دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هفتم، شماره‌ی ۲۸
پاییز ۱۳۹۵، صفحات ٦-۱

سنتز و آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت ماده تغییر فاز دهنده – CuO در طول فرآیند ذوب

علیرضا حقیقی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
a.haghighi.04321@gmail.com

زهرا جوانشیر
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
z_chem2005@yahoo.com

عزیز باباپور
گروه مهندسی شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
Babapoor2006@yahoo.com

چکیده

امروزه به دلیل روند رو به افزایش جمعیت و نیازهای انسانی و به تبع افزایش آن مصرف انرژی، پدیده بحران انرژی در جهان وجود دارد. باد، آب، بیوگاز و زمین گرمایی از منابع انرژی پاک هستند. طبیعی است که استفاده از این انرژی‌ها عدم آلودگی محیط زیست را به همراه خواهد داشت. یکی از مهم‌ترین روش‌های ذخیره سازی انرژی حرارتی استفاده از مواد تغییرفاز دهنده است. این مواد با همه مزایا، یکسری مشکلاتی از جمله پایین بودن ضریب هدایت حرارتی دارند. در این تحقیق، از پارافین به عنوان مواد تغییر فاز دهنده و از نانو ذره CuO به عنوان بهبود دهنده خواص حرارتی در فرآیند ذوب استفاده شد. به منظور بررسی خواص و رفتار حرارتی نانوکامپوزیت از قبیل دماهای تغییر فاز، گرمای نهان ذوب و هم‌چنین مورفولوژی نانوکامپوزیت‌ها، به ترتیب تست‌های DSC، SEM، FT-IR بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. داده‌های DSC حاکی از آن است که در فرآیند ذوب، درصد وزنی نانوکامپوزیت CuO_3 شرایط بهینه دارد. تصاویر SEM نشان دهنده توزیع و پخش نانو ذرات بصورت متناسب در پارافین می‌باشند. در جهت تایید تشکیل نانوکامپوزیت‌ها، نانوذرات و پارافین با استفاده از تکنیک FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج طیف‌ها تشکیل نانوکامپوزیت‌ها را تایید کردند.

کلیدواژه: نانوکامپوزیت، مواد تغییر فازدهنده، نانوذره، بهینه‌سازی انرژی، گرمای نهان ذوب.

مقدمه

- انرژی

مهم‌ترین آثار گرمایش زمین عبارتند از آب شدن صخره‌های یخی، تغییر چرخه آب در کره زمین و طوفان‌های شدید که زندگی تمام موجودات زنده اعم از گیاهان، جانوران و انسان‌ها را در مخاطره قرار داده است. برای جلوگیری از مشکلات مذکور تصمیم بر کاهش میزان گازهای گلخانه‌ای گرفته شده است [۱]. امروزه به دلیل روند رو به افزایش جمعیت، نیازهای انسانی و به تبع افزایش آن مصرف انرژی، پدیده بحران انرژی را در جهان شاهد هستیم. مصرف بیش از اندازه انرژی حاصل از سوخت‌های فسیلی هم‌زمان با رشد سریع اقتصاد جوامع می‌باشد. که به دلیل تغییرات آب و هوا، امنیت زیست محیطی و توسعه اقتصاد محلی، کاهش انرژی‌های فسیلی و نیاز روز افزون به انرژی باعث استفاده از انرژی‌های نو هم‌چون باد، آب، بیوگاز و زمین گرمایی که از منابع انرژی پاک هستند، می‌شود. طبیعی است که استفاده از این انرژی‌ها عدم آلودگی محیط زیست را به همراه خواهد داشت [۲].

- مواد تغییر فاز دهنده

یکی از مهم‌ترین روش‌های ذخیره سازی انرژی حرارتی، (PCMs[1]) یا همان مواد تغییر فاز دهنده است، موادی که در مواقع لزوم تغییر فاز می‌دهند. این مواد انرژی را در شکل‌های مختلف در خود ذخیره کرده و در مواقع لزوم آزاد می‌کنند. این مواد با اثراتی مانند افزایش ضریب انتقال حرارت، افزایش ظرفیت گرمایی، پایداری حرارتی و شیمیایی موجب ذخیره سازی انرژی حرارتی می‌شوند. فناوری نانو در این بین با قابلیت جذب و ذخیره بالای انرژی حرارتی از روش‌های نوین این فناوری است [۳]. یکی از روش‌های ذخیره انرژی حرارتی، ذخیره گرمای نهان است که می‌تواند بر پایه ماده تغییر فاز دهنده (PCM) باشد. گرمای نهان مواد PCM را می‌توان از تغییر حالات جامد-جامد، جامد-مایع و یا جامد-گاز به دست آورد، تغییر حالت مایع-گاز به دلیل این‌که برای ذخیره گاز حجم یا فشار زیادی مورد نیاز است و گرمای نهان مایع-گاز نیز کم‌تر از تحول مایع-جامد است. در ضمن تغییر حالت جامد-جامد نیز بسیار کند بوده و انرژی حرارتی زیادی منتقل نمی‌شود. بنابراین بیش‌تر مواد تغییرفاز دهنده موادی هستند که طی فرآیند تغییر حالت از جامد به مایع، انرژی را ذخیره می‌کنند. این مواد در واقع گرمای نهان را ذخیره می‌کنند و از پیوند شیمیایی برای ذخیره و آزادسازی انرژی حرارتی استفاده می‌کنند [۴].

- خصوصیات مواد تغییرفازدهنده (PCM)

یکی از خواص برجسته مواد تغییر فاز دهنده این است که این مواد در یک محدوده دمایی مشخص تغییر فاز می‌دهند، این مواد با افزایش دمای محیط گرم می‌شوند تا به نقطه ذوب خود برسند، با رسیدن به این نقطه علی‌رغم ادامه افزایش دما، دمای این مواد و محیط اطراف آن به دلیل این‌که در حال تغییر فاز است ثابت مانده و در برابر افزایش دما، مقاومت نشان می‌دهد [۵]. در ابتدا مواد تغییرفاز دهنده‌ی جامد-مایع به صورت ذخیره‌ساز حرارت محسوس عمل می‌کنند، درجه حرارتشان به محض جذب حرارت زیاد می‌شود. برخلاف اکثر مواد ذخیره‌کننده‌ی حرارت محسوس، زمانی که مواد تغییرفازدهنده‌ها (PCM) به دمایی رسند که در آن‌ها تغییر فاز رخ می‌دهد (دمای ذوب)، مقادیر زیادی از گرما را در یک دمای ثابت جذب می‌کنند. ماده‌ی تغییرفازدهنده هم‌چنان به جذب گرما بدون افزایش قابل توجهی در دما ادامه می‌دهد، تا زمانی که همه‌ی ماده به فاز مایع تبدیل شود. هنگامی که درجه‌ی حرارت محیط اطراف یک مایع تغییر فازدهنده (PCM) کاهش می‌یابد، ماده‌ی تغییرفازدهنده جامد می‌شود و گرمای نهان ذخیره شده‌ی خود را آزاد می‌کند [۶-۷]. اکثر مواد تغییرفازدهنده (PCM) را می‌توان در یکی از سه گروه آلی، غیر آلی (معدنی) و ترکیبی تقسیم بندی کرد.

1- Phase Change Materials (PCMs).

- محدوده دمایی مواد تغییر فاز دهنده

مواد تغییر فازدهنده (PCM) را بر اساس محدوده درجه حرارت که در آن انتقال فاز (TES[1]) رخ می‌دهد، می‌توان به ۳ گروه اصلی تقسیم کرد:

۱- دمای پایین مواد تغییرفازدهنده (PCM) با انتقال فاز در زیر دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد که معمولاً در تهویه هوا و صنایع غذایی استفاده می‌شود.

۲- دمای متوسط مواد تغییرفازدهنده (PCM) با انتقال فاز در محدوده دمایی ۹۰-۱۵ درجه سانتی‌گراد با کاربردهای پزشکی، خورشیدی، الکترونیک و ذخیره انرژی، محبوب-ترین گروه است.

۳- دمای بالای مواد تغییرفازدهنده (PCM) با انتقال فاز بالای ۹۰ درجه سانتی‌گراد عمدتاً در صنعت و کاربردهای هوا و فضا به کار می‌رود [۸].

- پارافین‌ها

یکی از مهم‌ترین گروه‌های مواد تغییرفازدهنده‌ی آلی، پارافین است. پارافین‌ها، هیدروکربن‌های خطی آب‌گریز محصول پالایش نفت‌خام بوده که فرمول آن‌ها C_nH_{2n+2} می‌باشد. نقطه‌ی ذوب و گرمای نهان ذوب آن‌ها با افزایش طول زنجیر، افزایش می‌یابد. این مواد از لحاظ شیمیایی بی‌اثر می‌باشند، در زیر دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار هستند، تغییر حجم کمی هنگام ذوب دارند و در حالت مایع فشار بخار آن‌ها پایین است. به دلیل وجود این خواص، سیستم‌های دارای پارافین چرخه‌ی انجماد و ذوب بسیار طولانی دارند. این محصولات غیرسمی، قابل اطمینان، ارزان و غیرخورنده می‌باشند و دارای خاصیت هسته‌گذاری خودبه‌خودی هستند. ذوب و انجماد هیدروکربن‌های دارای ۱۳ تا ۱۸ کربن، در محدوده‌ی ۵/۵ تا ۶۱/۴ درجه‌ی سانتی‌گراد است. با انتخاب تعداد اتم کربن، تغییر فاز می‌تواند در محدوده‌ی دمایی مطلوبی صورت پذیرد. پارافین‌ها به عنوان مواد ذخیره‌ساز گرمای نهان، به خاطر در دسترس بودن در محدوده‌های دمایی زیاد، استفاده می‌شوند [۱۰-۹]. با در نظر گرفتن هزینه‌ها، فقط پارافین‌های درجه فنی می‌توانند به عنوان ماده‌ی تغییر فازدهنده در سیستم‌های ذخیره‌ی گرمای نهان استفاده شوند. هیدروکربن‌های زنجیره خطی یکی از مهم‌ترین نوع ماده‌ی تغییر فازدهنده در زمینه‌ی ذخیره و بازیابی انرژی گرمایی و منسوجات تنظیم‌کننده‌ی دما می‌باشند [۱۱]. با وجود برخی مشخصه‌های مطلوب مثل ذوب متجانس و خاصیت هسته‌زایی خوب، پارافین‌ها برخی از خواص نامطلوب را نشان می‌دهند؛ مانند هدایت حرارتی کم، ناسازگاری با ظرف‌های پلاستیکی تا حدی قابلیت اشتعال [۱۲-۹].

مواد و روش‌ها

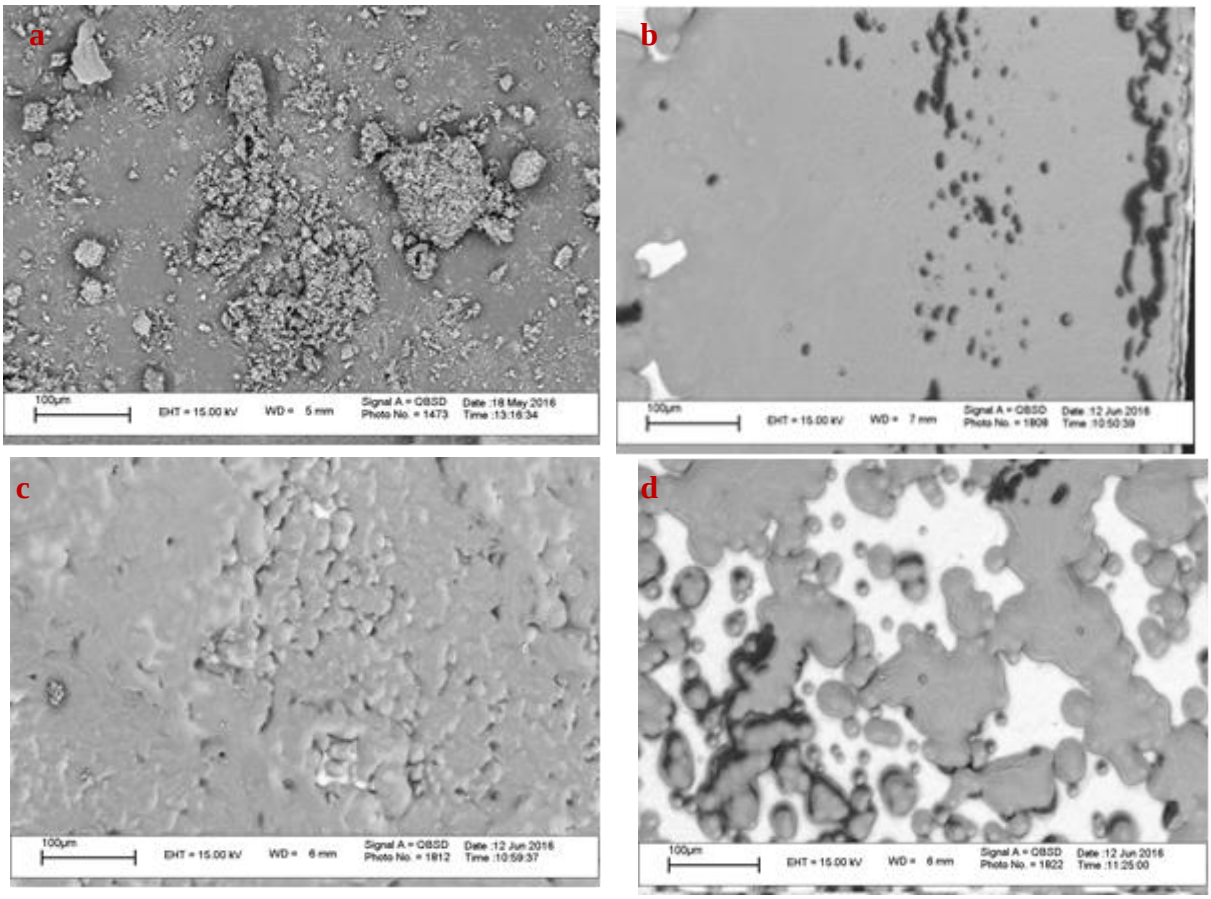
پارافین مایع و جامد از شرکت مرک آلمان و نانوذره CuO از شرکت مرک آلمان خریداری شد. تمامی مواد بدون هیچ گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه نانوکامپوزیت ٪۱ وزنی، ۱۰ گرم از پارافین مبنا به همراه ۰/۵ گرم سدیم سولفات مخلوط شد. سپس ۰/۱۰۶۱ گرم از نانوذره مورد نظر برای تهیه نانوکامپوزیت به آن اضافه گردید و به مدت ۴-۳ ساعت روی هیتر در دمایی که پارافین بخار نشود توسط مگنت به هم زده شد و نانوکامپوزیت ٪۱ وزنی تهیه گردید. سایر درصدهای وزنی نانوکامپوزیت‌ها نیز به روش مشابه سنتز شده است.

یافته‌ها و بحث

مورفولوژی سطح

جهت بررسی مورفولوژی نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها از تست SEM استفاده شد. شکل (۱)، تصاویر SEM برخی از نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات به-صورت یکنواخت در داخل پارافین توزیع شده‌اند.

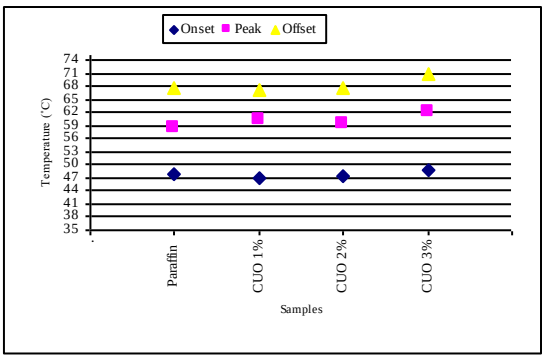
1-Thermal Energy Storage



شکل ۱: تصاویر SEM (a) نانوذره خالص CuO در اندازه 100µm (b) نانوکامپوزیت ۱٪ CuO (c) نانو کامپوزیت ۲٪ CuO (d) نانوکامپوزیت ۳٪ وزنی Cuo

آنالیز حرارتی

جهت آنالیز حرارتی نمونه‌ها، از تست DSC استفاده شد. این دستگاه اطلاعات مختلفی راجع به دماهای تغییرفاز و آنتالپی می‌دهد. شکل (۲) نتایج آنالیز حرارتی را نشان می-دهد.



شکل ۲: دماهای تغییر فاز پارافین و نانوکامپوزیت CuO در فرآیند ذوب

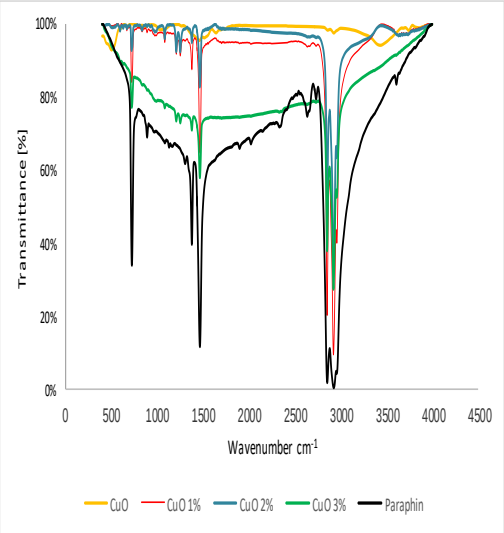
طبق این شکل مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت ۳٪ CuO به ترتیب، بیش‌ترین دمای Onset را با دمای (۴۹°C) نسبت

به نانوکامپوزیت ٪۲ CuO با دمای (۴۷/۶°C) و نانوکامپوزیت ٪۱ CuO با دمای (۴۶/۹°C) دارد. هم‌چنین نانوکامپوزیت ٪۳ CuO به ترتیب، بیش‌ترین دمای Offset را با دمای (۷۰/۷°C) نسبت به نانوکامپوزیت ٪CuO۲ با دمای (۶۷/۶°C) و نانوکامپوزیت ٪CuO۱ با دمای (۶۷/۲°C) دارد.

از طرفی نانوکامپوزیت ٪۳ CuO به ترتیب، بیش‌ترین دمای Peak را با دمای (۶۲/۳°C) نسبت به نانوکامپوزیت ٪CuO۱ با دمای (۶۰/۲°C) و نانوکامپوزیت ٪۲ CuO با دمای (۵۹/۳°C) دارد.

آنالیز (FT-IR[1])

در جهت تایید تشکیل کامپوزیت CuO، نانوذرات CuO و پارافین با استفاده از تکنیک FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. شکل (۳) طیف‌های FT-IR این مواد را به صورت مقایسه‌ای نشان می‌دهد. طیف‌های مربوط به پارافین دارای پیک‌های $۲۸۴۵cm^{-۱}$ و $۲۹۱۵cm^{-۱}$ مربوط به ارتعاش کششی C-H، پیک‌های $۱۳۷۵cm^{-۱}$ و $cm^{-۱}$ ۱۴۵۵ مربوط به ارتعاش خمشی CH_2 می‌باشند [۱۳]. در نانو ذرات CuO، پیک‌های موجود در $۷۲۰cm^{-۱}$ را می‌توان به ارتعاشات کششی پیوندهای CuO نسبت داد [۱۴]. پیک‌های $۱۴۶۴/۵۶cm^{-۱}$ و $۲۸۵۰/۳۲cm^{-۱}$ $۲۹۱۹/۶۶cm^{-۱}$ در نانوکامپوزیت٪Cuo۱ مربوط به پارافین و پیک $۷۲۲/۴۰cm^{-۱}$ مربوط به ارتعاشات کششی CuO می‌باشد. پیک‌های $۲۸۵۰/۵۱cm^{-۱}$ و $۲۹۱۹/۹۱cm^{-۱}$ در نانو کامپوزیت ٪CuO۲ مربوط به پارافین و پیک $۷۲۱/۰۸cm^{-۱}$ مربوط به ارتعاشات کششی CuO می‌باشد. پیک‌های $۲۸۵۰/۳۳cm^{-۱}$ و $۲۹۱۹/۹۱cm^{-۱}$ در نانو کامپوزیت ٪۳ CuO مربوط به پارافین و پیک $۷۲۳/۱۴cm^{-۱}$ مربوط به ارتعاشات کششی CuO می‌باشد. از آن‌جا که طیف‌های حاصل از کامپوزیت به طیف‌های پارافین و نانو ذره CuO شباهت دارد، این نشان دهنده تشکیل کامپوزیت می‌باشد.



شکل ۳: نمودار مقایسه نانوذره و کامپوزیت های CuO و پارافین

نتیجه‌گیری

از ترکیب نانوذرات CuO و پارافین به عنوان مواد تغییرفازدهنده و سدیم سولفات به عنوان مواد نگهدارنده، فرم جدید و پایداری از نانوکامپوزیت مواد تغییرفازدهنده ساخته شده است. به منظور بررسی خواص و رفتار حرارتی الیاف نانو کامپوزیت و هم‌چنین ساختار مورفولوژی آن‌ها تست‌های DSC، SEM و FT-IR بر روی نمونه‌ها انجام گرفته است. بر اساس نمونه‌های تست SEM، مشاهده می‌شود نانو ذرات به خوبی در PCM توزیع و پخش شده‌اند و داده‌های DSC حاکی از آن است که در نمودار فرآیند ذوب در مقایسه نانوکامپوزیت‌های CuO با پارافین طبق شکل (۲) مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت ٪۳ CuO به ترتیب، بیش‌ترین دمای ورودی را با دمای (۵۰/۳°C) نسبت به نانوکامپوزیت ٪CuO۱ با دمای (۴۹/۲°C) و نانوکامپوزیت ٪CuO۲ با دمای (۴۸/۲°C) دارد.

1 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

طبق شکل (۲) مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت ٪۱ CuO به ترتیب، بیش‌ترین دمای خروجی را با دمای (۳۰°C) نسبت به نانوکامپوزیت ٪CuO۳ با دمای (۲۹°C) و نانوکامپوزیت ٪۲ CuO با دمای (۲۷°C) دارد.

طبق شکل (۲) مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت ٪۳ CuO به ترتیب، بیش‌ترین دمای Peak را با دمای (۴۲/۹°C) نسبت به نانوکامپوزیت ٪CuO۱ با دمای (۴۱/۲°C) و نانوکامپوزیت ٪۲ CuO با دمای (۳۸/۷°C) دارد.

منابع

[1] Heyden, H., 2008, Doctorate Thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München.

[۲] گلاوی، م؛ ۱۳۸۹، انرژی های نو و جایگاه جهان اسلام، چهارمین کنگره بین المللی جغرافی دانان جهان اسلام.

[۳] شیخ جابری، ف؛ شریعتی نیاسر، م؛۱۳۹۰، استفاده از فناوری نانو در ذخیره‌سازی انرژی حرارتی، ماهنامه فناوری نانو، سال دهم، شماره ۴.

[4] Peng, X., Xiaohua, G., Bowen, C., Yufei, W., 2009, Energy Conversion and Management, 50 (6), 1522.

[۵] سیف پور، م؛ نوری، م؛ مختاری، ج؛ ۱۳۹۰، واد تغییر فاز دهنده و کاربرد آن‌ها در منسوجات؛ گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، ایران.

[6] [online]: http://en.wikipedia.org/wiki/phase-change-material

[۷] باباپور، ع؛ بخشوده‌نیا، ی؛ بخشوده‌نیا، م؛ مروری بر مدلسازی عددی و آنالیز کاربرد مواد تغییرفازدهنده

[8] Huanga, Z., Zhangb,Y., Kotakic, M., Ramakrishnab ,S., 2003, A rewiew on polymer nanofibers by electrospinning and their applications innanocomposites Composites Science and Technology, 63, 2223–2253.

[9] Sharma, A, tyagi, C. R.Chen, D. Buddhi., 2009, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 318-345.

[۱۰] سیف‌پور، م؛ نوری، م؛ مختاری، ج؛ ۱۳۹۰، مواد تغییر فاز دهنده و کاربرد آنها در مسنوجات، مجله علوم و فناوری نساجی، سال اول، شماره اول، صفحه ۱۱-۱۹.

[11] Zhang, X., 2001, smart fibers, fabrics, and clothing, chapter3: Heat storage – and thermo-regulated textiles and clothing, edited by Tao. X, CRS press, Cambridge, England.

[۱۲] علی‌نژاد، ز؛ خاکزاد اسفهلان، ف؛ رضایی‌شیرین‌آبادی، ع؛ قاسمی، م؛ مهدویان، ع؛ ۱۳۹۲، تهیه میکروکپسول‌های ملامین فرمالدهید حاوی هگزادکان به عنوان ماده تغییر فاز: اثر مقدار و نوع مواد سطح فعال، مجله تکنولوژی و علوم پلیمر، سال بیست و ششم شماره ۱، صفحه ۳۳-۴۴.

[13] Changda, N., Xuan, T., Shuying, W., Shuguang G, and Deqi, P., 2015, RSC Adv., **5**, 92812-92817.

[14] Singh, J., Kaur, G., Rawat, M., A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Applications.