

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 7**

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного  
состояния Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной  
университет, 2015

УДК 532. 781-785-548.1

**НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА  
ОСНОВЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

В.Д. Александров, Ш.К. Амерханова<sup>1</sup>, Е.А. Покинтелица, А.Е. Покинтелица  
*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры*  
*86123, Украина, Донецкая обл., Макеевка, ул. Державина, 2*

<sup>1</sup>*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова*  
*100028, Республика Казахстан, Караганда, ул. Университетская, 28*  
*lnk0013@gmail.com*

**Аннотация:** В работе проанализирована возможность использования некоторых органических веществ ароматического ряда и их смесей в качестве перспективных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), ранее не встречавшихся в номенклатуре ТАМ. Приведены физико-химические параметры углеводородов, сведения об эвтектических составах их смесей. На основании анализа термограмм плавкости индивидуальных веществ и эвтектических сплавов аргументируется возможность использования данных веществ в качестве ТАМ.

*Ключевые слова:* теплоаккумулирующие материалы, углеводороды ароматического ряда, фазовые превращения, термограммы плавкости, эвтектические сплавы.

Согласно литературным данным [1-5], эффективными фазопереходными теплоаккумулирующими материалами (ТАМ), могут быть различные органические вещества и их смеси. Однако, информация об использовании низкомолекулярных органических соединений (НМОС) достаточно скудна. Для использования в качестве ТАМ к веществам предъявляют ряд требований, существенными из которых являются: достаточно высокая энтальпия плавления  $\Delta H_{LS}$ , незначительное переохлаждение  $\Delta T^-$  при кристаллизации, хорошая воспроизводимость фазопереходных свойств на протяжении большого числа циклов плавления и кристаллизации, удовлетворение нормам экологической безопасности и др. Многочисленные эксперименты показывают, что данные углеводороды при термоциклировании в интервале фазовых превращений достаточно устойчивы (не подвержены окислению, деструкции и т.д.) и обладают хорошей воспроизводимостью экзо- и эндотермических эффектов [6-10].

В данной работе анализируется возможность использования некоторых органических веществ ароматического ряда и их смесей в качестве перспективных теплоаккумулирующих материалов, ранее не встречавшихся в номенклатуре ТАМ.

В Таблице 1 приведены характеристики некоторых индивидуальных органических соединений [11-14]: молярная масса  $M$ , температура  $T_L$  и энтальпия  $\Delta H_{LS}$  плавления. В таблице также приведены переохлаждения относительно температуры плавления  $\Delta T^-$  полученные в одинаковых условиях эксперимента [6-10].

Таблица 1. Физико-химические характеристики низкомолекулярных органических веществ ароматического ряда.

Вещество	Формула	$M$ , г/моль	$T_L$ , °C	$\Delta H_{LS}$ , кДж/моль	$\Delta T^-$ , °C
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,17	80,3	18,80	10
Дифенил	$C_{12}H_{10}$	154,21	70,5	18,60	10
Дибензил	$C_{14}H_{14}$	182,27	52,5	23,01	22
Дифенилметан	$C_{13}H_{12}$	168,23	25,0	18,99	22
Пирокатехин	$C_6H_4(OH)_2 - 1,2$	110,10	105,0	22,79	30
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2 - 1,3$	110,10	110,8	21,32	60
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2 - 1,4$	110,10	173,8	27,10	9
О-терфенил	$C_{18}H_{14} - 1,2$	230,29	56,3	17,19	32
М-терфенил	$C_{18}H_{14} - 1,3$	230,29	87,5	31,00	37

Основным методом исследования термических свойств ТАМ является циклический термический анализ (ЦТА). Суть метода ЦТА заключается в том, что в условиях постоянства скорости нагрева и охлаждения на одном образце проводятся многочисленные непрерывные термоциклы плавления и кристаллизации. При этом нижняя граница термоциклов фиксируется, а верхняя, лежащая выше температуры плавления  $T_L$ , в зависимости от задачи, может меняться от цикла к циклу на заданную величину, либо также оставаться строго фиксированной. На рис. 1, 2 в качестве примеров, приведены серии термоциклов, характеризующие суть данного метода для нафталина.

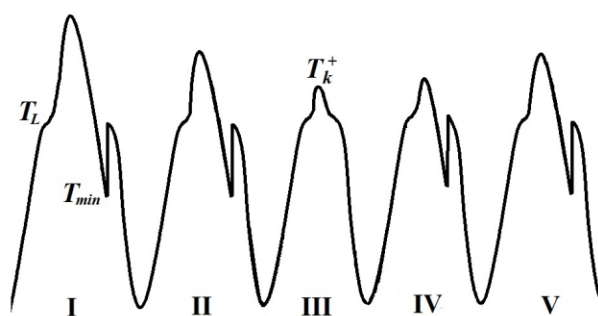


Рис. 1. Термограммы с меняющейся верхней границей термоциклов, характеризующие влияние перегрева расплава на переохлаждение и тип кристаллизации от неравновесно-взрывной с переохлаждением (I-II, IV-V) к равновесной без переохлаждения (III).

Рис. 1 характеризует влияние перегрева расплава на переохлаждение и тип кристаллизации от неравновесно-взрывной с переохлаждением (I-II, IV-V) к равновесной без переохлаждения (III). Из рис. 2 видно, что при многократном термоциклировании наблюдается хорошая воспроизводимость результатов, отсутствие признаков изменения вида

кривых нагревания-охлаждения, а также кривые характеризуют равновесную кристаллизацию без переохлаждения (режим а) и неравновесную кристаллизацию с переохлаждениями (режим б). Подобные термограммы (рис. 1, 2) характерны практически для всех индивидуальных углеводородов, приведенных в Таблице 1. Уже анализ этих термограмм дает возможность рекомендовать их к использованию в качестве ТАМ в режиме (а), т.е. циклическое плавление и кристаллизацию необходимо осуществлять в условиях слабых предварительных перегревов расплавов.

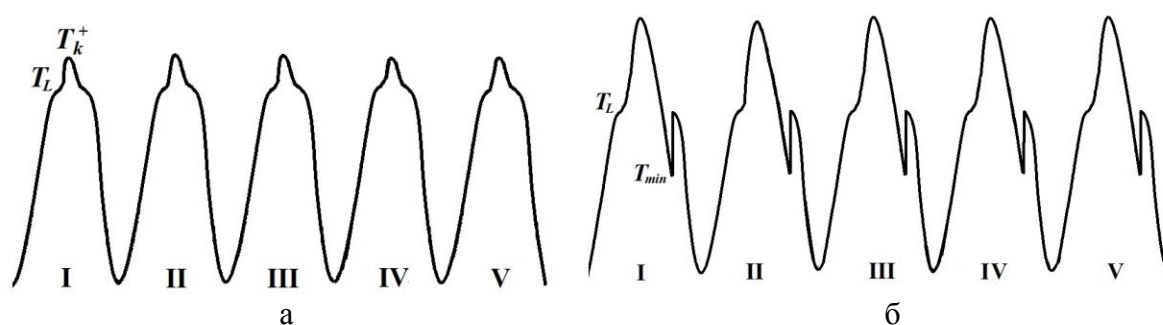


Рис. 2. Термограммы с фиксированной верхней границей термоциклов, характеризующие равновесную (а) и неравновесную кристаллизацию (б).

Использование индивидуальных углеводородов в качестве ТАМ неудобно ввиду достаточно высоких температур плавления. Поэтому для достижения более низких температур плавления чаще всего прибегают к использованию смесей компонентов *A* и *B*. Особенно эффективны в этом плане сплавы эвтектического типа [2]. Однако, поиск наиболее оптимальных составов ТАМ зачастую носит интуитивный характер. Нами разработан способ получения сплавов эвтектического состава на основе равновесных и неравновесных диаграмм состояния [15]. В Таблице 2 сведена информация о тепловых свойствах смесей бинарных углеводородов ароматического ряда, приведенных в Таблице 1. В Таблице 2 приведены эвтектические температуры, составы эвтектик бинарных сплавов углеводородов, энтальпии плавления и возможные переохлаждения. Часть сведений взята из литературы [16], состав некоторых эвтектик получен расчетным путем (р), исходя из уравнений Шредера, другая информация получена экспериментальным путем (э). Энтальпии плавления таких систем как о-терфенил-дибензил, нафталин-дифенил, дифенил-дибензил, дибензил-дифенил, резорцин-пирокатехин, резорцин-гидрохинон, пирокатехин-гидрохинон получены нами экспериментально, а остальные рассчитаны аддитивным методом.

Как видно из Таблицы 2, все бинарные смеси являются сплавами эвтектического типа. Температуры эвтектик исследуемых сплавов значительно меньше температур плавления соответствующих

индивидуальных углеводородов. Кроме относительно малого значения переохлаждения также для эвтектических сплавов наблюдается достаточно устойчивая воспроизводимость термоциклов нагревания-охлаждения. В качестве примера на рис. 3 приведена серия термоциклов сплава эвтектического типа в системе нафталин-дибензил [10].

Таблица 2. Эвтектические сплавы в системах двудерных углеводородов ароматического ряда.

Система	Эвтектика		$\Delta H_{LS}$ , кДж/моль	$\Delta T_{\text{э}}^{-}$ , °С
	Состав, мольные доли	$T_{\text{э}}$ , °С		
о-терфенил-дибензил	0,52(О)-0,48(Дб)	25,7	19,99	-
о-терфенил-дифенил	0,58(О)-0,42(Д)	27,5	17,78	-
о-терфенил-нафталин	0,77(О)-0,23(Н)	31,5	17,56	-
о-терфенил-м-терфенил	0,55(О)-0,45(М)	39,0	17,91	-
м-терфенил-дифенил	0,32(М)-0,68(Д)	45,5	22,57	-
м-терфенил-нафталин	0,38(М)-0,62(Н)	49,5	23,44	-
дифенил-дибензил	0,49(Д)-0,51(Дб)	30	20,9	7
нафталин-дибензил	0,38(Н)-0,62(Дб)	31	21,4	2
нафталин-дифенил	0,38(Н)-0,62(Д)	39	18,70	2
нафталин-дифенилметан	0,26(Н)-0,74(Дм)	20,4	18,96	2
дифенил-дифенилметан	0,31(Д)-0,69(Дм)	11,4	18,88	2
м-терфенил-дифенилметан	0,10(М)-0,90(Дм)	-	20,21	-
о-терфенил-дифенилметан	0,36(О)-0,64(Дм)	9,7	18,36	-
резорцин-пирокатехин	0,50(Р)-0,50(П)	59,0	22,06	0 (в)
резорцин-гидрохинон	0,67(Р)-0,33(Г)	91,0	23,22	9
пирокатехин-гидрохинон	0,70 (П)-0,30(Г)	85,0	24,08	11

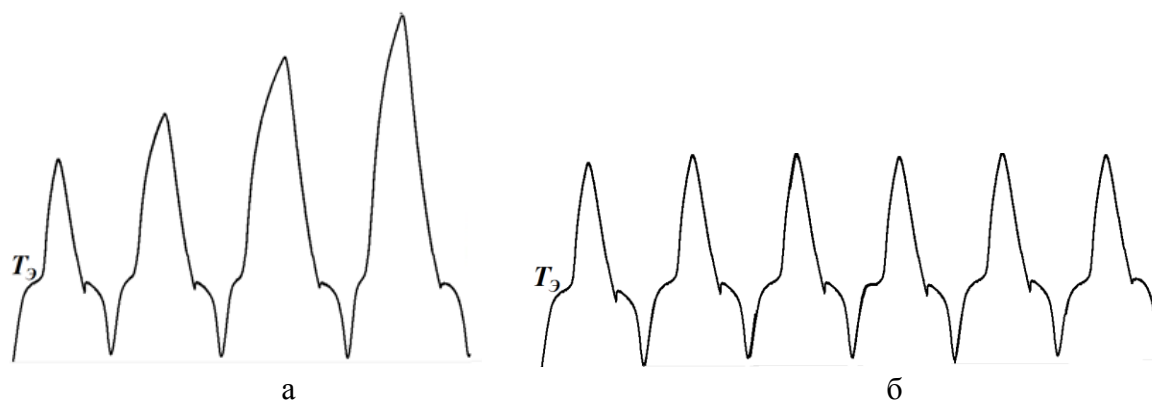


Рис. 3. Термограммы, характеризующие квазиравновесную кристаллизацию сплава эвтектического состава 0,38(Н)-0,62(Дб) с малым переохлаждением ( $\sim 2$  К) независимо от перегревов расплавов (а) и числа термоциклов (б) в системе нафталин-дибензил.

В отличие от чистых нафталина и дибензила с переохлаждениями относительно соответствующих температур плавления 10 и 22 К,

переохлаждение эвтектического сплава 0,38 (Н) – 0,62 (Дб) относительно эвтектической температуры в системе нафталин-дибензил составляет ~ 2 К, которое не зависит от величины перегревов жидкой фазы (см. рис. 3 а) и числа термоциклов (см. рис. 3 б). Из рис. 3 также, как и для индивидуальных веществ, видно, что при многократном термоциклировании наблюдается хорошая воспроизводимость результатов, отсутствие признаков изменения вида кривых нагревания-охлаждения. Кроме того, кривые характеризуют равновесную кристаллизацию с незначительным переохлаждением. Подобные термограммы (см. рис. 3) характерны для эвтектических сплавов практически всех смесей углеводородов, приведенных в Таблице 2.

На основании проведенного анализа тепловых характеристик эвтектических сплавов углеводородов, перечисленных в Таблице 2 можно прийти к следующим выводам:

- ✓ эвтектические сплавы нафталин-дифенил, дифенил-дибензил, дибензил-дифенил, резорцин-пирокатехин, резорцин-гидрохинон, пирокатехин-гидрохинон можно рекомендовать к использованию в качестве ТАМ для термоаккумуляторов фазового перехода;
- ✓ остальные сплавы эвтектического типа из Таблицы 2 можно рекомендовать для исследования переохлаждений на предмет их использования в качестве ТАМ.

### **Библиографический список:**

1. **Голицын, М.В.** Альтернативные энергоносители / М.В. Голицын, А.М. Голицын, Н.В. Пронина. – М.: Наука, 2004. – 159 с.
2. **Левенберг, В.Д.** Аккумулирование тепла / В.Д. Левенберг, М.Р. Ткач, В.А. Гольстрем. – Киев: Техника, 1991. – 112 с.
3. **Kenisarin, M.** Solar energy storage using phase change materials / M. Kenisarin, K. Mahkamov // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2007. – V. 11. – I. 9. – P. 1913-1965.
4. **Sharma, S.D.** Latent heat storage materials and systems: a review / S.D. Sharma, Kazunobu Sagara // International Journal of Green Energy. – 2005. – V. 2. – I. 1. – P. 1-56.
5. **Александров, В.Д.** Аккумулирование тепла на основе фазовых переходов в материалах для использования в устройствах формирования комфортного микроклимата на железнодорожном транспорте для работы локомотивных бригад / В.Д. Александров, А.В. Лукьянов, В.А. Постников и др. // Збірник наукових праць Донецького інституту залізничного транспорту. – 2011. – Вип. 27. – С. 126-133.
6. **Александров, В.Д.** Использование органических низкомолекулярных веществ в качестве теплоаккумулирующих материалов на основе фазовых превращений / В.Д. Александров, В.В. Дрёмов, В.В. Остапенко и др. // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури «Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства». – 2013. – Вип. 2013-4(102): Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства. – С. 15-24.

7. **Александров, В.Д.** Влияние перегрева расплавов нафталина, дифенила, дибензила на их кристаллизацию / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 4–14.
8. **Александров, В.Д.** Анализ кинетических и термодинамических параметров кристаллизации дибензила / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щebetовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2013. – Вип. 2 (21). – С. 57-65.
9. **Александров, В.Д.** Особенности кристаллизации о-терфенила при охлаждении жидкой фазы / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щebetовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Вип. 1. – С. 54-62.
10. **Aleksandrov, V.D.** Nonequilibrium crystallization of alloys in the naphthalene–sibenzyl system / V.D. Aleksandrov, O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 88. – I. 8. – P. 1307-1311.
11. **Китайгородский, А.И.** Строение органического вещества / А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Бельский – М.: Наука, 1982. – 548 с.
12. Свойства элементов. Справочник / под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
13. Справочник химика: в 5 т. / под ред. Б.И. Никольский. – Л.: Госхимиздат, 1971. – Т. 2. – С. 1168.
14. Таблица физических величин. Справочник / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
15. **Александров, В.Д.** Теплові акумулятори фазового переходу для транспортних засобів: параметри робочих процесів / В.Д. Александров, Ю.Ф. Гутаревич, І.В. Грицук та ін. // Донецьк: Ноулідж, 2014. – 230 с.
16. **Каган, С.З.** Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности / С.З. Каган, А.В. Чечеткин. – М.-Л.: Госхимиздат, 1951. – 171 с.