بهتری نسبت به آب نشان دادند.

طراحی و بهره برداری از تجهیزات مورد نیاز برای آماده سازی، فراوری، ذخیره سازی و حمل و نقل نانوامولسیون های به کاررفته در ذخیره انرژی گرمایی یا سایر کاربردها، مستلزم برخورداری از دانش کافی درباره خواص گرمافیزیکی مانند چگالی، گرانروی و رسانندگی گرمایی است. با این حال پرداختن به ماهیت ناپایدار این مواد آسان نیست. راه مؤثری برای مدیریت این موضوع، شبیه سازی عددی و مدل سازی فرایند براساس داده های تجربی است. افزون بر این، باید از طول عمر سامانه اطمینان حاصل شود. از این رو، لازم است تمام مراحل یاد شده از سطح آزمایشگاهی با سامانه های ذخیره انرژی گرمایی در ابعاد صنعتی ادغام شوند.

شکل ۶ الف وابستگی دمایی بازده جذب یک جمع کننده خورشیدی جذب مستقیم را برای آب و امولسیون های حاوی غلظت های مختلف نانوذرات گرافیت به همراه عکسی از نمونه های مورد مطالعه و نمایی از دستگاه آزمایشی نشان می دهد. مطابق نتایج، برای امولسیون حاوی ۲۰٪ وزنی پارافین و ۰/۱٪ وزنی نانوذرات گرافیت، بازده جذب در دمای ۸۰-۲۵ °C و ۸۶٪ است.

در فناوری های فتوولتایی (PV)، کنترل دمای واحدهای PV برای جلوگیری از گرمایش بیش از حد مسئله کلیدی است، زیرا می تواند باعث آسیب های برگشتناپذیر و کاهش عمر مفید سامانه شود. Feng و همکاران [۳۲] با هدف افزایش عملکرد واحدهای PV، پتانسیل نانوامولسیون های OP35E در آب را بررسی کردند. همان طور که در شکل ۶ ب دیده می شود، با جایگزینی نانوامولسیون OP35E ۲۰٪ وزنی با آب، دمای واحد ۵/۳٪ کاهش و حداکثر توان خروجی ۱۸/۴٪ افزایش می یابد.

با توجه به کوچکی اجزای الکترونیکی، نیاز به تدابیر پیشرفته

مناسب باشند. بدین ترتیب، نانوامولسیون‌های برپایه روغن‌های گرمایی یا محلول‌های آب و گلیکول هنوز کاملاً ناشناخته هستند، در حالی که می‌توانند به‌عنوان سیالات انتقال گرما در محدوده دمایی بزرگ‌تر از آب عمل کنند.

۲- عوامل هسته‌زای جدید برای کاهش ابرسرمایش قطره‌های فاز پراکنده‌شده باید بررسی شوند. افزودن چنین نانو ساختارهایی به مواد تغییر فاز نانوامولسیون می‌تواند بر افزایش رسانندگی گرمایی و بهبود جذب تابش خورشیدی مؤثر باشد.

۳- به‌منظور کاهش توان مصرفی در پمپ‌کردن لازم است تا از افزایش گران‌روی جلوگیری شود. پایداری، ابرسرمایش و گران‌روی به‌واسطه اندازه قطره‌های فاز پراکنده تا حدودی به یکدیگر مرتبط هستند. از این رو، برای تجزیه و تحلیل اثر پارامترهای فرمول‌بندی بر عملکرد نهایی نانوامولسیون مطالعات بیشتری نیاز است.

در پژوهش حاضر با تمرکز بر مشخصات اصلی مواد تغییر فاز نانوامولسیون به بررسی کاربرد بالقوه این مواد در سامانه‌های ذخیره‌سازی و مدیریت انرژی گرمایی پرداخته شده است. با وجود قابلیت بالقوه این مواد در کاربردهای گرمایی مختلف برای دستیابی به مزیت رقابتی نسبت به سیالات انتقال گرمای معمولی در سطح صنعتی، لازم است که به‌طور ویژه، محدودیت‌هایی مانند ناپایداری، ابرسرمایش و افزایش گران‌روی مورد توجه قرار گیرند و به حداقل برسند. مسیرهای پژوهشی آینده را می‌توان به‌طور زیر ترسیم کرد: ۱- اکثر مطالعات درباره فرمول‌بندی نانوامولسیون‌های پارافین در آب متمرکز شده‌اند، در حالی که سایر مواد تغییر فاز آلی، به‌ویژه مواد تغییر فاز زیستی می‌توانند برای طیف وسیعی از کاربردها

مراجع

- Su W., Darkwa J., and Kokogiannakis G., Review of Solid-Liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **48**, 373-391, 2015.
- Zou D., Feng Z., Xiao R., Qin K., Zhang J., Song W., and Tu Q., Preparation and Flow Characteristic of a Novel Phase Change Fluid for Latent Heat Transfer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **94**, 2292-2297, 2010.
- Jamshidi H. and Mahdavian A.R., Role of Polymers in Developing Phase Change Materials for Energy Storage: A Review on Encapsulation Methods and Their Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 179-212, 2020.
- Fischer L., Maranda S., Stamatou A., von Arx S., and Worlitschek J., Experimental Investigation on Heat Transfer with a Phase Change Dispersion, *Appl. Thermal. Eng.*, **147**, 61-73, 2019.
- Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., and Buddhi D., Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications, *Renew. Sust. Energy. Rev.*, **13**, 318-345, 2009.
- Abbasian Chaleshtari Z., Zhou M., and Foudazi R., Nano-emulsion Polymerization and Templating: Potentials and Perspectives, *J. Appl. Phys.*, **131**, 150902, 2022.
- Liu L., Niu J., and Wu J.-Y., Preparation of Stable Phase Change Material Emulsions for Thermal Energy Storage and Thermal Management Applications: A Review, *J. Mater.*, **15**, 2022.
- Huang L., Günther E., Doetsch C., and Mehling H., Subcooling in Pcm Emulsions—Part 1: Experimental, *Thermochimica Acta.*, **509**, 93-99, 2010.
- Farkhani A., Babae S., and Mirzaei M., Hydrophilic-Lipophilic Balance of Emulsifiers and Methods for Determination the Emulsion System Stability, *Polymerization*, **9**, 4-17, 2020.
- Zhang X., Niu J., and Wu J.-y., Evaluation and Manipulation of the Key Emulsification Factors toward Highly Stable Pcm-Water Nano-Emulsions for Thermal Energy Storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **219**, 110820, 2021.
- Vilasau J., Solans C., Gomez M., Dabrio J., Mújika-Garai R., and Esquena J., Stability of Oil-in-Water Paraffin Emulsions Prepared in a Mixed Ionic/Nonionic Surfactant System, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **389**, 222-229, 2011.
- Shao J., Darkwa J., and Kokogiannakis G., Development of a Novel Phase Change Material Emulsion for Cooling Systems, *Renew. Energy*, **87**, 509-516, 2016.
- Cabaleiro D., Agresti F., Barison S., Marcos M.A., Prado J.I., Rossi S., Bobbo S. et al., Development of Paraffinic Phase Change Material Nanoemulsions for Thermal Energy Storage and Transport in Low-Temperature Applications, *Appl. Thermal. Eng.*, **159**, 113868, 2019.
- Salimian S., Montazer M., and Rashidi A.S., Thermal Regulating Nanofibers Composite from Polyethylene Glycol, Poly(vinyl alcohol) and Titanium Dioxide Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 385-396, 2020.
- Hagelstein G. and Gschwander S., Reduction of Supercooling in Paraffin Phase Change Slurry by Polyvinyl Alcohol, *J. Int. Acad. Refrig.*, **84**, 67-75, 2017.

16. Wang F., Zhang C., Liu J., Fang X., and Zhang Z., Highly Stable Graphite Nanoparticle-Dispersed Phase Change Emulsions with Little Supercooling and High Thermal Conductivity for Cold Energy Storage, *Appl. Energy*, **188**, 97-106, 2017.
17. Kawanami T., Togashi K., Fumoto K., Hirano S., Zhang P., Shirai K., and Hirasawa S., Thermophysical Properties and Thermal Characteristics of Phase Change Emulsion for Thermal Energy Storage Media, *Energy J.*, **117**, 562-568, 2016.
18. Xu J., Hammouda B., Cao F., and Yang B., Experimental Study of Thermophysical Properties and Nanostructure of Self-Assembled Water/Polyalphaolefin Nanoemulsion Fluids, *Adv. Mech. Eng.*, **7**, 1-8, 2015.
19. Agrešti F., Fedele L., Rossi S., Cabaleiro D., Bobbo S., Ischia G., and Barison S., Nano-Encapsulated Pcm Emulsions Prepared by a Solvent-Assisted Method for Solar Applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **194**, 268-275, 2019.
20. Liu L., Niu J., and Wu J.-Y., Formulation of Highly Stable Pcm Nano-Emulsions with Reduced Supercooling for Thermal Energy Storage Using Surfactant Mixtures, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **223**, 1-13, 2021.
21. Kumar S., Bhoopal R., Sharma P., Beniwal R., and Singh R., Non-Linear Effect of Volume Fraction of Inclusions on the Effective Thermal Conductivity of Composite Materials: A Modified Maxwell Model, *Sci. Res.*, **1**, 10-18, 2011.
22. Hamilton R.L. and Crosser O.K., Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, 187-191, 1962.
23. Jefferson T.B., Witzell O.W., and Sibbitt W.L., Thermal Conductivity of Graphite—Silicone Oil and Graphite-Water Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 1589-1592, 1958.
24. Tadros T., Application of Rheology for Assessment and Prediction of the Long-Term Physical Stability of Emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **108-109**, 227-258, 2004.
25. Helgeson M.E., Colloidal Behavior of Nanoemulsions: Interactions, Structure, and Rheology, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **25**, 39-50, 2016.
26. Abbasian Chaleshtari Z., Salimi-Kenari H., and Foudazi R., Interdroplet Interactions and Rheology of Concentrated Nanoemulsions for Templating Porous Polymers, *Langmuir*, **37**, 76-89, 2021.
27. Erramreddy V.V. and Ghosh S., Influence of Emulsifier Concentration on Nanoemulsion Gelation, *Langmuir*, **30**, 11062-11074, 2014.
28. Schalbart P. and Kawaji M., Comparison of Paraffin Nanoemulsions Prepared by Low-Energy Emulsification Method for Latent Heat Storage, *Int. J. Therm. Sci.*, **67**, 113-119, 2013.
29. Huang L., Petermann M., and Doetsch C., Evaluation of Paraffin/Water Emulsion as a Phase Change Slurry for Cooling Applications, *Energy J.*, **34**, 1145-1155, 2009.
30. Vasile V., Necula H., Badea A., Revellin R., Bonjour J., and Haberschill P., Experimental Study of the Heat Transfer Characteristics of a Paraffin-in-Water Emulsion Used as a Secondary Refrigerant, *J. Int. Acad. Refrig.*, **88**, 1-7, 2018.
31. Wang F., Liu J., Fang X., and Zhang Z., Graphite Nanoparticles-Dispersed Paraffin/Water Emulsion with Enhanced Thermal-Physical Property and Photo-Thermal Performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **147**, 101-107, 2016.
32. Feng J., Huang J., Ling Z., Fang X., and Zhang Z., Performance Enhancement of a Photovoltaic Module Using Phase Change Material Nanoemulsion as a Novel Cooling Fluid, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **225**, 268-259, 2021.
33. Wang F., Cao J., Ling Z., Zhang Z., and Fang X., Experimental and Simulative Investigations on a Phase Change Material Nano-Emulsion-Based Liquid Cooling Thermal Management System for a Lithium-Ion Battery Pack, *Energy J.*, **207**, 360-407, 2020.