

ANALIZA WIDMOWA W BLISKIEJ PODCZERWIENI WYBRANYCH MATERIAŁÓW FAZOWO-ZMIENNYCH.

Dariusz HEIM^{*}, Maciej WOJTCZAK^{**}

^{*} Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych
Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, e-mail: dariusz.heim@p.lodz.pl

^{**} Politechnika Łódzka, Instytut Chemicznej Technologii Żywności
ul. Stefanowskiego 4/10, e-mail: maciej.wojtczak@p.lodz.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki analiz widmowych dla wybranych materiałów fazowo-zmiennych (MFZ). Badania wykonano przy użyciu spektrofotometru o zakresie pracy od 780 do 1800 nm. Badania wykonano w dwóch stanach skupienia – stałym i płynnym. Ze względu na możliwości aparatury pomiarowej badania przeprowadzono jedynie w pewnym zakresie spektrum stanowiącego fragment promieniowania słonecznego. Analizy wykonano pod kątem przydatności wybranych związków jako wypełniaczy dla zewnętrznych przegród transparentnych. Celem pracy było określenie przepuszczalności promieniowania słonecznego w zakresie bliskiej podczerwieni a tym samym oszacowanie zdolności przegrody wypełnionej MFZ do samo-przystosowania się do zmiennych warunków pogodowych.

Słowa kluczowe: transmitancja, materiał fazowo-zmienny, widmo promieniowania, bliska podczerwień.

1. WPROWADZENIE

Podstawowym problemem bilansu energetycznego przegród kolektorowo-akumulacyjnych są nadmierne straty energii poza okresem pozyskiwania ciepła od promieniowania słonecznego. Dodatkowo w porze nocnej strumień strat ciepła na drodze przewodzenia wzrasta wraz ze wzrostem gradientu temperatur pomiędzy przestrzenią kolektorową przegrody a środowiskiem zewnętrznym. Rozwiązania służące poprawie charakterystyki cieplnej tego typu przegrody podzielić można na dwie grupy:

- rozwiązania pasywne (np. izolacja transparentna),
- rozwiązania aktywne (np. sterowane przesłony).

Rozwiązania pasywne [1] stosowane dość powszechnie np. w Niemczech czy Wielkiej Brytanii są praktycznie bezobsługowe, aczkolwiek charakteryzują się kilkoma podstawowymi wadami. Przede wszystkim dość istotnie ograniczają przepuszczalność promieniowania słonecznego zestawu transparentnego [2]. Powodują że przegroda

staje się całkowicie nieprzeziarna. W dłuższym okresie eksploatacji wymagają kosztownej konserwacji. Narażone są na znaczne przegrzewanie w okresie lata [3]. Z kolei rozwiązania aktywne dość łatwo dostosowują się do zmieniających się parametrów środowiska, aczkolwiek charakteryzują się awaryjnością oraz stosunkowo krótkim okresem eksploatacji [4].

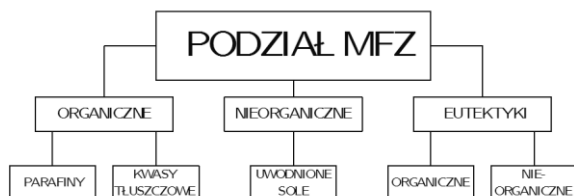
Rozwiązaniem mogącym służyć poprawie właściwości izolacyjnych elementów szklanych a jednocześnie stymulującym ilość traconego ciepła pomiędzy budynkiem a środowiskiem zewnętrznym jest komponent transparentny połączony z materiałem fazowo-zmiennym. Aby jednak w sposób rzetelny przeanalizować efektywność tego typu rozwiązania niezbędne jest znalezienie podstawowych właściwości fizycznych użytych materiałów.

Jednym z parametrów decydującym o przydatności MFZ jako składnika zewnętrznej przegrody transparentnej są jego zdolności do przepuszczania i absorpcji promieniowania. O ile materiał w stanie stałym charakteryzuje się dużą zdolnością do rozpraszania i pochłaniania promieniowania o tyle w stanie płynnym jego właściwości są silnie zależne od długości padającej fali. Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy mają na celu określenie ww. parametrów w zakresie długości fal odpowiadającej bliskiej podczerwieni.

2. MATERIAŁY FAZOWO-ZMIENNE

Materiały fazowo-zmienne to związki chemiczne charakteryzujące się wysokim ciepłem przemiany fazowej pomiędzy stanem stałym a płynnym. Podzielić je można na dwie zasadnicze grupy: materiały organiczne i nieorganiczne oraz tzw. eutektyki czyli mieszaniny związków z obu grup (rys. 1). Grupę materiałów nieorganicznych stanowią głównie różnego rodzaju, uwodnione sole. Charak-

teryzują się one wysokim ciepłem przemiany i są niepalne. Posiadają jednak także wady do których zaliczyć można korozję chemiczną, brak stabilności cieplnej oraz występowanie efektu przechłodzenia podczas krystalizacji. Jednak ze względu na stosunkowo niską cenę, kilka materiałów z tej grupy znalazło masowe zastosowanie w przemyśle budowlanym.



Rys. 1. Podział materiałów fazowo-zmiennych [5].
Fig. 1. Classification of phase change materials [5].

Z punktu widzenia zastosowania MFZ jako niskotemperaturowych magazynów ciepła utajonego, dużo bardziej korzystne wydaje się wykorzystanie organicznych materiałów takich jak stearyny, parafiny, woski lub kwasy tłuszczowe. Są one znacznie bardziej stabilne termicznie i nie wykazują efektów przechłodzenia lub przegrzewania podczas przemian fazowych. Ich temperatury topnienia są interesujące ze względu na możliwość magazynowania energii w elementach budynku w zakresie komfortu cieplnego człowieka. Ponadto doskonale nadają się do impregnacji w strukturę tradycyjnych materiałów budowlanych. Podstawową wadą materiałów organicznych i przeszkodą w szerszym zastosowaniu jest często stosunkowo wysoka cena. Ponadto materiały organiczne należą do grupy materiałów palnych i są mniej odporne na proces starzenia, który jednak można ograniczać stosując odpowiednie przeciwutleniacze. Wybrane do badań materiały fazowo-zmienne wraz z podaniem temperatury topnienia zamieszczono w tabeli 1.

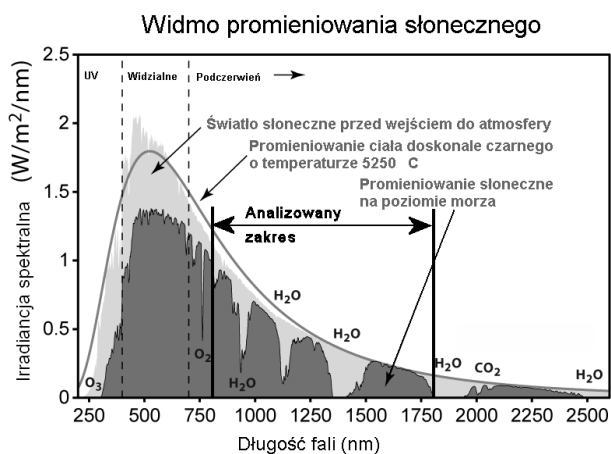
3. WIDMO PROMIENIOWANIA SŁONECZNEGO

Wartość energetyczna dla poszczególnych zakresów promieniowania słonecznego jest silnie zróżnicowana co wynika z samego charakteru promieniowania jak i zjawisk zachodzących na jego drodze. Od źródła promieniowania jakim jest Słońce aż do powierzchni Ziemi promieniowanie to ulega znacznemu osłabieniu a dla niektórych długości fal jest całkowicie rozpraszane bądź pochłaniane (rys. 2). Względnie największa dawka energii przenoszona jest przez fale z zakresu 400-1800nm a więc promieniowania widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Dlatego też stymulowanie cieplnego oddziaływania pro-

mieniowania słonecznego na budynek będzie miała największe znaczenie w przypadku tych właśnie długości fal.

Tabela 1. Wybrane materiały fazowo-zmienne.

Nazwa materiału	Wzór	Temperatura przemiany [°C]
Kwas butanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-8
Kwas heksanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-3
Kwas oktanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16-17
Kwas dekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31
Kwas dodekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44-46
Kwas tetradekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	59
Kwas heksadekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63-64
Kwas oktadekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70
Olej parafinowy	$\text{C}_{16}\text{-C}_{24}$	20-24
Fluorek potasu sześciowodny	$\text{KF} \cdot 4\text{-H}_2\text{O}$	18
Chlorek wapnia czterowodny	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{-H}_2\text{O}$	29
Wodorofosforan dwusodowy dwunastowodny	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{-H}_2\text{O}$	35
Azotan cynku sześciowodny	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{-H}_2\text{O}$	36
Azotan manganu czterowodny	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{-H}_2\text{O}$	37



Rys. 2. Widmo promieniowania słonecznego.
Fig. 2. Solar spectrum.

Ostatnią barierą na drodze przenikania promieniowania i jego późniejszej konwersji na energię cieplną stanowi sama obudowa budynku a w szczególności jej elementy transparentne. Kontrolowanie ilości docierającej energii w zakresie promieniowania widzialnego dla komponentów przeziernych (np. okien) jest przeważnie nieuzasadnione. Wiąże się to bowiem z podstawową funkcją otworów okiennych czyli koniecznością doświetlenia pomieszczeń. Natomiast w zakresie bliskiej podczerwieni możliwość regulowania ilości dopływającego promieniowania słonecznego jest jak najbardziej uzasadniona.

4. STANOWISKO BADAWCZE I METODA POMIARU

Charakterystyka widmowa związków chemicznych wykorzystywana jest w analityce chemicznej do identyfikacji substancji [6]. W budownictwie służyła ona przeważnie do badań procesów starzeniowych materiałów budowlanych [7].

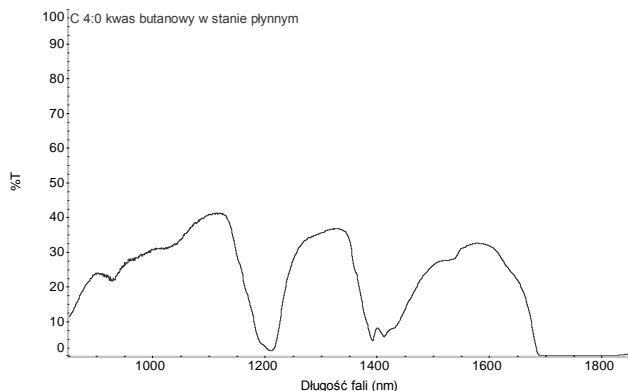
Analizowany materiał umieszczono w szklanych próbkach cylindrycznych o średnicy wewnętrznej 17mm oraz grubości ścianek 1mm. Właściwości spektralne materiału próbki odjęto od ostatecznego wyniku. Badania pomiaru transmitancji wykonano spektrometrem FT-NIR Nicolet 6700. Ustawiono korekcję tła na obecność CO₂ w powietrzu. Przyjęto zakres pomiarowy od 780 do 1850nm dla okienka detektora z kryształu fluorku wapnia CaF₂.



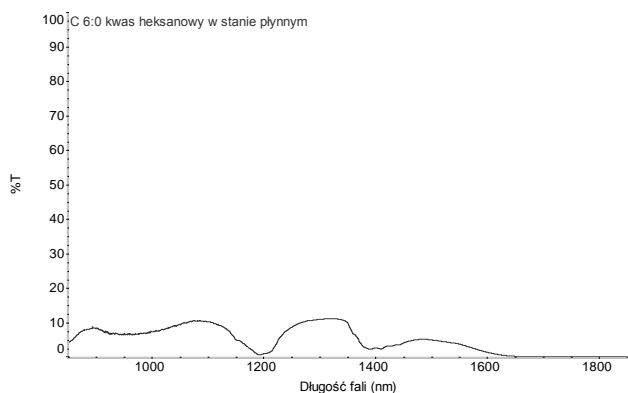
Rys. 3. Spektrometr użyty do badań.
Fig. 3. Spectrometer used for measuring.

5. WYNIKI BADAŃ

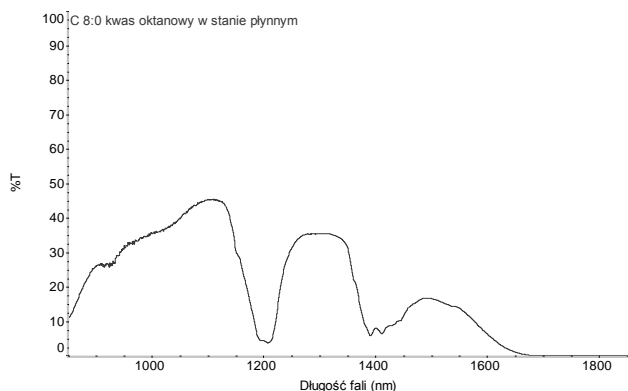
Na rysunkach 4-11 przedstawiono widma transmitancji promieniowania podczerwonego dla analizowanych kwasów tłuszczowych w stanie płynnym.



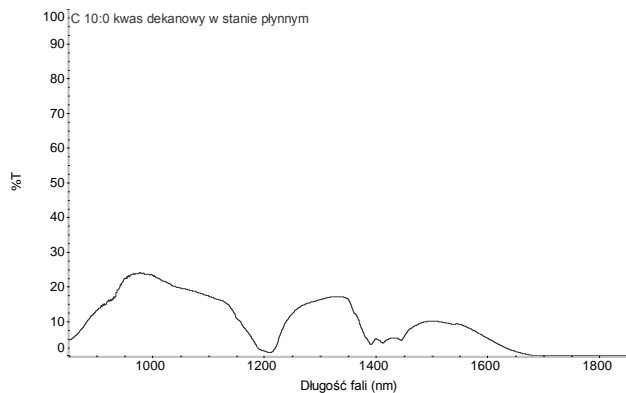
Rys. 4. Widmo dla płynnego kwasu butanowego.
Fig. 4. Spectrum of liquid butane acid.



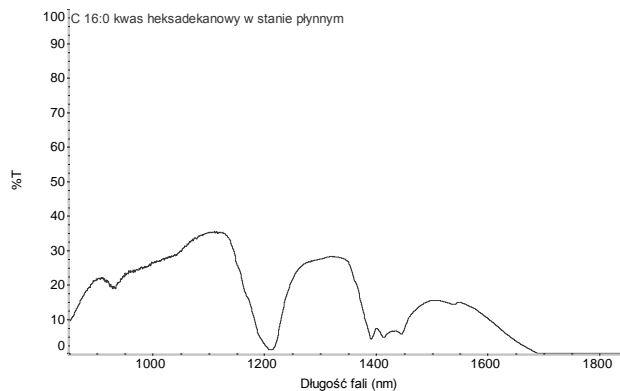
Rys. 5. Widmo dla płynnego kwasu heksanowego.
Fig. 5. Spectrum of liquid hexane acid.



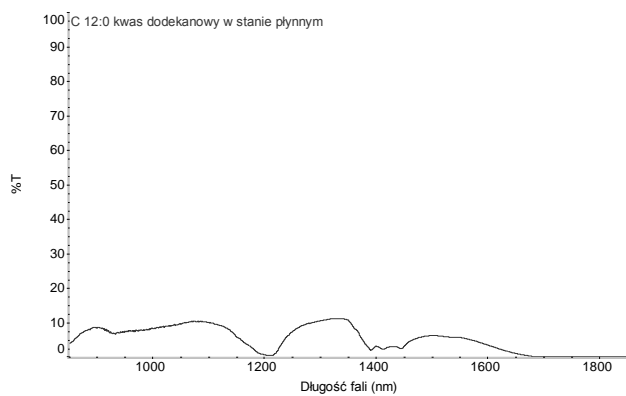
Rys. 6. Widmo dla płynnego kwasu oktanowego.
Fig. 6. Spectrum of liquid octane acid.



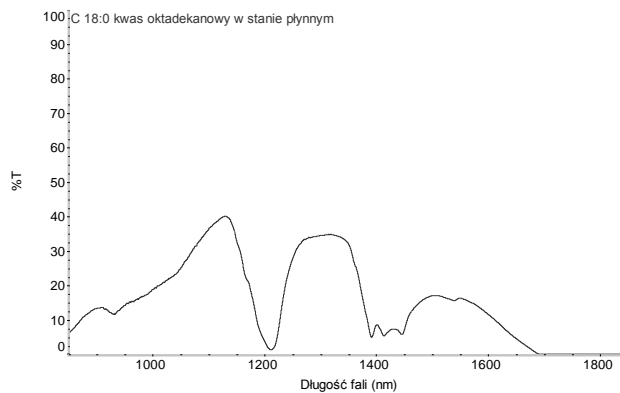
Rys. 7. Widmo dla płynnego kwasu dekanowego.
Fig. 7. Spectrum of liquid decane acid.



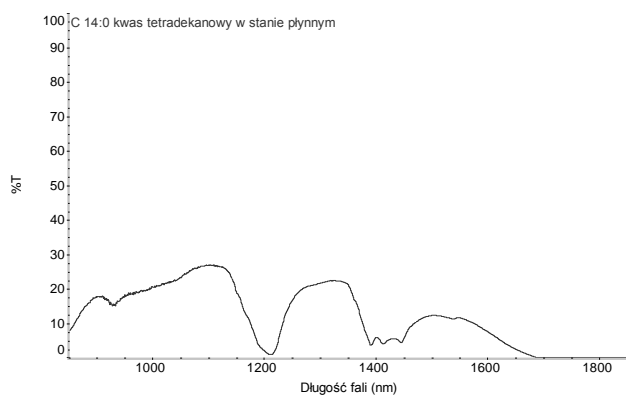
Rys. 10. Widmo dla płynnego kwasu heksadekanowego.
Fig. 10. Spectrum of liquid hexadecane acid.



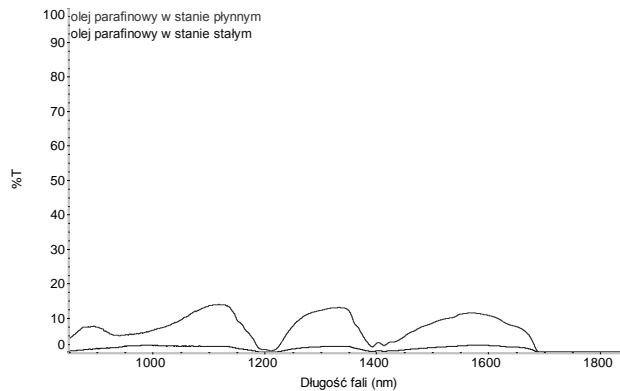
Rys. 8. Widmo dla płynnego kwasu dodekanowego.
Fig. 8. Spectrum of liquid dodecane acid.



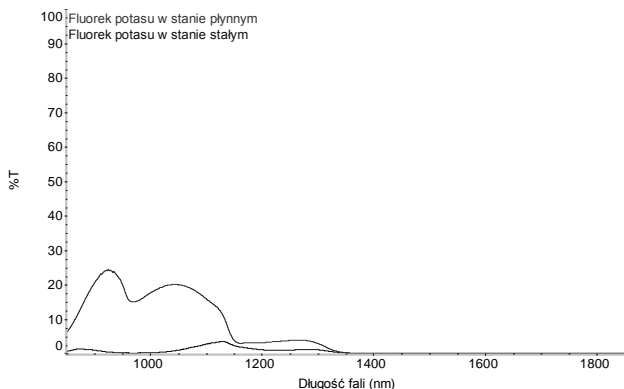
Rys. 11. Widmo dla płynnego kwasu oktadekanowego.
Fig. 11. Spectrum of liquid octadecane acid.



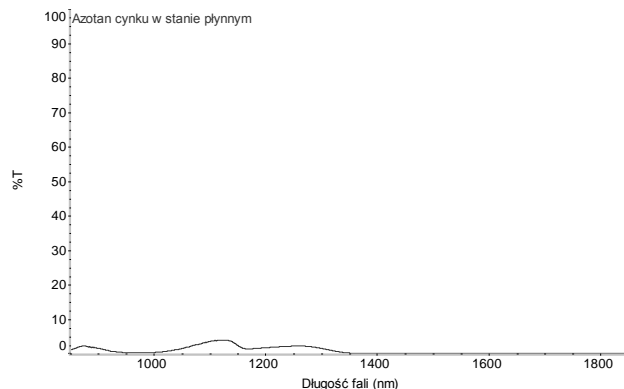
Rys. 9. Widmo dla płynnego kwasu tetradekanowego.
Fig. 9. Spectrum of liquid tetradecane acid.



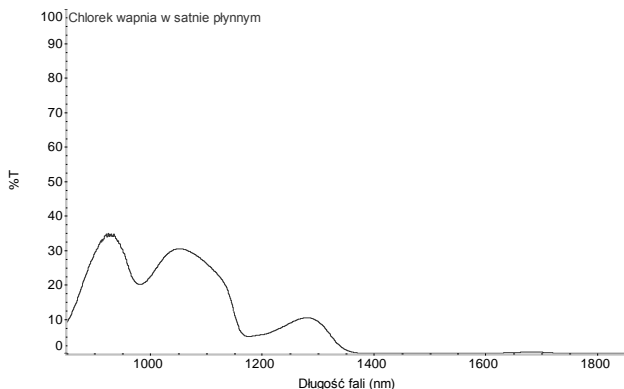
Rys. 12. Widmo oleju parafinowego obu stanach skupienia.
Fig. 12. Spectrum of paraffin oil in both phases.



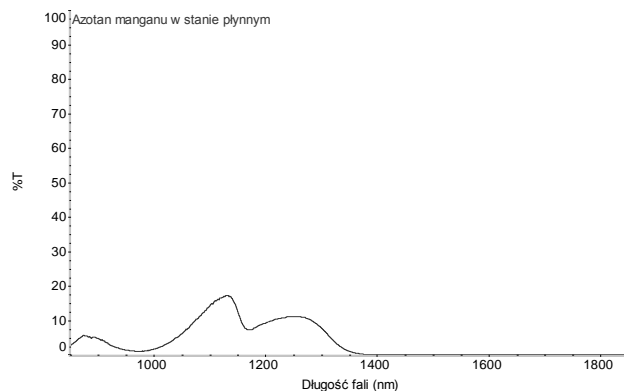
Rys. 13. Widmo dla fluorku potasu obu stanach skupienia.
Fig. 13. Spectrum of potassium fluoride in both phases.



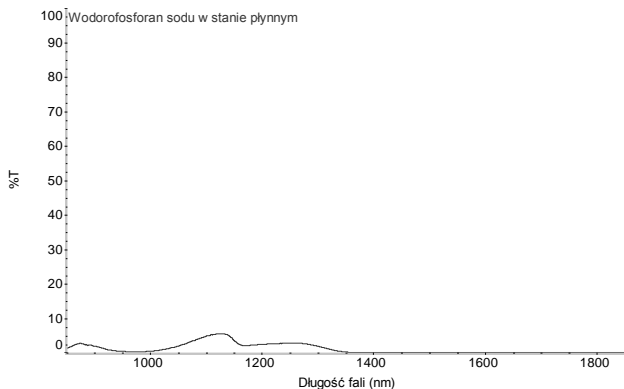
Rys. 16. Widmo dla płynnego azotanu cynku.
Fig. 16. Spectrum of liquid zinc nitrate hexahydrate.



Rys. 14. Widmo dla płynnego chlorku wapnia.
Fig. 14. Spectrum of liquid calcium chloride.



Rys. 17. Widmo dla płynnego azotanu manganu.
Fig. 17. Spectrum of liquid manganese nitrate tetrahydrate.



Rys. 15. Widmo dla płynnego wodorofosforanu dwusodowego.
Fig. 15. Spectrum of liquid di-sodium hydrogen phosphate.

W postaci stałej wszystkie badane związki charakteryzowały się praktycznie zerową przepuszczalnością promieniowania w badanym zakresie. W stanie płynnym najlepsze właściwości transmisyjne wykazują kwas butanowy i oktanowy (maksimum 45%), zaś największe absorbancje zaobserwowano dla kwasu heksanowego i dodekanowego. Wszystkie związki z grupy organicznych nasyconych kwasów tłuszczowych wykazują się spadkiem przepuszczalności przy długości fali 1200 i 1400nm. Powyżej 1700nm związki są praktycznie nieprzepuszczalne dla promieniowania.

Na rysunku 12 zamieszczono wyniki dla oleju parafinowego w obu stanach skupienia. Transmitancja parafiny w stanie stałym dochodzi do 3%. W stanie płynnym charakter krzywej transmitancji oleju parafinowego jest zbliżone do właściwości kwasów tłuszczowych, zaś maksymalna wartość przepuszczalności, około 15%, zaobserwowano dla długości fali 1170nm.

Znaczne różnice w otrzymanych wynikach zaobserwowano natomiast dla związków nieorganicznych przy czym najwyższe transmitancje, na poziomie 35%, zaobserwowano dla chlorku wapnia w zakresie 950÷1150nm.

W stanie stałym jedynym związkami wykazującym minimalną zdolność do przepuszczania promieniowania jest fluorek potasu. Najniższą przepuszczalnością, poniżej 10% charakteryzują się wodorofosforan dwusodowy oraz azotan cynku. Wszystkie związki nieorganiczne tracą zdolności transmisyjne dla fal o długości powyżej 1400nm.

6. WNIOSKI

Przedstawione wyniki analiz dla wybranych materiałów fazowo zmiennych uzyskano drogą pomiarów spektrometrycznych dla promieniowania o długości fali z zakresu 780÷1800nm. Uzyskane wyniki charakteryzują badane związki pod kątem właściwości transmisyjno-absorpcyjnych i pozwalają na sformułowanie następujących wniosków końcowych.

- W stanie płynnym wszystkie analizowane substancje za wyjątkiem oleju parafinowego oraz fluorku potasu wykazują brak zdolności transmisyjnych.
- W przypadku materiałów organicznych w stanie płynnym najwyższe przepuszczalności zaobserwowano dla kwasów butanowego i oktanowego przy długości fal 1150 i 1350nm, zaś najniższe dla 1200 i 1400nm. Powyżej 1700nm transmitancja maleje praktycznie do zera.
- Podobny charakter krzywej transmitancji jak dla związków organicznych zarejestrowano w przypadku oleju parafinowego.
- Dla materiałów nieorganicznych najwyższe przepuszczalności przy długościach fal do 1100nm otrzymano w przypadku fluorku potasu i chlorku wapnia.

W kolejnym etapie planowane są badania mające na celu określenie wpływu procesu starzenia na właściwości spektrometryczne materiałów.

SPECTROSCOPY ANALYSIS OF SELECTED PHASE CHANGE MATERIALS IN NEAR INFRARED

Summary: Advanced compounds such as Phase Change Materials (PCM) are still waiting for a better and more efficient application in building. One of the promising solution can be combining of PCMs with external transparent envelopes. The results of laboratory measurement of transmittance done for selected organic and inorganic materials are presented. Experiments were conducted using spectrometer FT-NIR Nicolet 6700. When the PCMs are in liquid phase the transmittance is at the level of 0÷45% depends on wave length while in a solid phase dropped below 3%.

Literatura

- [1] Heim D., Klemm P., Strachan P., The effect of external surface properties on the thermal behaviour of a transparently insulated wall. *Proceedings of the 10th International Building Performance Simulation Association Conference and Exhibition, BS07*. Beijing, China, September 3-6, 2007. Ed. Yi Jiang, Yingxin Zhu, Xudong Yang, Xianting Li. Tsinghua University, Beijing, 2007, Vol. 1, s. 134-139, 2007.
- [2] Platzer, W.J. 1987. Solar transmission of transparent insulation materials. *Sol. Energy Mater.* Vol. 16: 275-287.
- [3] Strachan, P.A. & Johnstone, C.M. 1994. Solar Residences with Transparent Insulation: Predictions from a Calibrated Model. *Proc. North Sun '94*, Glasgow: 347-353.
- [4] Jensen, S.o. 1993. The PASSYS Project: Subgroup model validation and development – Final Report Part I and II (1986-92). *Commission of the European Communities*, DGXII, EUR 155115 EN.
- [5] Pasupathy A., Velraj R., Seeniraj R.V., Phase change materials-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishment, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008), pp. 39-64, 2008.
- [6] A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, WNT, 2002.
- [7] P. Klemm (red.) *Fizyka materiałów i konstrukcji budowlanych – tom 3 – materiały kompozytowe*, Politechnika Łódzka, Łódź, 1995.