

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DIPLOMSKO DELO

Ana Marković

Ljubljana, 2020

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO
UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM 1. STOPNJE
KEMIJSKO INŽENIRSTVO
Kompozitni materiali za latentno shranjevanje energije
DIPLOMSKO DELO

Ana Marković

MENTOR: prof. dr. Urška Šebenik

Ljubljana, 2020

IZJAVA O AVTORSTVU

diplomskega/magistrskega dela

Spodaj podpisani/-a *Ana Marković* sem avtor/-ica diplomskega dela z naslovom: *Kompozitni materiali za latentno shranjevanje energije*.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je diplomsko/magistrsko delo rezultat mojega raziskovalnega dela pod mentorstvom *prof. dr. Urške Šebenik*
- sem poskrbel/a, da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem diplomskem/magistrskem delu, navedena oziroma citirana v skladu z navodili;
- se zavedam, da je plagiatorstvo, v katerem so tuje misli oziroma ideje predstavljene kot moje lastne, kaznivo po zakonu (Zakon o avtorski in sorodnih pravicah – uradno prečiščeno besedilo (ZASP-UPB3) (Ur. list RS, št. 16/2007);
- sem poskrbel/a za slovnično in oblikovno korektnost diplomskega dela;
- je elektronska oblika diplomskega dela identična tiskani obliki diplomskega dela.

V Ljubljani, *datum*

Podpis avtorja/-ice:

Rada bi se zahvalila mentorici prof. dr. Urški Šebenik za pomoč in svetovanje pri izdelavi diplomskega dela.

Zahvalila bi se družini, ki so bili v veliko podporo v času študiranja, prav tako pa tudi vsem kolegom, ki so mi stali ob strani.

Kompozitni materiali za latentno shranjevanje energije

Povzetek: Problem velike porabe fosilnih goriv in elektrike za delovanje klimatskih naprav za ogrevanje prostora se lahko reši z nadomeščanjem z materiali za shranjevanje energije. Določeni materiali absorbirajo in sproščajo toplotno energijo kadar je to potrebno. Najugodnejši so materiali za latentno shranjevanje energije, saj se pri tem shrani toplota potrebna za spremembo temperature, kot tudi toplota potrebna za spremembo agregatnega stanja spojine, ki spreminja agregatno stanje/fazo (*angl.* Phase change materials - PCM). Temperatura tališča PCM spojine določa področje uporabe kompozitnega materiala, kar pomeni, da so za uporabo v stanovanjskih objektih najbolj ugodne PCM spojine, ki imajo temperaturo tališča v območju sobne temperature (25 °C), kar so najpogosteje organske spojine, kot so na primer maščobne kisline ali parafinski voski. Omenjene spojine morajo biti ustrezno vgrajene v nosilni material, da bi učinkovitost bila čim višja in, da ne bi prišlo nastanka požara, saj so organske spojine vnetljive. Ustrezna metoda vgrajevanja je stabiliziranje PCM spojine v nosilni material pri povišani temperaturi, ki se potem ohladi pod temperaturo steklastega prehoda. Kompozitni materiali za latentno shranjevanje toplote imajo nizko toplotno prevodnost in se jim zaradi tega dodajajo dopanti na osnovi ogljika. Poleg izboljšane toplotne prevodnosti, dopanti zagotavljajo tudi boljšo stabilnost PCM spojine v nosilnem materialu. V diplomskem delu sta opisana oba primera uporabe dopantov v kompozitnih materialih za latentno shranjevanje energije. Obravnavane so predvsem morfologija, termične in mehanske lastnosti materialov, ter toplotna prevodnost. Rezultati pridobljeni iz strokovne literature so pokazali, da so kompozitni materiali za latentno shranjevanje energije stabilni po večjem številu ciklov segrevanja in ohlajanja, temperatura tališča in temperatura steklastega prehoda nosilnega materiala se ohranjata in sta neodvisna od koncentracije dopantov. Nosilni materiali so stabilni pri temperaturi tališča PCM spojine, kar pomeni, da jo lahko zadržijo, ko je v tekočem stanju in preprečijo puščanje. Količina shranjene latentne energije je dovolj visoka za praktično uporabo in znaša med 100 J/g in 200 J/g, odvisno od deleža posameznih komponent. V primeru mešanice 0,8 ut.% grafen oksida z 19,2 ut.% nosilnega materiala (mešanica lesnega prahu in poliuretana) in 1,2 ut.% grafen oksida z 18,8 ut.% nosilnega materiala se je toplotna prevodnost povečala osemkrat glede na čisto PCM spojino in čisti nosilni material.

Ključne besede: shranjevanje latentne toplote, PCM spojine, kompozitni materiali s stabilizirano PCM spojino

Composite materials for latent heat storage

Abstract: The problem of high fossil fuel and electricity consumption for operation of air conditioners and space heating can be solved by replacing them with the energy storage materials. Certain materials can absorb and release thermal energy when it is necessary. The most favourable are the materials, which can store the latent heat, as the heat required to change the temperature is stored, as well as the heat required to change the physical state of the phase change materials (PCM). The melting temperature of PCM determines the field of application of composite material, which means, that the PCMs which have melting temperature in the room temperature range (25°C), are the most suitable for use in the residential buildings. Most often these are paraffin waxes and fatty acids. These compounds must be properly incorporated into the carrier material/matrix in order to maximize efficiency and to prevent fire, as the organic compounds are flammable. A suitable method of incorporating is shape stabilization of PCM in the matrix at elevated temperature, then cool below the glass transition temperature. Composite materials for latent heat storage have low thermal conductivity. Therefore, carbon-based materials (dopants) are added. In addition to improve thermal conductivity, dopants also provide better stability of PCM in the matrix. In this thesis are described both examples of the use of carbon-based dopants in composite materials for latent heat storage. Morphology, thermal and mechanical properties and thermal conductivity of these materials are mainly discussed. According to the results obtained from the literature, composite materials for latent energy storage are stable after a number of heating and cooling cycles. Melting point and glass transition temperature of the matrix are maintained and are independent of the concentration of dopants. The matrix is stable at the melting temperature of the PCM, which means, that it can retain the PCM, when it is in a liquid state and prevent leakage. The amount of stored latent energy is high enough for practical use and is between 100 J/g and 200 J/g, depending on the proportion of each component. In the case of mixture of 0,8 wt.% graphene oxide with 19,2 wt.% matrix (mixture of wood powder and polyurethane) and 1,2 wt.% graphene oxide with 18,8 wt.% matrix, the thermal conductivity increased eightfold compared to pure PCM and pure matrix.

Keywords: latent heat storage, phase change materials (PCM), composite materials with shape stabilized PCM

Kazalo

1	Uvod	1
2	Sistemi za shranjevanje toplotne energije(TES sistemi)	3
2.1	Shranjevanje zaznavne toplote	4
2.2	Shranjevanje termokemijske toplote	5
2.3	Shranjevanje latentne toplote.....	6
3	PCM spojine	9
3.1	Anorganski PCM materiali	11
3.2	Organski PCM materiali	12
3.3	Evtaktični PCM materiali	13
4	Načini vgrajevanja PCM spojin	15
4.1	Direktno vgrajevanje	15
4.1.1	Neposredno vključevanje	15
4.1.2	Potapljanje	16
4.2	Makroinkapsulacija	16
4.3	Mikroinkapsulacija	16
4.4	Stabilizacija oblike	18
5	Primeri kompozitnih materialov za shranjevanje latentne toplote	21
5.1	Polimerne matrice/nosilni polimerni materiali	21
5.2	Dopanti/aditivi za izboljšavo lastnosti kompozitnih materialov za latentno shranjevanje toplote.....	22
5.2.1	Grafit.....	22
5.2.2	Grafen	23
5.2.3	Ogljikove nanocevke	24
5.3	Vpliv ogljikovih nanocevk na stabilnost PCM spojine v kompozitnem materialu	25

5.4	Vpliv grafen oksida na toplotno prevodnost kompozitnega materiala	30
6	Zaključek.....	35
7	Literatura <i>ali</i> Seznam uporabljenih virov.....	37

KAZALO SLIK

Slika 1: Načini shranjevanja toplote. (a) SHS shranjevanje, (b) LHS shranjevanje, (c) TCS shranjevanje.....	4
Slika 2: Klasifikacija PCM spojin	10
Slika 3: Območja taljenja in entalpije za različne spojine	11
Slika 4: Primeri PCM pri sobni temperaturi; a) vosek; b) stearinska kislina; c) natrijev hidroksid.....	11
Slika 5: a) mikroinkapsuliran PCM material dispergiran po zvezni tekoči fazi; b) mikroinkapsuliran PCM material v trdni fazi; c) makroinkapsuliran PCM material v sferični posodi..	15
Slika 6: Slika posneta s SEM mikroskopom, mikroinkapsulirani parafin po določenem številu temperaturnih ciklov	17
Slika 7: Primer stabilizirane oblike PCM spojine.....	18
Slika 8: Vakuumski sistem za vgrajevanje PCM spojine v nosilni material/matriks	19
Slika 9: Struktura grafita	23
Slika 10: Struktura enostenske ogljikove nanocevke (SWCNT).....	24
Slika 11: Struktura večstenske ogljikove nanocevke (MWCNT).....	24
Slika 12: Rezultati SEM mikroskopije. Vzorec, ki vsebuje 40 ut.% PCM spojine (zgoraj) in vzorec, ki vsebuje 40 ut.% mešanice PCM spojine in 10 ut.% ogljikovih nanocevk (spodaj)	27
Slika 13: TGA diagram; termični razpad mešanice PCM spojine in ogljikovih nanocevk, kompozitnega materiala in čiste epoksidne smole	28
Slika 14: Relativni modul shranjevanja kot funkcija temperature pri DMA analizi za vzorce EP in EP-ParX-CNT (X = 20, 30, 40)	30
Slika 15: Rezultati SEM mikroskopije; mikrostruktura kompozitnega materiala, vzorec SSPCM-4.....	32
Slika 16: DSC analiza; kristalizacijska in talilna krivulja pred in po stotih ciklih segrevanja in ohlajanja	33
Slika 17: Shematski prikaz tridimenzionalne mreže nosilnega materiala.....	33
Slika 18: Toplotna prevodnost različnih vzorcev.....	34

KAZALO TABEL

Tabela 1: Seznam pripravljenih vzorcev z različnimi vsebnostmi komponent	26
Tabela 2: Teoretična in dejanska masa parafinskega voska v kompozitnem materialu, rezultati iz TGA analize.....	28

Tabela 3: Rezultati dobljeni pri DSC analizi.....	29
Tabela 4: Seznam pripravljenih vzorcev z različnimi vsebnostmi komponent	31

Seznam uporabljenih kratic in simbolov

CNT	ogljikove nanocevke (<i>angl.</i> carbon nanotubes)
DMA	dinamična mehanska analiza (<i>angl.</i> dynamic mechanical analysis)
DSC	diferenčna dinamična kalorimetrija (<i>angl.</i> differential dynamic calorimetry)
EG	ekspandirani grafit (<i>angl.</i> expanded graphite)
EP	epoksina smola
GO	grafen oksid (<i>angl.</i> graphene oxide)
HDPE	polietilen visoke gostote (<i>angl.</i> high-density polyethylene)
LHS	shranjevanje latentne toplote (<i>angl.</i> latent heat storage)
MF	melamin-formaldehid (<i>angl.</i> melamine-formaldehyde)
MWCNT	večstenske ogljikove nanocevke (<i>angl.</i> multi walled carbon nanotubes)
NDG	grafen dopiran z dušikom (<i>angl.</i> nitrogen doped graphene)
NG	nano-grafit (<i>angl.</i> nano-graphite)
PCM	spojina ki spreminja agregatno stanje/fazo (<i>angl.</i> phase change material)
PEG	polietilen glikol (<i>angl.</i> polyethylene glycol)
PP	polipropilen
PU	poliuretan
SBS	stiren-butadien-stiren (<i>angl.</i> styrene-butadiene-styrene)
SHS	shranjevanje zaznavne toplote (<i>angl.</i> sensible heat storage)
SWCNT	enostenske ogljikove nanocevke (<i>angl.</i> single walled carbon nanotubes)
TCM	termokemijski materiali (<i>angl.</i> thermochemical materials)
TCS	shranjevanje kemijske energije (<i>angl.</i> chemical energy storage)
TES	shranjevanje toplotne energije (<i>angl.</i> thermal energy storage)
TGA	termogravimetrična analiza (<i>angl.</i> thermogravymetric analysis)
TPS	tranzientni planarni toplotni vir (<i>angl.</i> transient plane source)
WP	lesni prah – poliuretan (<i>angl.</i> wood powder – polyurethane)

1 Uvod

Na svetovnem nivoju se vsako leto porabi veliko energije za ogrevanje stavb. Velika poraba fosilnih in drugih goriv vodi do emisij ogljikovega dioksida, kar prispeva k povečanju količine ogljikovega dioksida v atmosferi in posledično povzroča globalno segrevanje. Za segrevanje in ohlajanje stanovanj se uporabljajo radiatorji, električni grelci in klimatske naprave, ki so veliki porabniki energije [1][2].

Učinkovito shranjevanje toplote je eden izmed načinov, kako lahko zmanjšati porabo energije. Toplota se shranjuje v akumulacijskem mediju, da bi se pozneje uporabljala za segrevanje ali ohlajanje prostora. Najučinkovitejše je shranjevanje latentne toplote, ker se poleg toplote, ki jo dovedemo s segrevanjem, shrani tudi toplota faznega prehoda. Kompozitni materiali za latentno shranjevanje toplote so sestavljeni iz nosilnega materiala, najpogosteje je to polimer, spojine, ki spreminja agregatno stanje (PCM spojina) in drugih dodatkov. Zaradi cenovne ugodnosti in ustrezne temperature tališča, ki je v bližini sobne temperature, se kot PCM spojine najpogosteje uporabljajo organske spojine in sicer parafinski voski in maščobne kisline. Pri kompozitnih materialih je ključnega pomena učinkovito in varno shranjevanje PCM spojin v nosilnem materialu. V primeru razlitja lahko pride do požara in izgube funkcije. Kompozitni materiali za latentno shranjevanje toplote navadno niso dobri toplotni prevodniki in se jim zaradi tega dodajajo še drugi materiali, dopanti. V glavnem so to nanomateriali na osnovi ogljika [2].

V diplomski nalogi bom predstavila komponente kompozitnih materialov za latentno shranjevanje toplote ter načine vgrajevanja PCM spojin v kompozitni material. Osredotočila se bom na metodo stabilizacije oblike PCM spojine v polimernem nosilnem materialu. Opisala bom tudi lastnosti teh materialov z dodatkom dopantov na osnovi ogljika za izboljšanje toplotne prevodnosti.

2 Sistemi za shranjevanje toplotne energije (TES sistemi)

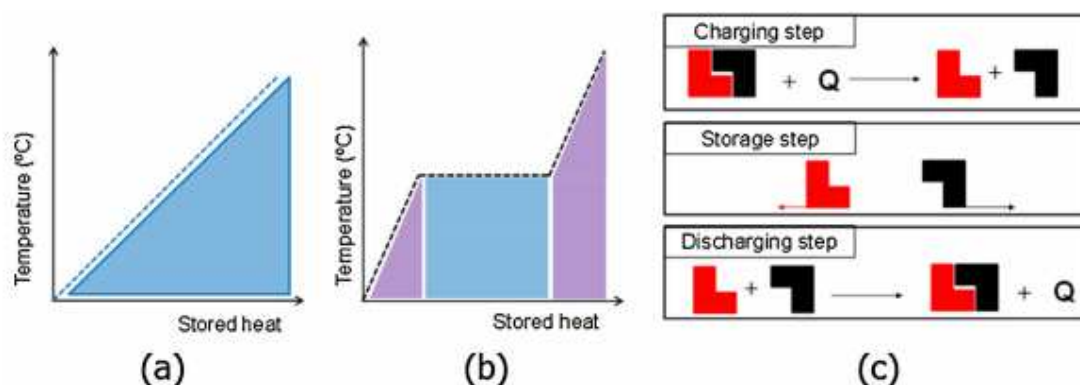
Shranjevanje toplotne energije (TES) je tehnologija, ki omogoča skladiščenje toplotne energije s segrevanjem ali ohlajanjem akumulacijskega medija, oziroma s spremembo njegovega agregatnega stanja ali faze, tako da se shranjena energija lahko pozneje uporabi za ogrevanje in hlajenje ter za proizvodnjo energije [2].

Najstarejši primer uporabe TES sistemov je nabiranje ledu v zimskem času in shranjevanje v dobro izoliranih posodah, da bi se kasneje uporabljal za zamrzovanje hrane ali ohlajanje prostora v poletnem času. TES sisteme so uporabljali tudi za pogon parnega stroja s pomočjo stisnjene zraka in uparovanjem vroče vode. Primeri TES sistemov so shranjevanje sončne energije čez dan in/ali poleti za ogrevanje ponoči oziroma v zimskem času ter generiranje toplote na račun električne energije v času, ko poraba električne energije ni visoka (*angl.* off peak hours) [3].

TES mediji lahko toploto shranjujejo na različne načine [2][4]:

- Shranjevanje toplote s spremembo temperature medija brez spremembe agregatnega stanja (SHS *angl.* Sensible heat storage)
- Shranjevanje toplote s spremembo agregatnega stanja medija pri nespremenjeni temperaturi oziroma latentno shranjevanje toplote (LHS *angl.* Latent heat storage).
- Termokemijsko shranjevanje toplote (TCS *angl.* Chemical energy storage), ki je omogočeno z reverzibilno kemijsko reakcijo. Pri cepitvi vezi se toplota akumulira in pri nastanku vezi sprošča.

Prednost TES sistemov je v njihovi ekonomičnosti. Omogočajo shranjevanje sončne energije in kasnejše ogrevanje ter hlajenje brez dodatnih naprav, ki so porabniki električne energije. Lahko se jih uporablja tudi v kombinaciji s hladilnimi in ogrevalnimi napravami v času, ko je električna energija cenejša. Energija se takrat shrani v akumulacijski medij in se sprošča, ko je to potrebno [3]. Načini shranjevanja toplote so zbrani v sliki 1.



Slika 1: Načini shranjevanja toplote. (a) SHS shranjevanje, (b) LHS shranjevanje, (c) TCS shranjevanje [5]

2.1 Shranjevanje zaznavne toplote

Shranjuje se toplota, ki jo dovedemo ali odvzamemo snovi, da bi se ta segrela ali ohladila. To je toplota, ki povzroča spremembo temperature akumulacijskega medija [6].

To je najbolj enostavna metoda za shranjevanje toplotne energije s segrevanjem ali ohlajanjem trdnega ali tekočega medija (npr. vode, peska, staljene soli, kamnine, opeke). Količina shranjene toplote je odvisna od količine akumulacijskega materiala/medija, specifične toplote medija in temperaturne spremembe [2]. (enačba 1)

$$Q_s = \int_{T_z}^{T_k} m \cdot C_p \cdot dT = m \cdot C_p \cdot (T_k - T_z) \quad (1)$$

Q_s je shranjena toplota [J], m je masa akumulacijskega medija [kg], C_p je specifična toplota [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$], T_z je začetna in T_k je končna temperatura medija [$^{\circ}\text{C}$] [2].

Voda je eden izmed najbolj ustreznih medijev, ki se uporablja v SHS sistemih, saj ima visoko toplotno kapaciteto in je poceni. V procesih, ki zahtevajo temperaturo višjo kot 100°C , se za shranjevanje toplotne energije uporabljajo druge snovi, kot so: cement, beton, marmor, granit, peščenjak, glina, kot tudi nekateri polimeri: polivinilklorid, polistiren, poliuretan. Uporabljajo se lahko tudi primerni odpadni materiali iz industrijskih procesov. Druga pomembna lastnost, ki je zaželjena v SHS sistemih, je visoka hitrost sproščanja in sprejemanja toplote, oziroma toplotna difuzivnost (α , [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]) materiala (enačba 2). Definirana je kot toplotna prevodnost (λ , [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]) z gostoto materiala (ρ , [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]) in njegovo specifično toplotno kapaciteto (C_s , [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]) [3,4,5][7].

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (2)$$

Shranjevanje toplote z uporabo materialov, ki imajo visoko specifično toploto, ima dve prednosti: je navadno poceni in ni tveganj zaradi toksičnosti. Poleg tega je tudi načrtovanje sistemov enostavno, saj se akumulacijski material (npr. voda) samo napolni v posodo. Glavna pomanjkljivost SHS-ov je njihova relativno nizka učinkovitost. Na primer v gradbeništvu je njihova količina, ki bi jo potrebovali glede na količino zelene shranjene toplote, zelo velika [5].

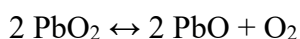
2.2 Shranjevanje termokemijske toplote

Sistemi za shranjevanje kemijske toplotne energije (TCS) delujejo s pomočjo termokemijskih materialov (TCM *angl.* Thermochemical materials), ki shranjujejo in sproščajo toploto z reverzibilnimi endotermnimi/eksotermnimi reakcijami. Med postopkom segrevanja TCM material sprejema toploto, kar povzroči cepitev kemijske vezi. Nastale razpadne produkte je mogoče enostavno ločiti in shraniti dokler ni potrebno ohlajanje. Ko se ti ponovno zmešajo pri primernih tlačnih in temperaturnih pogojih in se energija sprosti, kot posledica kemijske reakcije, v kateri kemijska vez nastaja [2].

Toplotna razgradnja kovinskih oksidov je dober primer takšnega skladiščenja toplote. Razgradnja kalijevega dioksida poteka v temperaturnem intervalu 300-800 °C. Pri tem se sprosti 2,1 MJ na kilogram snovi [2].



Razgradnja svinčevega dioksida poteka v temperaturnem intervalu 300-350°C s sproščanjem toplote 0,26 MJ/kg [2].



Prednost omenjene reakcije je ta, da se lahko v endotermnem procesu nastali kisik uporabi za druge namene, za obratni proces pa ga lahko nadomesti atmosferski kisik. Ključen problem uporabe tovrstnih reakcij je, da je za razpad oksidov potrebno dovesti veliko toplote. Zato se omenjene reakcije uporabljajo v procesih, kjer je potrebno shraniti veliko toplotne energije. Za regulacijo temperature v stanovanjskih objektih se uporabljajo druge spojine, ki razpadejo pri nižjih temperaturah. Težave so korozija in slab prenos toplote. Materiali, ki si uporabljajo v TCS sistemih, še vedno niso dovolj razviti [5].

2.3 Shranjevanje latentne toplote

Latentna toplota je toplota, ki jo mora neka snov sprejeti ali oddati, da spremeni agregatno stanje ali fazo. Najbolj pogost način delovanja sistemov za shranjevanje latentne toplote temelji na sprejemanju in sproščanju latentne toplote med faznim prehodom iz tekočega stanja v trdno in obratno. To dosežemo z uporabo materialov za latentno shranjevanje toplote, oziroma materialov, ki spreminjajo fazo (PCM *ang. Phase change materials*). Zaradi spremembe faze se gostota in posledično prostornina PCM materiala spremenita. Toplota se shranjuje med fazno spremembo pri dokaj konstantni temperaturi, ki je odvisna od temperature toplotnega prehoda PCM materiala. Med segrevanjem ali ohlajanjem do temperature prehoda oziroma fazne spremembe temperatura snovi narašča ali pada linearno s količino dovedene toplote, odvisno od specifične toplote snovi. Enako kot v SHS sistemih. Ko je dosežena temperatura fazne spremembe, pa se toplota absorbira ali sprošča pri skoraj konstantni temperaturi [2][4][6].

Poznamo več različnih faznih prehodov, vendar se v praksi za latentno shranjevanje toplote vsi načini ne izkoriščajo. Na primer, posledica prehoda iz tekoče v plinsko fazo je navadno velika sprememba volumna. V tem primeru je potrebno dovesti veliko toplote, kar pa ni primerno za praktično uporabo. Redko se izkorišča tudi fazni prehod trdno-trdno (iz ene kristalinične oblike v drugo), saj je ta počasen in ne more shraniti dovolj latentne toplote, ker je entalpija spremembe navadno nizka [4].

Najbolj pogosto se uporablja fazni prehod iz tekoče v trdno agregatno stanje in obratno. PCM v trdnem stanju absorbira toploto in se tali, kar povzroča hladilni učinek. V nasprotnem primeru, ko je PCM v tekočem stanju, ta med kristalizacijo oddaja toploto v okolico oziroma jo segreva. Količino shranjene toplote Q_s [J] LHS sistemov lahko opišemo z enačbo 3, katere rešitev je podana z enačbo 4 [4].

$$Q_s = \int_{T_z}^{T_t} m \cdot C_p \cdot dT + m \cdot a_t \cdot \Delta h_t + \int_{T_t}^{T_k} m \cdot C_p \cdot dT \quad (3)$$

$$Q_s = m \cdot C_{ps} \cdot (T_t - T_z) + m \cdot a_t \cdot \Delta h_m + m \cdot C_p \cdot (T_k - T_z) \quad (4)$$

Kjer je m masa PCM materiala v kg, T_z začetna temperatura v °C, T_t temperatura tališča v °C, C_{ps} je povprečna specifična toplotna kapaciteta med T_z in T_t v $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Δh_t je entalpija faznega prehoda (taljenje) v $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$, C_s je specifična toplotna kapaciteta med in T_t v $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ in T_k končna temperatura v °C. a_t je masni delež materiala, ki spremeni agregatno stanje oziroma fazo [2].

PCM spojine lahko razvrstimo v tri skupine: anorganske, organske in evtektične. Lahko jih razvrstimo tudi bolj specifično, glede na vrsto spojine (parafini, maščobne kisline, kristalohidrati...). Izbiramo jih glede na način uporabe, oziroma od materialov, v katere se vgradijo ali glede na temperaturno območje, v katerem morajo delovati. Navedene snovi je treba ustrezno zapreti in stabilizirati v gradbenem materialu. Za to obstaja več načinov kot so: mikroinkapsulacija, impregnacija v porozni material, kot je na primer mavec, z uporabo stabilizacije oblike PCM spojin, ali suspendiranje PCM spojin [2][5].

V nadaljevanju podrobneje opisujem izbrane skupine PCM spojin in načine njihovega vgrajevanja.

Glavna prednost LHS sistemov pred SHS sistemi je ta, da je potrebnega manj materiala (akumulacijskega medija) za shranjevanje enake količine toplote. Pri taljenju/kristalizaciji se porabi/sprosti okoli 100 kWh/m^3 , pri spremembah v SHS sistemih pa le okoli 25 kWh/m^3 . Slabost LHS sistemov je ta, da so PCM spojine dražje kot voda, ki se najpogosteje uporablja kot akumulacijski medij v SHS sistemih. Problem predstavlja tudi shranjevanje PCM spojin v določeni material, ker lahko pride do puščanja in posledično do poškodb materiala, ki obdaja PCM [2].

3 PCM spojine

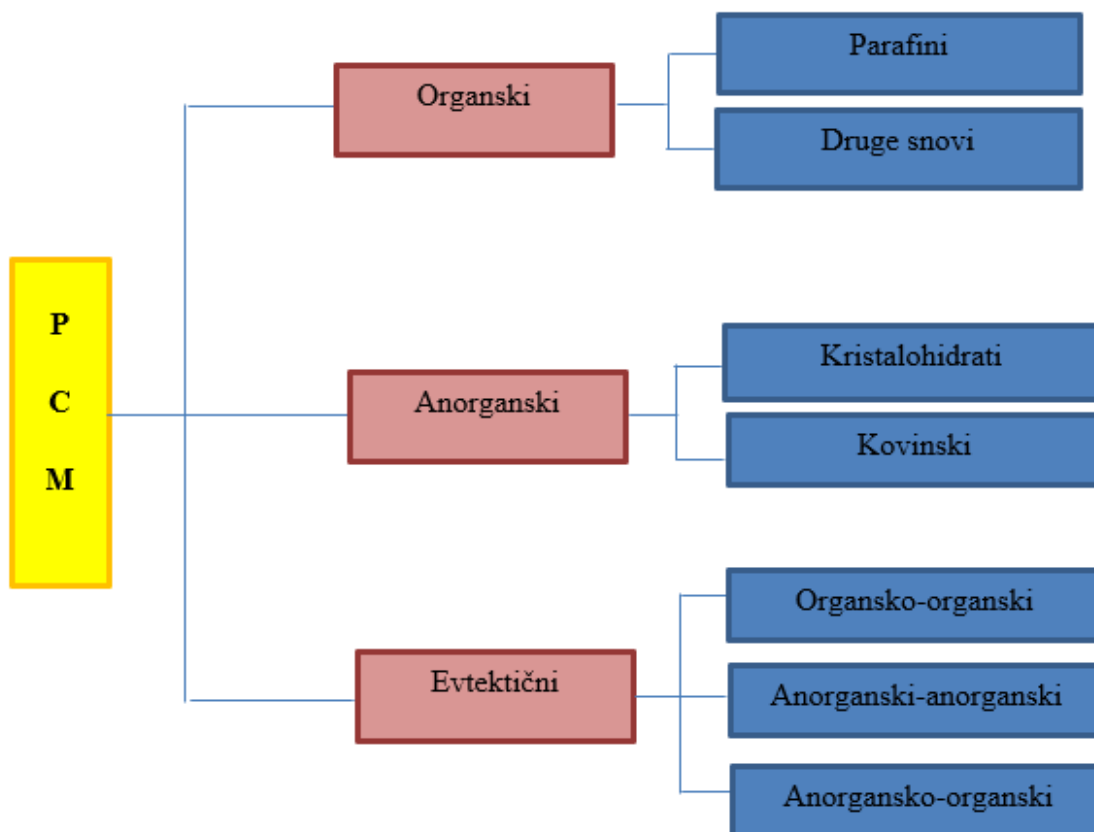
PCM spojine se uporabljajo v sistemih za latentno shranjevanje toplote kot materiali, ki spreminjajo fazo v določenem temperaturnem območju. Prednost imajo v tem, da lahko shranijo veliko količino toplote (visoka gostota shranjene energije [J/m^3]). To pomeni, da v primerjavi s SHS sistemi za določeno količino shranjene toplote potrebujemo manj materiala. Namreč, PCM spojine segrevamo do določene temperature, pri čemer absorbirajo energijo skladno z njihovo specifično toploto. Ko dosežejo temperaturo faznega prehoda, sprejemajo energijo na račun spremembe faze pri konstantni temperaturi. Ko se temperatura okolice zniža, PCM preide iz tekočega stanja v trdno stanje in shranjena toplota se sprosti. Zaradi teh lastnosti se PCM spojine uporabljajo na različnih področjih [8]:

- Vgrajuje se jih v gradbene materiale z namenom regulacije temperature v prostorih.
- Vgrajuje se jih v napredne tekstilije
- Hlajenje ter transport živil in farmacevtskih učinkovin
- Hlajenje elektronskih naprav

PCM spojine imajo naslednje lastnosti [2]:

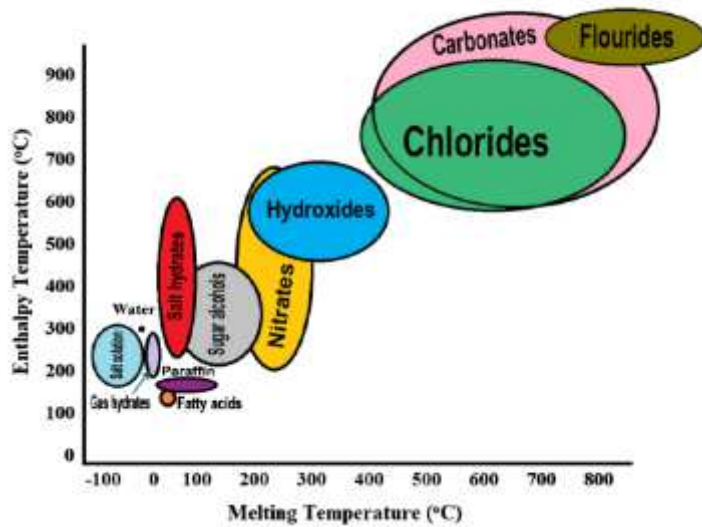
- Dobra toplotna prevodnost
- Sprememba volumna pri faznem prehodu ne sme biti velika
- Omejeno hitro ohlajanje ali segrevanje materiala v temperaturnem območju uporabe
- Visoka gostota shranjene energije (manj materiala za veliko količino toplote)
- Ne smejo biti toksični
- Majhna nevarnost nastanka požara
- Kompatibilnost z materialom, v katerega se vgrajujejo
- Cenovna ugodnost

V tem delu bodo obravnavane samo PCM spojine, ki prehajajo iz trdne faze v tekočo in obratno, kar je najbolj ugodno, saj ne prihaja do velike spremembe volumna med faznim prehodom. PCM spojine so razdeljene v tri skupine (Slika 2): organske, anorganske in evtektične [4].



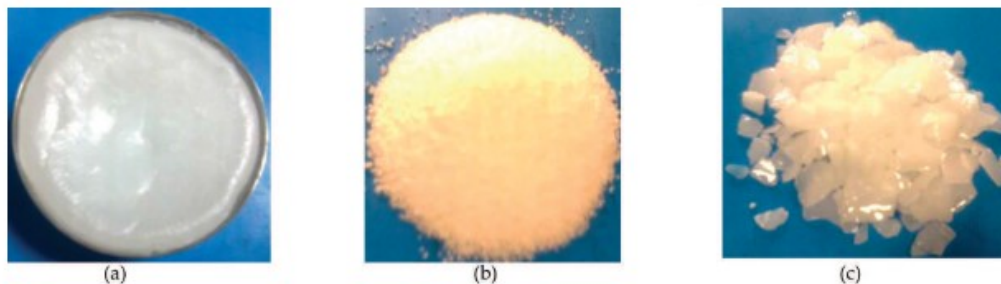
Slika 2: Klasifikacija PCM spojin [4]

Pomembna podatka za izbor PCM spojine sta temperaturno območje, v katerem je potrebno shraniti energijo in količina energije, ki jo je želimo shraniti. Ustrezno PCM spojino izberemo na osnovi podatkov o temperaturi tališča in specifični toplotni kapaciteti faznega prehoda (slika 3) [4].



Slika 3: Območja taljenja in entalpije za različne spojine [4]

Iz grafa na sliki 3 je razvidno, da je za praktično uporabo za ogrevanje prostora najbolj ustrezno uporabljati parafine, maščobne kisline in kristalohidrate, saj imajo temperaturo taljenja med 0 °C in 100 °C. Na sliki 4 so prikazani nekateri PCM materiali.



Slika 4: Primeri PCM pri sobni temperaturi; a) vosek; b) stearinska kislina; c) natrijev hidroksid [9]

3.1 Anorganski PCM materiali

Anorganski PCM materiali so razdeljeni v dve skupini, kristalohidrate in kovine. Prednosti anorganskih PCM spojin so visoka toplotna prevodnost, visoka gostota, se talijo v širokem temperaturnem območju (slika 3), niso toksični, pri njihovem taljenju ne prihaja do velike volumske spremembe materiala [4][10].

Ko kristalohidratu dovedemo določeno količino toplote, ponavadi sončne, razpade na anhidrid in vodo (endotermna reakcija). Spojini nato ločimo. Ko ponovno prideta v stik, reagirata in toplota se sprosti (eksotermna reakcija) [11].

Glavna težava pri uporabi tovrstnih materialov je nepopolna reverzibilnost procesov taljenja in kristalizacije. Voda, ki nastane pri taljenju, raztaplja trdno sol. Ker se slednja, zaradi razlike v gostoti nabira na dnu, je voda ne raztopi popolnoma. Posledično, to ne omogoča popolnoma reverzibilnega procesa taljenja in kristalizacije, kar vodi do manj učinkovitega shranjevanja toplote. Možen je tudi nastanek aglomeratov. V tem primeru, voda ne more difundirati skozi material, kar onemogoča ponovno tvorbo kristalohidrata. Problema sta tudi podhladitev in segregacija. Materiali, ki se uporabljajo v TCS sistemih še vedno niso dovolj razviti, vendar to ne bo podrobno opisano v tem delu [2][5][11].

Kovinske PCM so kovine z nizkim tališčem in njihove zlitine. Karakteristične lastnosti teh spojin so: visoka gostota, nizka entalpija faznega prehoda na enoto mase, visoka entalpija taljenja na enoto volumna, dobra toplotna prevodnost in nizka specifična toplota.

3.2 Organski PCM materiali

Organske PCM spojine lahko razdelimo na parafine in ne-parafinske (druge) spojine. Najbolj pogosto se uporabljajo parafini, maščobne kisline in polietilen glikol (PEG). Ti lahko spreminjajo fazo iz trdne v tekočo in obratno, brez da bi prišlo do segregacije (ločevanje od materiala, v katerega so vgrajene) ali podhladitve pri določenem številu ciklov segrevanja in ohlajanja [10][12].

Parafini v kapljevinski obliki (parafinsko olje) so zmesi nasičenih ogljikovodikov, ki imajo več kot 18 ogljikovih atomov. Pri sobni temperaturi so to trdne snovi (voski), ki se začnejo taliti pri temperaturi okoli 37 °C. Pri njihovi kristalizaciji (urejanju verig) se sprošča velika količina latentne toplote. Temperatura tališča in potrebna toplota za fazni prehod (taljenje) naraščajo z naraščanjem dolžine verige. Prednosti voskov so delovanje v širokem temperaturnem območju, možnost izvajanja velikega števila ciklov hlajenja in segrevanja, tako da ne pride do aglomeracije in ločevanja od medija, cenovno so ugodni in niso korozivni. Slabosti sta slaba toplotna prevodnost in vnetljivost [12,13].

Druge spojine, ki se najpogosteje uporabljajo so maščobne kisline. Imajo podobne lastnosti kot parafini, vendar je količina latentne toplote, ki se sprosti pri taljenju višja.

Glavna pomanjkljivost je cena, ki je dvakrat višja kot cena parafinov, kot tudi blaga korozivnost [12].

Organske PCM spojine imajo nizko gostoto (nižjo od 1000 kg/m^3) in zaradi tega imajo nižjo entalpijo taljenja na volumen snovi kot anorganske spojine. Problem je tudi njihova nizka viskoznost v tekočem stanju, zato lahko poškodujejo material, v katerega so vgrajene [4].

3.3 Evtectični PCM materiali

Evtectiki so mešanice dveh ali več spojin, ki imajo temperaturo tališča nižjo od temperature tališča posameznih komponent. Pri strjevanju tvorijo kristalno strukturo. Taliijo se in kristalizirajo kot ena komponenta. Evtectične PCM spojine lahko velikokrat segrejemo in ohladimo, kar ne vpliva na izkoristek shranjevanja toplote. So dobri toplotni prevodniki, imajo veliko gostoto in ne prihaja do njihove segregacije. Njihova velika prednost je ta, da lahko naravnamo želeno temperaturo tališča s spreminjanjem deleža posameznih komponent. Slabosti so nizka entalpija faznega prehoda, majhna toplotna kapaciteta in visoka cena, ki je trikrat višja od anorganskih PCM materialov. Evtectični PCM materiali so mešanice organskih, anorganskih, ali organskih in anorganskih spojin, pri čemer se najbolj pogosto uporabljajo mešanice organskih spojin, zaradi boljših lastnosti. Eksperimentalni podatki kažejo, da lahko izvedemo tudi 1000 ciklov in se pri tem izkoristek shranjevanja toplote ne spremeni. Še vedno niso dovolj raziskani in se praktično ne uporabljajo v SHS sistemih [2][9].

4 Načini vgrajevanja PCM spojin

Način skladiščenja PCM-jev v določenem materialu je izredno pomemben zaradi preprečevanja njihovega puščanja (razlitja) in poškodb materialov. Organski PCM-ji so vnetljivi in je njihovo razlitje zelo nevarno. Metode za vgrajevanje PCM-jev so: neposredno vključevanje v material, potapljanje materiala v talino PCM-ja, mikroinkapsulacija, makroinkapsulacija in stabilizacija oblike (Slika 5) [2][14].



Slika 5: a) mikroinkapsuliran PCM material dispergiran po zvezni tekoči fazi; b) mikroinkapsuliran PCM material v trdni fazi; c) makroinkapsuliran PCM material v sferični posodi [14].

4.1 Direktno vgrajevanje

4.1.1 Neposredno vključevanje

Neposredno vključevanje PCM spojin v nosilni material je najbolj enostavna metoda. PCM spojino v prahu ali v tekoči fazi dodamo v določeni material (mavec, beton, cement, apno) med proizvodnjo materiala. Navedena metoda je cenovno ugodna, saj ne potrebujemo dodatnih materialov. Problemi nastanejo, ko je PCM spojina v tekoči fazi, ker lahko pride do puščanja in posledično, do poškodb materiala ali celo nastanka požara [14].

4.1.2 Potapljanje

Pri postopku potapljanja potopimo material, na primer gradbeni material (beton, omet, mavec), v staljen PCM material med procesom proizvodnje. PCM se absorbira v porozni material s pomočjo kapilarnih sil. Kot pri metodi neposrednega vključevanja, je tudi pri tem glavni problem puščanje PCM-ja v tekoči fazi. PCM spojina lahko poškoduje material in povzroči korozijo konstrukcijskega jekla, ali pa lahko celo reagira s kalcijevim hidroksidom ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ki se dodaja betonu za strjevanje. Na ta način PCM spojina spremeni kemijsko strukturo in izgubi funkcijo, ter poslabša lastnosti in skrajša življenjsko dobo konstrukcijskega materiala [14,15].

4.2 Makroinkapsulacija

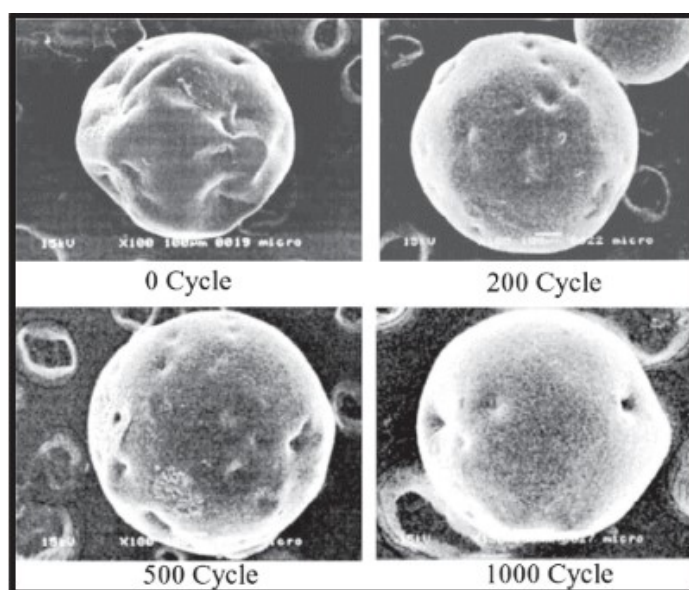
Pri makroinkapsulaciji se znatna količina PCM spojine vgradi v toge posode, kot so na primer cevi, kroglaste posode (slika 5) ali v plošče, ki se nato vnesejo v gradbeni material. Prednost makroinkapsulacije je manjša možnost puščanja PCM spojine kot pri prejšnjih metodah, ter cenovna ugodnost. Sistemom lažje upravljamo in ga lahko oblikujemo glede na potrebe. Ponavadi se ta metoda uporablja za skladiščenje tekočih PCM spojin, da bi se preprečila možna reakcija z gradbenim materialom. Pomanjkljivosti sta slaba toplotna prevodnost in strjevanje na robovih [4][14].

4.3 Mikroinkapsulacija

Mikrokapsule so drobni delci, ki imajo premer med 1 in 1000 μm . Sestavljene so iz jedrnega materiala in lupine, ki jih obdaja. Uporablja se jih z namenom ločevanja jedrnega materiala od okolice, ter za kontrolirano sproščanje v okolico. Posebno uporabo imajo v LHS sistemih, kjer se PCM spojine vgradijo v polimerno kapsulo. Izbrani polimer mora biti kompatibilen z PCM spojino, kot tudi z materialom v katerega se kapsule vgradijo. Zaradi dobrih mehanskih lastnosti in termične stabilnosti se pogosto uporablja melaminsko-formaldehidna (MF) smola. MF kapsule se pripravljajo s postopkom *in situ* polimerizacije s polikondenzacijo. Na začetku je prepolimer smole topen v vodni fazi, hidrofobni jedrni material je pa v obliki razpršenih kapljic. Na začetku polimerizacije se v vodi slabo topni oligomeri nalagajo na hidrofobno površino jedrnih kapljic. Ko se

polimerizacija nadaljuje, oligomeri zamrežijo in nastane trdna lupina, znotraj katere se nahaja jedrni material, oziroma v tem primeru PCM spojina [14][16].

Na sliki 5 je prikazano, da je PCM lahko dispergirana v tekoči fazi in v trdni. V konstrukcijske materiale se ponavadi dodaja v trdni fazi, v obliki prahu. Izbira materiala za kapsulo je zelo pomembna, saj ne sme reagirati z okolico, ker se na ta način lahko razgradi in posledično se PCM spojina izlije v okolico. Kakovost praška lahko ocenimo s tremi značilnostmi: povprečni premer delcev, debelina lupine in masni delež PCM glede na celotno maso kapsule [10][14]. Na sliki 6 so prikazane mikrokapsule, po določenem številu ciklov segrevanja in ohlajanja, posnete s SEM mikroskopom.



Slika 6: Slika posneta s SEM mikroskopom, mikroinkapsulirani parafin po določenem številu temperaturnih ciklov [4]

Mikroinkapsulacija ima številne prednosti pred drugimi metodami [14][17]:

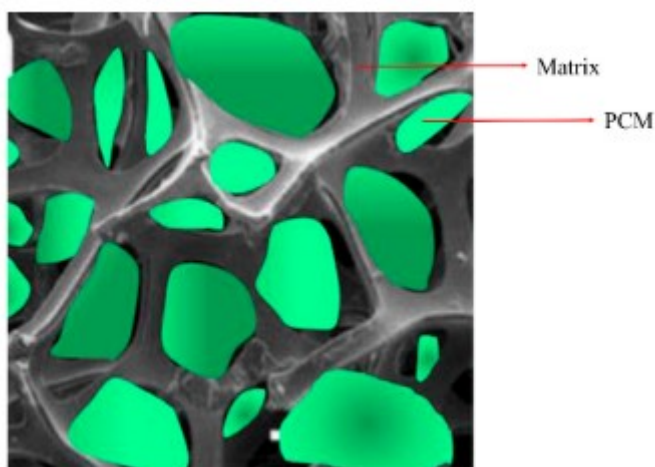
- Preprečevanje puščanja PCM spojine v konstrukcijski material
- Povečanje specifične površine in izboljšanje (povečanje) prehajanja toplote
- Ločevanje PCM spojine od okolice in posledično zmanjšanje interakcij in/ali neželenih reakcij z okolico
- Možnost ponavljanja velikega števila ciklov ohlajanja in segrevanja, pri čemer se struktura mikrokapsul ohranja. Iz slike 7 je razvidno, da mikrokapsule lahko ohranijo obliko in funkcijo po tisočih ciklih

Pomanjkljivosti mikroinkapsulacije so [14][17]:

- Poslabšanje mehanskih lastnosti konstrukcijskega materiala
- Visoka cena
- Nevarnost od nastanka požara v primeru puščanja

4.4 Stabilizacija oblike

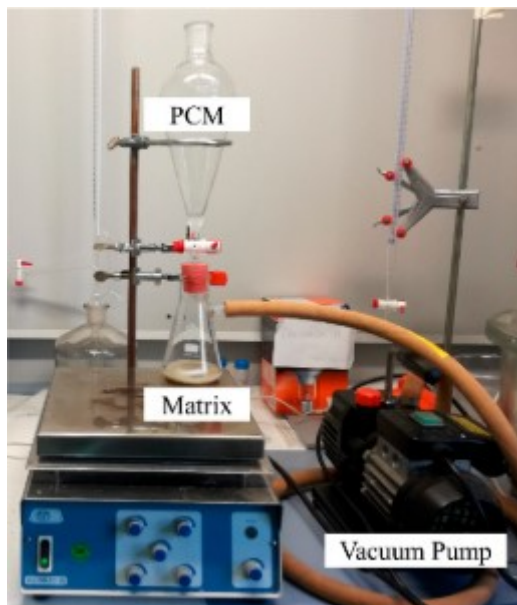
Stabilizirana oblika PCM spojine se pripravlja iz tekoče mešanice nosilnega materiala (matrice) in PCM spojine. Želena je, da je masni delež PCM spojine do 80 ut.%. Kot nosilni material, se najpogosteje uporablja polietilen visoke gostote (HDPE) in stiren-butadien-stiren kopolimer (SBS). Komponenti se najprej zmešata pri visoki temperaturi. Po tem se ohladita pod temperaturo steklastega prehoda, dokler mešanica ne postane trdna. Medtem ko se polimerna matrica strjuje, PCM spojina v tekočem stanju zapolnjuje prazen prostor (slika 7) [10][14].



Slika 7: Primer stabilizirane oblike PCM spojine [14]

Drugi način stabilizacije oblike se izvaja s potapljanjem nosilnega materiala v tekoči PCM. Za impregnacijo se uporablja vakuumski sistem, kot je prikazano na sliki 8. Sintetizirani kompozitni material vsebuje maksimalno oziroma optimalno količino PCM spojine, ki ne kaže izteka, ko se temperatura bliža temperaturi tališča. Obstojnost materiala se pri tem podaljšuje, kar omogoča veliko število termičkih ciklov. Takšen

način vgrajevanja PCM spojin se uporablja v primerih, ki zahtevajo dolgoročno delovanje, na primer v stavbah [14].



Slika 8: Vakuumski sistem za vgrajevanje PCM spojine v nosilni material [14]

Prednosti PCM spojin stabiliziranih v nosilni material [10][14]:

- Preprečevanje puščanja PCM spojine v konstrukcijski material
- Ohranjanje oblike tekom faznega prehoda
- Možnost izvajanja velikega števila ciklov ohlajanja in segrevanja

Pomanjkljivosti PCM spojin stabiliziranih v nosilni material:

- Kompleksna priprava kompozitnega materiala
- Nizka toplotna prevodnost

Za izboljšanje toplotne prevodnosti, se v omenjene kompozitne materiale dodajajo nanodelci na osnovi ogljika: ogljikove nanocevpke (CNT), ekspaniran grafit (EG), nanografit (NG), grafen, grafen dopiran z dušikom (NDG), grafen oksid (GO), ali večstenske ogljikove nanocevpke (MWCNT) [14].

5 Primeri kompozitnih materialov za shranjevanje latentne toplote

Glavna pomanjkljivost PCM spojin je, da pri prehodu iz trdnega v tekoče stanje lahko pride do puščanja, pri čemer TES sistem izgubi funkcijo shranjevanja toplote. Konstruktivski material se poškoduje in lahko pride do požara, če je PCM spojina vnetljiva. Možna rešitev je mikroinkapsulacija ali makroinkapsulacija PCM spojine. Mikroinkapsulacija ni zanesljiva. Po določenem času lahko pride do ločevanja med mikrokapsulami in konstrukcijskim materialom. Pri makroinkapsulaciji je problem velika masa rezervoarja, kar ni ugodno, posebno če se gre za uporabo v stavbah. Kompozitni materiali, ki se jih dobi s stabilizacijo oblike PCM spojine v nosilnem materialu/matrici, dobro preprečujejo puščanje PCM spojine v okolico tako, da nosilni material tvori tridimenzionalno mrežo in ovije PCM spojino. Za izboljšavo toplotne prevodnosti se kompozitnim materialom dodajajo dopanti, v glavnem nanomateriali na osnovi ogljika [18].

5.1 Polimerne matrice/nosilni polimerni materiali

Polimeri se uporabljajo kot nosilni material za stabilizacijo PCM spojin. Tvorijo tridimenzionalno mrežo, v kateri je ujeta PCM spojina in preprečujejo iztekanje PCM spojine v konstrukcijski material. Temperatura tališča/steklastega prehoda matrice je vedno višja od temperature tališča PCM spojine. Ko PCM spojina preide iz trdnega v tekoče stanje, nosilni material ostane trden in preprečuje uhajanje PCM spojine iz polimerne mreže. Kot nosilni material se najpogosteje uporabljajo polimeri, kot so na primer: polietilen visoke gostote (HDPE), polietilenglikol (PEG), kopolimer stiren-butadien-stiren (SBS), epoksidne smole, polipropilen (PP). Kateri nosilni material bomo izbrali, je odvisno od temperaturnega območja, v katerem je potrebno shraniti toploto. Namreč, material ne sme spremeniti oblike in zaradi tega temperatura ne sme presežati temperature tališča/zmehčišča nosilnega materiala [18,19].

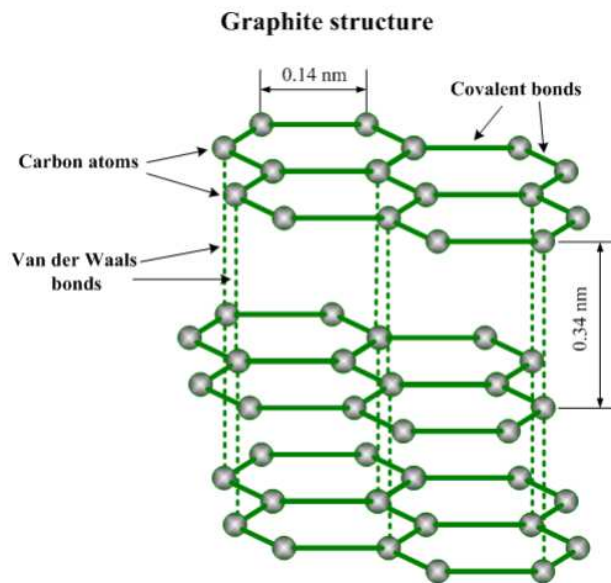
5.2 Dopanti/aditivi za izboljšavo lastnosti kompozitnih materialov za latentno shranjevanje toplote

Kompozitni materiali s stabiliziranimi PCM spojinami so se izkazali kot učinkoviti glede preprečevanja puščanja PCM spojine v okolico. Pomanjkljivost omenjenih materialov je slaba toplotna prevodnost. Za izboljšanje toplotne prevodnosti se dodajajo spojine, ki vsebujejo kovine v različnih oblikah ali nanomateriali, ki vsebujejo ogljik, kot so na primer grafitne nanoplasti, ogljikove nanocevkice, ekspanzirani grafit, grafen... Namreč, alotropske modifikacije ogljika imajo specifično kristalno strukturo, ki je odgovorna za dobro toplotno prevodnost snovi. Diamanta se v LHS sistemih ne uporablja zaradi visoke cene. Omenjene spojine se dodajajo tudi, da se izboljša stabilnost PCM spojine v kompozitnem materialu [20].

Toplotna prevodnost snovi – λ [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$] je merilo za zmožnost prevajanja toplote. Odvisna je od vrste snovi, temperature in tlaka. Ponavadi jo upoštevamo kot konstantno, v splošnem pa zadošča linearna aproksimacija glede na temperaturo. Toplota se pri plinih prevaja s trki molekul. Ker je razdalja med molekulami v plinih velika, imajo najnižjo toplotno prevodnost z izjemo vodika in helija. Kapljevine imajo višjo toplotno prevodnost, ker so razdalje med molekulami manjše. Na prevodnost vplivajo tudi medmolekularne sile. Najvišjo toplotno prevodnost imajo trdne snovi, kjer se toplota prenaša z vibracijo strukturne mreže. Kovine imajo najvišjo toplotno prevodnost zaradi gibanja prostih elektronov [21].

5.2.1 Grafit

Grafit je alotropska modifikacija ogljika in se pogosto uporablja v LSH sistemih za izboljšavo toplotne prevodnosti, ki je posledica njegove strukture. Ogljkovi atomi so sp^2 hibridizirani in s tremi sosednjimi ogljikovimi atomi tvorijo kovalentno vez pod kotom 120° . Eno plast tvorijo heksagonalno povezani ogljikovi atomi, pri čemer sodelujejo trije od štirih valenčnih elektronov. Med posameznimi plasti delujejo Van der Waalove sile, ki so posledica četrtega delokaliziranega π elektrona [22]. Struktura grafita je prikazana na sliki 9.



Slika 9: Struktura grafita [23]

V LHS sistemih se pogosto uporabljajo modifikacije grafita kot so: ekspanzirani grafit in grafit oksid. Grafit oksid se pridobiva z dodajanjem močnih oksidantov grafitu. Plasti so povezane s kovalentnimi vezi, razmik med njimi se pa razširi. Ekspanzirani grafit se pripravlja s termično obdelavo grafita nad kritično temperaturo, pri čemer se šestčlenski obroči razširijo [22].

Vrednost toplotne prevodnosti grafita je med 25 in 470 W m⁻¹ K⁻¹. Vzork velikega razpona, je dobra toplotna prevodnost po eni plasti grafita, vendar je med dvema plasti toplotna prevodnost manjša zaradi šibkejših Van der Waalsovih sil [24].

5.2.2 Grafen

Grafen ima strukturo kot ena posamezna plast grafita. Je dober toplotni in električni prevodnik zaradi delokaliziranih elektronov. V literaturi so navedene vrednosti toplotne prevodnosti. Toplotna prevodnost grafena je odvisna od njegove oblike in pri pirolitičnem grafitu znaša približno 2000 W m⁻¹ K⁻¹. Pri kasnejših študijah so izmerili širok razpon vrednosti toplotne prevodnosti, ki so se gibale od 1500 do 2500 W m⁻¹ K⁻¹ za vezan enoplastni grafit. Velik razpon toplotne prevodnosti je posledica kakovosti grafena, prisotnih primesi/nečistoč in pogojih obdelave. Nanomateriali na osnovi grafena, ki se dodajajo v kompozitne materiale za latentno shranjevanje toplote so: porozni

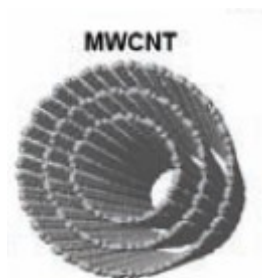
tridimenzionalni nanomateriali na osnovi grafena, grafenov oksid, reducirani grafenov oksid in funkcionaliziran grafenov oksid [24,25].

5.2.3 Ogljikove nanocevke

Ogljikove nanocevke se pogosto uporabljajo v LHS sistemih za izboljšavo toplotne prevodnosti in za stabilizacijo PCM spojin znotraj materiala. Imajo strukturo kot grafen, vendar nimajo oblike plošče, ampak so cilindrične (cev). Poznamo enostenske (SWCNT) in večstenske (MWCNT) ogljikove nanocevke, katerih strukturi sta prikazani na slikah 10 in 11 [26].



Slika 10: Struktura enostenske ogljikove nanocevke (SWCNT) [27]



Slika 11: Struktura večstenske ogljikove nanocevke (MWCNT) [27]

Ogljikove nanocevke so dobri toplotni prevodniki vzdolž svoje osi, z vrednostjo toplotne prevodnosti $6600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pri sobni temperaturi. Raziskave so pokazale, da so stabilne do temperature $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ v vakuumu in do $750 \text{ }^\circ\text{C}$ na zraku in so odporne na kisline [27].

Kot dopanti se dodajajo za izboljšanje toplotne prevodnosti in izboljšanje stabilnosti PCM spojine v nosilni matrici ter za preprečevanje izlitja. V nadaljevanju bosta opisana dva primera:

1. Vgrajevanje parafinskega voska (PCM) v epoksidno smolo z dodatkom ogljikovih nanocevk, ki izboljšujejo stabilnost PCM spojine in
2. Vgrajevanje polietilen glikola (PEG), kot PCM spojine v mešanico poliuretana (PU) in lesnega prahu, ki predstavljata nosilno matrico. Grafen oksid je dodan za izboljšanje toplotne prevodnosti .

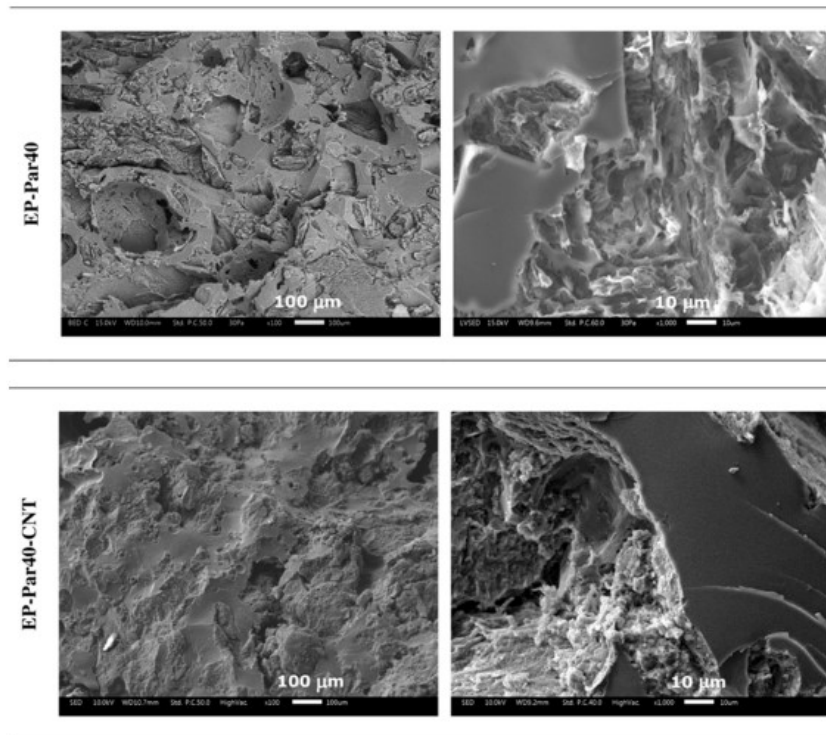
5.3 Vpliv ogljikovih nanocevk na stabilnost PCM spojine v kompozitnem materialu

Fredi G. in sodelavci [28] so raziskovali vpliv ogljikovih nanocevk na stabilnost PCM spojin v kompozitnem materialu. Za pripravo so uporabili parafinski vosek s temperaturo tališča $T_m = 44$ °C, različne ogljikove nanomateriale, epoksidno smolo in trdilec, ki je mešanica cikloalifatskih aminov. Najprej so pripravili mešanico PCM spojine in različnih spojin, ki vsebujejo ogljik in sicer ogljikove nanocevk, ekspanzirani grafit, saje in razpllašene grafitne nanoplasti pri različnih koncentracijah. Posamezne ogljikove nanodelce in PCM spojino v tekoči obliki so mešali 30 minut pri temperaturi 70 °C. Mešanice so nato položili na absorpcijski papir in jih dali v pečico na 80 °C. Po segrevanju se je na papirju videlo, pri katerem vzorcu je prišlo do puščanja PCM spojine. Najmanj puščanja so opazili pri vzorcu, ki vsebuje ogljikove nanocevk. V nadaljevanju so zato pripravljali vzorce, ki vsebujejo 5, 7 in 10 masnih odstotkov ogljikovih nanocevk. Puščanja niso opazili pri vzorcu z vsebnostjo ogljikovih nanocevk 10 ut.%. Dobljeni produkt je v bil obliki prahu. Nato so z magnetnim mešalom zmešali epoksidno smolo in trdilec v masnem razmerju 10:3. Zrak so odstranili z vakuumsko črpalko in dodali mešanico parafina in ogljikovih nanocevk (10 ut.% glede na parafin) v masnem deležu 20, 30 in 40 ut.% glede na nosilno matrico. Vzorce so nalili v silikonske kalupe, kjer so jih zamreževali štiriindvajset ur pri sobni temperaturi, potem pa še deset ur pri temperaturi 80 °C [28]. Masni deleži posameznih komponent v pripravljenih kompozitih so prikazani v tabeli 1.

Tabela 1: Seznam pripravljenih vzorcev z različnimi vsebnostmi komponent [28]

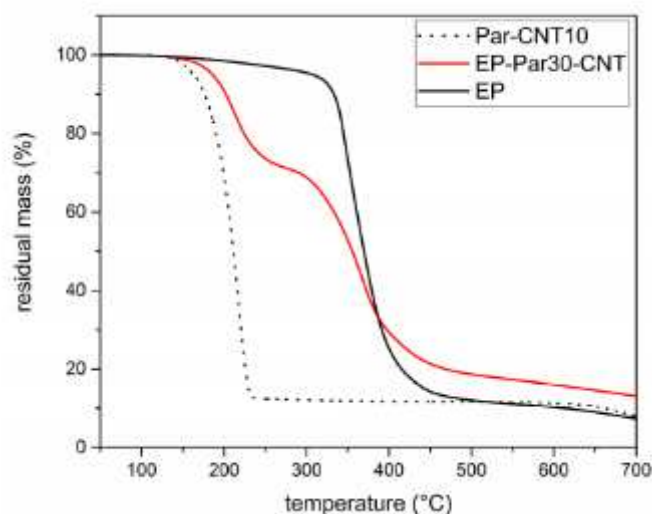
Oznaka vzorca	Masni delež epoksidne smole (EP) [%]	Masni delež PCM spojine [%]	Masni delež ogljikovih nanocevk (CNT) [%]
Par	0	100	0
EP	100	0	0
Par – CNT 5	0	95	5
Par – CNT 7	0	93	7
Par – CNT 10	0	90	10
EP – Par 20	80	20	0
EP – Par 30	70	30	0
EP – Par 40	60	40	0
EP – Par 20 - CNT	80	18	2
EP – Par 30 – CNT	70	27	3
EP – Par 40 - CNT	60	36	4

Na sliki 12 sta prikazana vzorca posneta s SEM mikroskopom. Vzorca vsebujejo pore, v katerih je ujet zrak, ki se je ujel med procesom priprave. Fredi G. in sodelavci [28] so opazili ločevanje PCM spojine in epoksidne smole pri vzorcih, ki ne vsebujejo ogljikovih nanocevk. Ločevanje med komponentama je slabo, ker omejuje prenos toplote, s tem se učinkovitost delovanja kompozitnega materiala zmanjša. Medfazna adhezija je izboljšana z dodatkom ogljikovih nanocevk, kar lahko vpliva tudi na učinkovitost delovanja materiala za latentno shranjevanje toplote. Interakcija med PCM spojino in smolo lahko povzroči spremembo temperature tališča PCM spojine, posledično PCM spojina ne bo več delovala v enakem temperaturnem območju [28].



Slika 12: Rezultati SEM mikroskopije. Vzorec, ki vsebuje 40 ut.% PCM spojine glede na nosilni material (zgoraj) in vzorec, ki vsebuje 40 ut.% mešanice PCM spojine glede na nosilni material in 10 ut.% ogljikovih nanocevk glede na PCM spojino (spodaj) [28]

Fredi G. in sodelavci [28] so s pomočjo termogravimetrične analize (TGA) opazovali termični razpad posameznih komponent in analizirali izgubo mase PCM spojine pri segrevanju. Za analizo so zatehtali približno 10 mg vzorca kompozitnega materiala in ga segrevali do temperature 700 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C/min v toku dušika. Na diagramu (slika 13) prvi prevoj predstavlja izgubo mase PCM spojine, drugi pa epoksidne smole. Iz razlike preostale mase, po razpadu PCM spojine in začetne mase, so izračunali dejansko maso PCM spojine v kompozitnem materialu. Dobljeno vrednost so primerjali s teoretično (tabela 2). Razlike med dvema vrednostima so zanemarljive pri vzorcih, ki vsebujejo ogljikove nanocevkke. Pri vzorcih, ki ne vsebujejo ogljikovih nanocevk, razliko v masah lahko razložimo s predpostavko, da je se PCM spojina izlila iz epoksidne smole že med zamreževanjem pri povišani temperaturi. Iz slike 13 in tabele 2 je razvidno, da PCM spojina začne razpadati pri temperaturi okoli 160 °C in je pri temperaturi tališča (44 °C) stabilno vgrajena v kompozitno matrico, kar pomeni, da je ugodna za uporabo v LHS sistemih [28].



Slika 13: TGA diagram; termični razpad mešanice PCM spojine in ogljikovih nanocevk, kompozitnega materiala in čiste epoksidne smole [28]

Tabela 2: Teoretična in dejanska masa parafinskega voska v kompozitnem materialu, rezultati iz TGA analize [28]

Oznaka vzorca	Teoretični masni delež PCM spojine v kompozitnem materialu [%]	Dejanski masni delež PCM spojine v kompozitnem materialu [%]
EP – Par 20	20	14,04
EP – Par 30	30	19,62
EP – Par 40	40	24,23
EP – Par 20 - CNT	18	17,49
EP – Par 30 – CNT	27	24,24
EP – Par 40 - CNT	36	35,67

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) lahko spremljamo toplotne spremembe materiala, ko je ta izpostavljen izbranemu temperaturnemu programu. Fredi G. in sodelavci [28] so kompozitni material in referenčno snov segrevali in ohlajali v temperaturnem območju med 20 °C in 200 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C/min, v toku dušika 100 ml/min. Določene vrednosti temperature steklastega prehoda nosilnega

materiala in temperature tališča PCM spojine so neodvisne od sestave kompozita, vrednosti so prikazane v tabeli 3. Sprememb temperatur toplotnih prehodov niso opazili, ker med PCM spojino in nosilnim materialom ne prihaja do kemijskih reakcij. Talilna in kristalizacijska entalpija se povečujeta z dodatkom dopantov. V raziskavi so izračunali tudi relativno talilno in relativno kristalizacijsko entalpijo, po enačbi 5 [28].

$$H_m(rel) = \frac{\Delta H_m}{\omega_p \cdot H_m(neat)}; H_c(rel) = \frac{\Delta H_c}{\omega_p \cdot H_c(neat)} \quad (5)$$

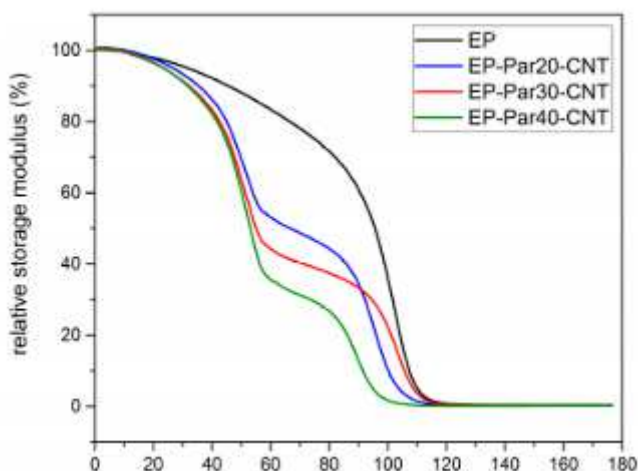
$H_m(rel)$ $H_c(rel)$ sta relativni talilna in kristalizacijska entalpija [%], ΔH_m in ΔH_c sta izmerjeni talilna in kristalizacijska entalpija [J/g], ω_p delež parafinskega voska, $H_m(neat)$ in $H_c(neat)$ sta specifični talilna oziroma kristalizacijska entalpija čistega parafinskega voska [J/g]. Izmerjene vrednosti kažejo, da ni prišlo do izgub pri segrevanju in ohlajanju, saj so razlike med talilno in kristalizacijsko entalpijo enakih vzorcev majhne (tabela 3), kar je skladno z dobljenimi rezultati pri TGA analizi [28].

Tabela 3: Rezultati dobljeni pri DSC analizi [28]

Oznaka vzorca	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	$\Delta H_{m(rel)}$ [%]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	$\Delta H_{c(rel)}$ [%]
Parafin	-	44,5	242,1	100,00	35,0	241,2	100,00
EP-Par20-CNT	92,7	46,2	37,1	85,13	33,6	33,8	77,9
EP-Par30-CNT	91,8	47,1	56,2	85,98	32,5	53,1	81,5
EP-Par40-CNT	89,3	47,6	71,4	81,92	32,3	70,7	81,4
Epoksidna smola	92,2	-	-	-	-	-	-

Mehanske lastnosti kompozita so določili z dinamično mehansko analizo (DMA), ki omogoča določanje viskoelastičnih modulov v odvisnosti od temperature, frekvence in velikosti deformacije oziroma obremenitve. Podane so na sliki 14. Fredi G. in sodelavci [28] so segrevali vzorec v temperaturnem območju od 0 °C do 180 °C s hitrostjo

segrevanja 3 °C/min in ga mehansko obremenili pri frekvenci 1 Hz. Prvo zmanjšanje relativnega modula shranjevanja energije ali elastičnega modula [E' - %]), pri temperaturi približno 50 °C je posledica taljenja parafinskega voska, medtem ko je drugo zmanjšanje posledica steklastega prehoda epoksidne smole in sicer v temperaturnem območju med 85 °C in 100 °C, kar je skladno z DSC rezultati [28].



Slika 14: Relativni modul shranjevanja energije kot funkcija temperature pri DMA analizi za vzorce EP in EP-ParX-CNT (X = 20, 30, 40) [28]

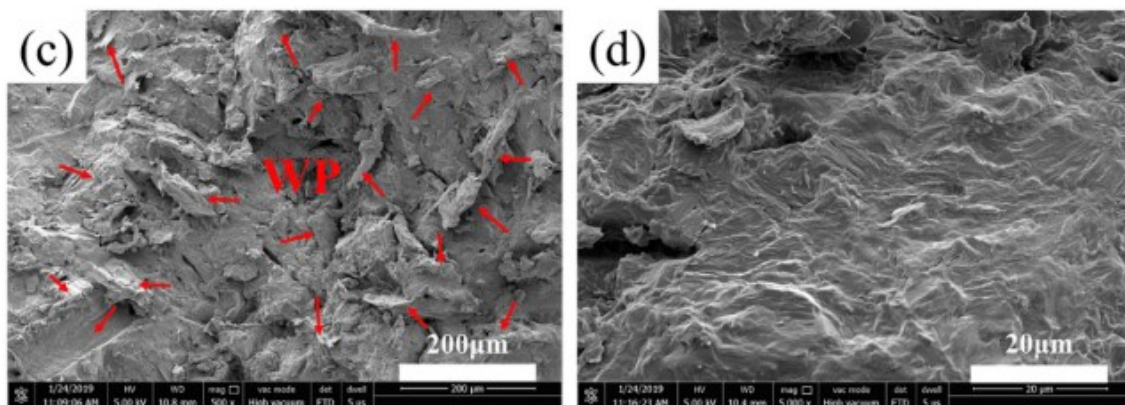
5.4 Vpliv grafen oksida na toplotno prevodnost kompozitnega materiala

Lu X. in sodelavci [29] so raziskovali vpliv grafen oksida na toplotno prevodnost kompozitnih materialov za latentno shranjevanje toplote. Pri raziskavi so najprej pripravili mešanico grafenovega oksida (GO) in nosilnega materiala (mešanica lesenega prahu in poliuretana - WP). Mešanje so izvajali štiri ure z magnetnim mešalom, nato so z vakuumom odstranili vlago. Polietilenglikol (PEG), ki je v tem primeru PCM spojina, so dodali mešanici in sušili štiriindvajset ur pri temperaturi 80 °C. Seznam pripravljenih vzorcev je prikazan v tabeli 4 [29].

Tabela 4: Seznam pripravljenih vzorcev z različnimi vsebnostmi komponent [29]

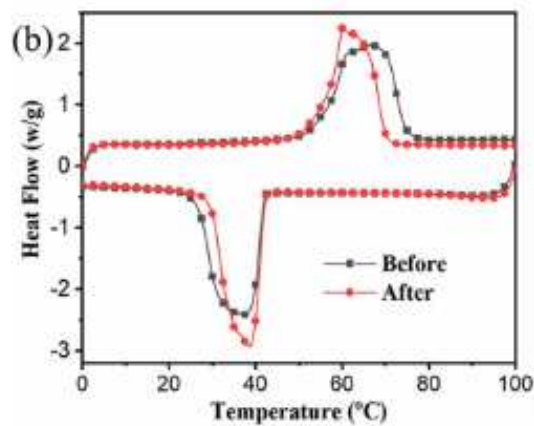
Oznaka vzorca	Masni deleč PCM spojine (polietilen glikol) [%]	Masni delež mešanice lesnega prahu in poliuretana (WP) [%]	Masni delež grafen oksida (GO) [%]
SSPCM-1	80	20	0
SSPCM-2	80	19,8	0,2
SSPCM-3	80	19,6	0,4
SSPCM-4	80	19,2	0,8
SSPCM-5	80	18,8	1,2
SSPCM-6	95	4,8	0,2
SSPCM-7	90	9,6	0,4
SSPCM-8	70	28,8	1,2

Na slikah posnetih s SEM mikroskopom (slika 15) je prikazana mikrostruktura sintetiziranega kompozitnega materiala. Groba površina je posledica dodatka grafen oksida, ki je naključno razporejen po površini in zagotavlja dobro toplotno prevodnost. Lu X. in sodelavci[29] niso opazili izlitja PCM spojine iz kompozitnega materiala.



Slika 15: Rezultati SEM mikroskopije; mikrostruktura kompozitnega materiala, vzorec SSPCM-4 [29]

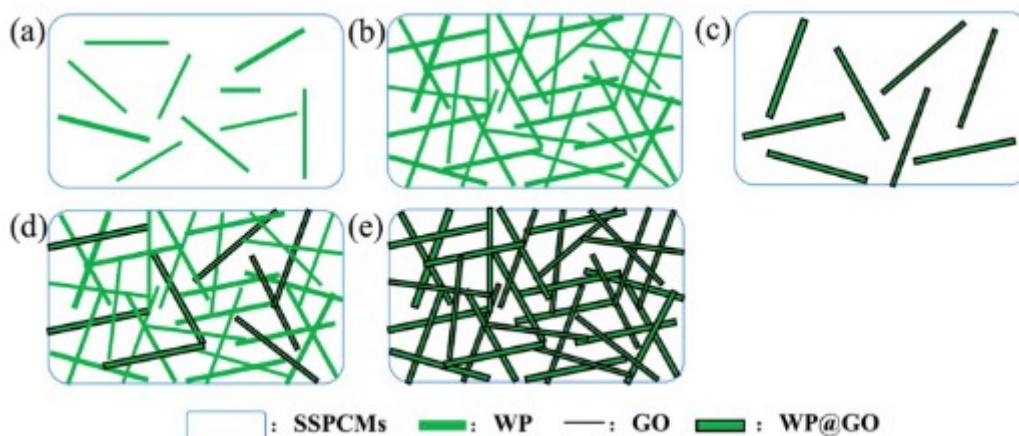
Lu X. in sodelavci [29] so pri TGA analizi vzorec segreti do 700 °C. Ugotovili so, da je temperatura, pri kateri kompozit razpade, nižja od temperature, pri kateri razpade čista PCM spojina (PEG). Temperatura začetka razpada se zniža iz 364,5 °C na 305,8 °C, vendar je kompozitni material termično stabilen pri temperaturi tališča PCM spojine (med 40 °C in 100 °C). Izgube mase PCM spojine niso komentirali. DSC analizo so izvajali v temperaturnem območju od 0 °C do 100 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min v toku dušika. Rezultati so skladni z rezultati, ki so jih dobili Fredi G. in sodelavci [28]. Temperatura steklastega prehoda nosilnega materiala in temperatura tališča PCM spojine sta neodvisni od deleža polnila/dopanta. Talilna in kristlizacijska entalpija se povečujeta z dodatkom dopantov. Iz tega lahko zaključimo, da bodo dopanti, ne glede na to ali so dodani za izboljšavo toplotne prevodnosti, ali za stabilizacijo PCM spojine v kompozitnem materialu, vplivali na povečanje količine shranjene toplote. Z DSC analizo so ovrednotili količino shranjene toplote po določenem številu ciklov segrevanja in ohlajanja. Fredi G. in sodelavci [28] so izvedli 50 ciklov, Lu X. in sodelavci [29] pa 100 ciklov. Rezultati so pokazali, da tudi pri večjem številu ciklov ne pride do izgube mase PCM spojine, saj se vrednosti entalpij pred in po stotih ciklih segrevanja in ohlajanja ne razlikujeta (slika 16) [29].



Slika 16: DSC analiza; kristalizacijska in talilna krivulja pred in po stotih ciklih segrevanja in ohlajanja [29]

Do enakih rezultatov so prišli tudi Fredi G. in sodelavci [28], kar pomeni, da dopanti na osnovi ogljika vedno vplivajo na stabilnost PCM spojine v nosilnem materialu.

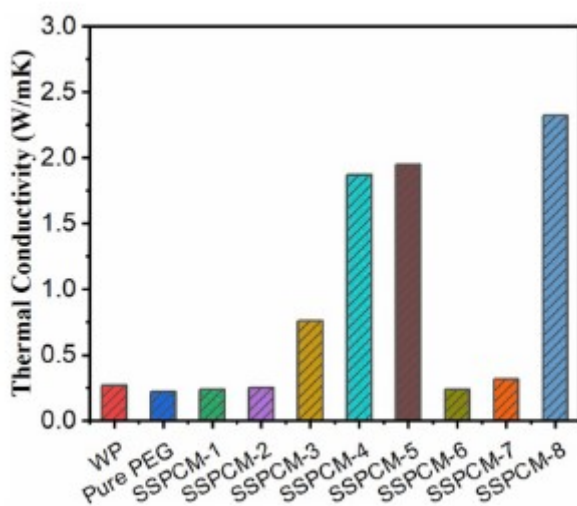
Dobro toplotno prevodnost materiala dosežemo v primeru, če se formira tridimenzionalna struktura nosilnega materiala. Vsebnost grafenovega oksida (ali drugega dopanta) mora biti zadostna in mora obdajati tridimenzionalno mrežo nosilnega materiala – WP (slika 17e). V primeru majhne količine nosilnega materiala (sliki 17a in 17c) tridimenzionalna mreža ni formirana. V primeru če ni dovolj grafenovega oksida (sliki 17b in 17d), kompozitni material ne bo imel dobre toplotne prevodnosti [29].



Slika 17: Shematski prikaz tridimenzionalne mreže nosilnega materiala [29]

Toplotno prevodnost so izmerili z metodo tranzientnega planarnega toplotnega vira (*angl.* Transient planar source method – TPS) pri sobni temperaturi z laserjem za analizo toplotne prevodnosti. Naprava je sestavljena iz spiralnega niklijevega senzorja, vstavljenega v kapton (imid). Na dveh koncih senzorja, ki generira elektriko sta vstavljena dva enaka vzorca, pri čemer temperatura narašča. Med analizo se spremlja sprememba temperature s časom [30].

Na sliki 18 je prikazan diagram z vrednostmi toplotne prevodnosti pri različnih vzorcih. Razvidno je, da je toplotna prevodnost višja pri vzorcih, ki imajo višjo vsebnost grafenovega oksida. Rezultati so skladni s predpostavko, da mora biti v kompozitu večja količina nosilnega materiala in dopanta za formiranje tridimenzionalne strukture, ki zagotavlja dobro toplotno prevodnost [29].



Slika 18: Toplotna prevodnost različnih vzorcev [29]

6 Zaključek

Temperatura tališča PCM spojine definira področje uporabe sistemov za latentno shranjevanje energije. Za vzdrževanje temperature v stanovanjskih prostorih se najpogosteje uporabljajo organske PCM spojine. Pomembno je zagotoviti njihovo stabilnost v nosilnem materialu, da ne bi prišlo do puščanja. Direktne metode vgrajevanja niso ustrezne, saj lahko pride do interakcije med PCM spojino in konstrukcijskim materialom. Pri makroinkapsulaciji in mikroinkapsulaciji je glavni problem povečanje mase celotnega sistema, kot tudi poslabšanje mehanskih lastnosti konstrukcijskega materiala. Najustreznejša metoda je priprava kompozitnih materialov s stabilizacijo PCM spojine v nosilnem materialu, ki jo dosežemo z mešanjem pri visoki temperaturi in nato z ohlajanjem pod temperaturo steklastega prehoda nosilnega materiala. Slabo toplotno prevodnost kompozitnih materialov za latentno shranjevanje toplote izboljšamo z dodatkom dopantov, ki so po navadi nanomateriali na osnovi ogljika. Na osnovi eksperimentalnih vrednosti, dobljenih iz literature lahko zaključimo naslednje. Ogljikove nanocevpke boljše stabilizirajo PCM spojino v nosilnem materialu kot ekspanzirani grafit, saje in razplaščene grafitne nanoplasti. Dopanti na osnovi ogljika, v tem primeru grafen oksid, izboljšajo toplotno prevodnost kompozitnega materiala. Mešanici z 0,8 ut.% grafen oksida in 19,2 ut.% nosilnega materiala (mešanica lesnega prahu in poliuretana) in mešanici z 1,2 ut.% grafen oksida z 18,8 ut.% nosilnega materiala se je toplotna prevodnost povečala osemkrat glede na čisto PCM spojino in čisti nosilni material. Iz rezultatov DSC analize je razvidno, da temperatura tališča PCM spojine in temperatura steklastega prehoda nosilnega materiala nista odvisni od koncentracije dopanta, kar je potrjeno tudi z DMA analizo. Talilna in kristalizacijska entalpija se povečujeta z dodatkom dopantov. Temperatura, pri kateri nosilni material razpada, kot tudi temperatura tališča nosilnega materiala mora biti višja od temperature tališča PCM spojine, da je kompozit primeren za praktično uporabo. TGA analiza je pokazala, da pri razpadu kompozitnih materialov ni izgube mase PCM spojine, kar je v skladu z rezultati DSC, saj je bilo možno izvajati od 50 do 100 ciklov segrevanja in ohlajanja brez, da bi se učinkovitost zmanjšala (talilna in kristalizacijska entalpija sta bili ves čas enaki). Vrednosti talilne entalpije znašajo med 100 J/g in 200 J/g in so odvisne od koncentracije dopanta.

Iz podatkov v strokovni literaturi je mogoče zaključiti, da so kompozitni materiali lahko zelo učinkoviti za latentno shranjevanje toplote, če je vrednost talilne entalpije PCM materiala dovolj visoka. Prednosti so dobro zadrževanje PCM spojine, učinkovitost delovanja pri večkratnem segrevanju in ohlajanju, pri čemer ohranjajo obliko in dobra

toplotna prevodnost, v prisotnosti dopantov. Pomanjkljivost je zahtevna priprava in visoka cena. Danes se uporabljajo še klasični načini regulacije temperature bivalnih prostorov (klimatske naprave, radiatorji, talno gretje, toplotna izolacija sten...), vendar znanstveniki delajo na razvoju sistemov, ki delujejo na principu obnovljive energije in bi lahko v bodoče omejili uporabo konvencionalnih tehnologij.

7 Literatura *ali* Seznam uporabljenih virov

- [1] G. Leng *et al.*: Design of composite materials/devices for thermal storage – A critical review. *Veruscript Funct. Nanomater.* **2018**, 2, 1–28.
- [2] I. Sarbu and C. Sebarchievici: A comprehensive review of thermal energy storage. *Sustain.* **2018**, 10, no. 1.
- [3] I. Dincer, M. A. Rosen: Thermal energy storage systems and applications **2011**, str. 83-86.
- [4] M. A. Wahid, S. E. Hosseini, H. M. Hussen, H. J. Akeiber, S. N. Saud, and A. T. Mohammad: An overview of phase change materials for construction architecture thermal management in hot and dry climate region. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, 112, 1240–1259.
- [5] A. De Gracia and L. F. Cabeza: Phase change materials and thermal energy storage for buildings. *Energy Build.* **2015**, 103, 414–419.
- [6] I. Wikipedije, “Toplinsko uskladištenje sončne energije,” pp. 1–4.
- [7] D. Hands: Thermal Diffusivity. *Rubber World.* **1991**, 203, no. 4, 16–20.
- [8] J. A. Noël, S. Kahwaji, L. Desgrosseilliers, D. Groulx, and M. A. White: Phase Change Materials. *Storing Energy With Spec. Ref. to Renew. Energy Sources.* **2016**, 4, no. 2, 249–272.
- [9] *I et al.*: We are IntechOpen , the world ’ s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %. *Intech.* **2012**, vol. i, 13.
- [10] F. Kuznik, D. David, K. Johannes, and J. J. Roux, *A review on phase change materials integrated in building walls.* **2011**, vol. 15, no. 1.
- [11] R. J. Clark, A. Mehrabadi, and M. Farid: State of the art on salt hydrate thermochemical energy storage systems for use in building applications. *J. Energy Storage.* **2020**, 27, 101145.
- [12] A. K. Rai and A. Kumar: A Review on Phase Change Materials & Their Applications. *Ijaret.* **2012**, 3, no. 2, 214–225.
- [13] I. Wikipedije, “Parafin,” pp. 2–3.
- [14] M. Frigione, M. Lettieri, and A. Sarcinella: Phase change materials for energy efficiency in buildings and their use in mortars. *Materials (Basel).* **2019**, 12, no. 8.
- [15] B. Sharma: Incorporation of phase change materials into cementitious systems. **2013**.

- [16] B. Alič, U. Šebenik, and M. Krajnc: Microencapsulation of butyl stearate with melamineformaldehyde resin: Effect of decreasing the pH value on the composition and thermal stability of microcapsules. *Express Polym. Lett.* **2012**, 6, no. 10, 826–836, 2012.
- [17] Q. Yin *et al.*: Fabrication and performance of composite microencapsulated phase change materials with Palmitic Acid Ethyl Ester as Core. *Polymers (Basel)*. **2018**, 10, no. 7.
- [18] S. Ruokangas: Phase Change Material Composites for heat storage applications **2017**.
- [19] M. Mu, P. A. M. Basheer, W. Sha, Y. Bai, and T. McNally: Shape stabilised phase change materials based on a high melt viscosity HDPE and paraffin waxes. *Appl. Energy*. **2016**, 162, 68–82.
- [20] Y. Qu, S. Wang, Y. Tian, and D. Zhou: Comprehensive evaluation of Paraffin-HDPE shape stabilized PCM with hybrid carbon nano-additives. *Appl. Therm. Eng.* **2019**, 163.
- [21] D. Goričanec, L. Črepinšek - Lipuš: Prenos toplote. Maribor: UM, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo 2008, str.2-5.
- [22] C. Yu *et al.*: Thermal conductivity of graphite-based polymer composites. *Intech*. **2012**, p. 13.
- [23] D. Kopeliovich: General Information About Graphite. *Subst. Technol.*, **2013**.
- [24] M. Merljak: Grafen in njegova uporaba. **2016** pp. 1–79.
- [25] A. Allahbakhsh and M. Arjmand: Graphene-based phase change composites for energy harvesting and storage: State of the art and future prospects. *Carbon N. Y.* **2019**, 148, 441–480.
- [26] J. M. Cvetičanin. Funkcionalizovani materiali na bazi ugljeničnih nanocevi. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju 2013, str. 2-4.
- [27] G. D. Vuković. Sinteza, karakterizacija i primena funkcionalizovanih ugljeni č nih nanocevi. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Tehnološko metalurški fakultet 2010, str.13-15.
- [28] G. Fredi, A. Dorigato, L. Fambri, and A. Pegoretti: Wax confinement with carbon nanotubes for phase changing epoxy blends. *Polymers (Basel)*. **2017**, 9, no. 9, 1–16.
- [29] X. Lu, B. Liang, X. Sheng, T. Yuan, and J. Qu: Enhanced thermal conductivity of polyurethane/wood powder composite phase change materials via incorporating low loading of graphene oxide nanosheets for solar thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2019**, 208, 110391.

- [30] M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. Reglero, D. Lehmkus, M. Wichmann, J. A. de Saja, and A. Fernandez: The TPS technique to measure thermal conductivity and its potential as a tool to detect in-homogeneities in metal foams. *Adv. Met. Mater.* **2003**.