

استفاده از روش غیرمخرب طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV.vis) در تعیین غلظت نانوذرات پراکنده شده در مواد تغییر فاز دهنده

دانشجوی دکتری، دانشکده مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران،
hamid.masumy@gmail.com

حمید معصومی

دانشیار، دانشکده مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران،
r_haghighi@sbu.ac.ir

رامین حقیقی خوشخو*

استادیار، دانشکده مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران،
m_mirfendereski@sbu.ac.ir

سید مجتبی میرفندرسکی

چکیده

در مقاله حاضر، به منظور بهبود خواص انتقال گرما استتاریک اسید به عنوان یک ماده تغییر فاز دهنده (PCM) در سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) در آن پراکنده شده است. تمایل ذاتی این ذرات به کلوخه شدن و اختلاف چگالی آن‌ها با سیال پایه همواره منجر به ته‌نشین شدن مقدار قابل توجهی از آن‌ها در طول زمان می‌شود. در این مطالعه نتایج آزمون تعادل رسوب نشان داد که نرخ رسوب‌گذاری با گذشت زمان کاهش یافته و در نهایت به سمت صفر میل می‌کند. در این مرحله تعیین غلظت مخلوط نهایی یکی از چالش‌های پیش رو است که در این‌جا با استفاده از روش غیرمخرب طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش تعیین گردیده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که خطای حاصل از این روش نسبت به روش‌های مخرب کمتر از ۱۰ درصد می‌باشد. اندازه‌گیری‌های رسانایی گرمایی حکایت از این دارد که افزودن مقدار کمی نانوذرات TiO_2 در استتاریک اسید در صورت پخش یکنواخت آن قادر است خواص انتقال گرما آن را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش دهد.

واژه‌های کلیدی: مواد تغییر فاز دهنده، آزمون تعادل رسوب، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، استتاریک اسید.

The use of UV.vis spectroscopy as a non-destructive method to determine the concentration of nanoparticles dispersed in phase change materials

H. Masoumi

Mechanical & Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

R. Haghighi khoshkhou

Mechanical & Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

S. M. Mirfendereski

Mechanical & Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Abstract

In this paper, stearic acid was used as phase change material (PCM) in thermal energy storage systems (TES). In order to improve the heat transfer characteristics, TiO_2 nanoparticles were dispersed in stearic acid. Density difference and agglomeration of nanoparticles leads to considerably settling them in the beginning. In the present study, the results of the sedimentation balance method showed that the sedimentation rate of nanoparticles decreased with time and eventually turned to zero. At this stage, determining the concentration of nanoparticles in the mixture is one of the challenges ahead, which is specified here using the Ultraviolet-visible spectroscopy as a non-destructive method. Comparison of the results shows that the error obtained from the UV.vis spectroscopy method is less than 10% compared to destructive methods. The measurements of the thermal conductivity coefficient indicate that the addition of a small amount of TiO_2 nanoparticles in stearic acid, if uniformly distributed, can significantly increase the heat transfer properties.

Keywords: phase change material; sedimentation balance method; Ultraviolet-visible spectroscopy; TiO_2 ; stearic acid.

مناسب برای ذخیره‌سازی انرژی گرمایی مطرح هستند. مواد آلی به ویژه اسیدهای چرب علاوه بر این که دارای خواص مطلوبی همچون گرمای نهان بالا، فرایندهای ذوب و انجماد همسان، سابکولینگ کم، فشار بخار پایین هستند، ارزان و در دسترس نیز می‌باشند، از این رو همواره به عنوان یک گزینه مناسب جهت استفاده به عنوان مواد تغییر فاز دهنده در سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی مطرح می‌باشند. در سال‌های اخیر محققان بسیاری تمرکز خود را بر افزایش رسانایی گرمایی این دسته از مواد معطوف کرده‌اند تا بزرگترین مانع بر سر راه استفاده از این مواد را در سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی از میان بردارند. افزودن ساختارهای فلزی، فیبرها و فوم‌های کربنی و شبکه‌های

۱- مقدمه

توسعه استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر به دلیل محدود بودن منابع انرژی فسیلی و آلاینده‌های ناشی از آن‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این راستا استفاده از انرژی خورشید در صورت توسعه سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی می‌تواند بسیار پر بازده باشد. ذخیره‌سازی انرژی می‌تواند علاوه بر ایجاد توازن بین عرضه و تقاضا، سبب بهبود کارایی و قابلیت اطمینان سیستم‌های انرژی شود. مواد تغییر فاز دهنده قابلیت ذخیره کردن و آزاد سازی مقدار زیادی انرژی گرمایی را در حین فرآیند تغییر فاز دارند و به عنوان یک گزینه

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: r_haghighi@sbu.ac.ir

متخلخل از جمله روش‌های مورد توجه محققان در این زمینه بوده است. همزمان با توسعه دانش نانو فناوری استفاده از مواد نانوساختار برای افزایش ضریب انتقال گرما رسانش مواد تغییر فاز دهنده نیز گسترش یافت. اگرچه مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که خواص گرمایی مواد تغییر فاز دهنده با افزودن مواد نانوساختار به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد [۱-۳]، اما برای استفاده از این مواد در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی باید از پایداری فیزیکی آن‌ها اطمینان حاصل شود. در غیر این صورت نانوذرات پراکنده شده به سرعت در ماده تغییر فاز دهنده رسوب کرده و خواص خود را از دست می‌دهد. خدادادی و حسین‌زاده [۴] جزء اولین کسانی بودند که ایده استفاده از نانوذرات به منظور بهبود انتقال گرما مواد تغییر فاز دهنده را مطرح کردند. آن‌ها در یک مطالعه عددی نشان دادند که زمان لازم برای انجماد مواد تغییر فاز دهنده با افزودن مواد نانو ساختار کاهش می‌یابد. ساهان و پاکسو [۵] از نانومغناطیس‌های Fe_3O_4 جهت بهبود رسانایی گرمایی پارافین استفاده کردند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که افزودن ۲۰٪ نانوذرات منجر به افزایش رسانایی گرمایی پارافین به میزان ۶۰٪ می‌شود. مخلوط حاوی ۱۰٪ نانوذرات تحت فرایندهای تغییر فاز متوالی قرار گرفت تا پایداری خواص گرمایی آن بررسی شود. اندازه‌گیری‌های مربوط به دما و آنتالپی تغییر فاز نشان از پایداری ترکیب از نظر گرمایی داشت. هی و همکاران [۶] با پراکنده کردن نانو ذرات TiO_2 در محلول‌های آبی و مطالعه خواص گرمایی آن‌ها نشان دادند که رسانایی گرمایی این ترکیبات در عمل از مقادیر پیش بینی شده توسط مدل عددی همیلتون - کراسر [۷] بیشتر است. هاریش و همکاران [۸] تاثیر افزودن نانوپلتلت‌های گرافن^۱ را بر رسانایی گرمایی لوریک اسید بررسی نمودند. یافته‌های آن‌ها نشان داد که با تنها افزودن ۱٪ نانوپلتلت گرافن می‌توان رسانایی گرمایی لوریک اسید^۲ را بیش از ۲۰۰٪ افزایش داد. زیکو و همکاران [۹] در مطالعه تجربی خود با افزودن نانو ذرات TiO_2 به اریتریتول^۳ موفق به افزایش رسانایی گرمایی آن به میزان ۴۰ و ۱۴ درصد به ترتیب برای حالت‌های مایع و جامد شدند. آن‌ها همچنین اثر افزودن سورفکتانت‌های^۴ مختلف بر روی پایداری ترکیب مورد نظر را بررسی کردند و ضمن تایید اثربخشی آن‌ها، تری اتانول آمین را به عنوان سورفکتانت بهینه برای این ترکیب معرفی کردند. هاریکریشان و کاله‌سلوام [۱۰] در یک مطالعه تجربی اثر اضافه کردن نانوذرات CuO را به اولئیک اسید با درصد‌های جرمی کمتر از ۲ مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که رسانایی گرمایی این ترکیب با افزایش درصد جرمی نانو ذرات افزایش می‌یابد و این افزایش در ترکیب حاوی ۲٪ نانو ذرات نزدیک به ۱۰۰٪ می‌باشد. همچنین ترکیب مورد نظر از پایداری گرما و قابلیت اطمینان خوبی در فرایندهای تغییر فاز متوالی برخوردار است. هاریکریشان و همکاران در مطالعه دیگری [۱۱] به بررسی رسانایی گرمایی و پایداری گرمایی ترکیب استتاریک اسید^۵ با نانوذرات TiO_2 با درصد‌های جرمی کم پرداختند. در این مورد آن‌ها از سدیم دو دسیل بنزن سولفونات به

عنوان سورفکتانت جهت افزایش پایداری استفاده نمودند. در این مورد نیز افزایش رسانایی گرمایی حاصل شد و ترکیب از نظر گرمایی و شیمیایی پایداری خوبی از خود نشان داد. شارما و همکاران [۱۲] از نانوذرات TiO_2 جهت بهبود رسانایی گرمایی پالمیتیک اسید^۶ استفاده کرده‌اند. آن‌ها با بیان این که رسانایی گرمایی وابستگی چندانی به دما ندارد، مقدار رسانش را تنها در یک دما و برای درصد‌های جرمی مختلف اندازه‌گیری نمودند و مشاهده کردند که رسانایی گرمایی مخلوط‌ها با افزایش درصد جرمی نانوذرات به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. آن‌ها رفتار غیرخطی افزایش رسانایی گرمایی را به دلیل کلوخه شدن^۷ نانوذرات در درصد‌های جرمی بالاتر عنوان کردند. در راستای بررسی پایداری فیزیکی نانو سیالات، حقیقی و همکاران [۱۳] روش تعادل رسوب را برای تعیین نرخ رسوب نانو سیالات مختلف بر پایه آب به کار بردند. آن‌ها با اندازه‌گیری وزن رسوبات ته‌نشین شده در طول زمان به این نتیجه رسیدند که نرخ ته‌نشینی نانو ذرات مورد استفاده از قانون استوکس [۱۴] پیروی نمی‌کند. این محققان همچنین عنوان کردند که تعادل رسوب روشی مناسب برای تخمین زمان پایداری فیزیکی نانو سیالات است. استفاده از روش طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش در تعیین غلظت مخلوط‌ها که بر مبنای قانون بیر - لامبرت [۱۵] صورت می‌پذیرد، توسط محققان بسیاری به کار گرفته شده است. لویز و همکاران [۱۶] با توجه به جذب امواج فرابنفش در طول موج ۲۸۰ نانومتر توسط سیلیکا، از این روش برای تعیین غلظت سیلیکا در مخلوط سیلیکا-دوپامین^۸ استفاده نمودند. آن‌ها برای تعیین نرخ رسوب‌گذاری سیلیکا در مخلوط نیز همین روش را به کار بردند. هدف از مطالعه حاضر تهیه یک ترکیب کاملاً پایدار از نانو مواد تغییر فاز دهنده است که هم قابلیت استفاده در سیستم‌های ذخیره‌سازی گرمایی را با نرخ انتقال گرما بالا داشته باشد و هم در چرخه‌های تغییر فاز متناوب این سیستم‌ها پایدار بماند. به این منظور با مطالعه ادبیات موضوع ترکیب استتاریک اسید و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم انتخاب شده است. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم یکی از ارزانه‌ترین و رایج‌ترین نانوذرات مورد استفاده در این زمینه است که هم از خواص گرمایی مناسبی برخوردار است و هم با بیشتر مواد تغییر فاز دهنده آلی سازگاری دارد. استتاریک اسید یک اسید چرب با آنتالپی تغییر فاز ۱۱۴ ژول بر گرم و دمای تغییر فاز حدود ۶۰ درجه می‌باشد که برای استفاده به عنوان ماده تغییر فاز دهنده در سیستم‌های ذخیره‌سازی خانگی مانند آب‌گرمکن‌های خورشیدی بسیار مناسب است. مشکل اساسی بر سر راه استفاده از این ترکیبات که در ادبیات موضوع نیز کمتر به آن پرداخته شده است، ته‌نشینی و ناپایداری فیزیکی آن‌ها می‌باشد. روش تهیه ترکیب پایدار نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و استتاریک اسید با استفاده از آزمون تعادل رسوب و تعیین غلظت نهایی آن با استفاده از یک روش مخرب به طور کامل در مقاله پیشین همین نویسندگان [۱۷] توضیح داده شده است. در این مطالعه غلظت مخلوط نهایی پس از انجام آزمون تعادل رسوب با روش غیرمخرب طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش تعیین و اصلاح گردیده است.

¹ Graphite Nanoplatelets

² Lauric acid

³ Erythritol

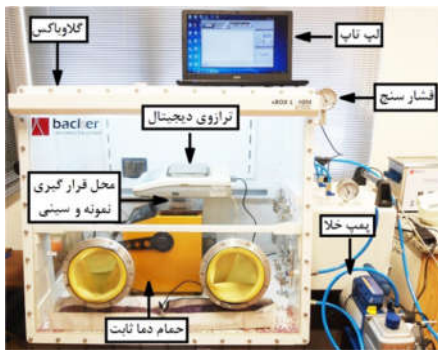
⁴ Surfactants

⁵ Stearic acid

⁶ Palmitic acid

⁷ Agglomeration

⁸ Silica-Dopamine



شکل ۱- نمایی از انجام آزمون تعادل رسوب

نرخ رسوب‌گذاری نانو ذرات TiO_2 در استناریک اسید به صورت آنلاین توسط یک ترازو (AND GF-300 - Japan) با دقت 0.001 گرم که قابلیت اتصال به کامپیوتر را دارد، اندازه‌گیری و ثبت شده است. آزمایش تعادل رسوب برای چهار نمونه هر یک شامل 200 گرم استناریک اسید با غلظت‌های 0.1 ، 0.2 ، 0.3 و 0.5 درصد وزنی نانوذرات برای مدت 240 ساعت انجام شده است. مقدار سورفکتانت در هر نمونه برابر 2.5% از وزن نانوذرات در نظر گرفته شده است. نمونه‌های تهیه شده با این روش به ترتیب PCM01، PCM02، PCM03 و PCM04 نامیده می‌شوند.

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نمودارهای وزن رسوبات بر حسب زمان را برای نمونه‌های مختلف در کل مدت آزمایش و در 10 ساعت ابتدای آن نشان می‌دهند. نمودارها حکایت از رفتار رسوب‌گذاری یکسان برای نمونه‌های مختلف دارد که می‌تواند به علت یکسان بودن خواص ذرات پراکنده شده و سیال پایه در همه آن‌ها باشد. تاثیر غلظت نانوذرات در مخلوط بر نرخ رسوب‌گذاری به ویژه در ابتدای آزمایش کاملاً مشخص است. نتایج نشان می‌دهد این نانو ذرات تمایل شدیدی به ته‌نشینی در زمان کوتاه دارند و بخش قابل ملاحظه‌ای از آن‌ها در 35 دقیقه ابتدای آزمایش رسوب می‌کنند. بنابر آنچه گفته شد تفاوت اصلی بین ترکیبات مختلف مورد آزمایش میزان ذرات بزرگتر و کلوخه شده است که بعد از ته‌نشینی آن‌ها در 35 دقیقه ابتدای آزمایش، رفتار رسوب‌گذاری نمونه‌ها تقریباً یکسان می‌شود و نرخ آن در مورد همه نمونه‌ها به زیر 6 میلی گرم در دقیقه می‌رسد. نرخ رسوب‌گذاری بعد از 450 دقیقه به زیر 0.4 میلی گرم در دقیقه و بعد از 3500 دقیقه به زیر 0.1 میلی گرم در دقیقه و بعد از 11500 دقیقه به زیر 0.001 میلی گرم در دقیقه می‌رسد. در این حالت با اندازه‌گیری وزن رسوبات بر روی سینی، وزن کل رسوبات تخمین زده شده و غلظت مخلوط نهایی تعیین شده است. با استفاده از این روش غلظت‌های 0.122 ، 0.366 ، 0.554 و 0.878 درصد به ترتیب برای نمونه‌های PCM01، PCM02، PCM03 و PCM04 به دست آمده است.

۲- آماده سازی مخلوط‌ها

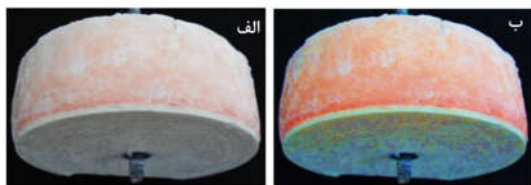
روش آماده سازی ترکیب استناریک اسید و نانوذرات TiO_2 به این شرح است که ابتدا سدیم دو دسیل بنزن سولفونات^۱ (SDBS) به عنوان سورفکتانت که از Sigma-Aldrich - USA تهیه گردیده است در دمای محیط در کلروفورم ($CHCl_3$) حل شده است. نانوذرات TiO_2 در فاز آناناز با ابعاد $10 - 25$ نانومتر که از US-Nano - USA تهیه شده، با استفاده از همزن مغناطیسی (AMTAST Basic - Indonesia) و حمام آلتراسونیک (Elma S30H - Germany) در آن پراکنده شده‌اند. استناریک اسید ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) با دمای ذوب $62 - 64$ در دمای 70 درجه سلسیوس به‌طور کامل ذوب شده و سپس مخلوط کلروفورم، SDBS به آن اضافه گردیده است. مطابق با روش استفاده شده در مراجع [۱۱ و ۱۲] مخلوط ابتدا با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت 10 دقیقه همگن سازی شده و سپس بسته به غلظت نانوذرات 20 تا 40 دقیقه در معرض امواج آلتراسونیک قرار گرفته است. کاهش زمان همگن سازی منجر به پراکنش ناقص و افت کیفیت نانوسیال می‌شود. این در حالی است که استفاده بیش از حد از ابزارهای همگن سازی سبب آسیب دیدن نانوذرات و همچنین کلوخه شدن آن‌ها می‌گردد [۱۸]. در طی این فرایند کلروفورم با دمای جوش 61 درجه سلسیوس به‌طور کامل تبخیر شده و از مخلوط حذف گردیده است. سپس مخلوط نهایی در معرض آزمون تعادل رسوب قرار گرفته و نمودار وزن رسوبات نسبت به زمان برای آن رسم شده و زمان ثابت ماندن وزن رسوبات به عنوان زمان پایان ته‌نشینی نانو ذرات در سیال پایه در نظر گرفته شده است. روش آماده سازی ترکیب‌ها و اجرای آزمون تعادل رسوب بر روی آن به‌طور مفصل در مقاله پیشین همین نویسندگان [۱۷] بیان گردیده است.

۳- تعیین غلظت مخلوط‌ها

۳-۱- استفاده از آزمون تعادل رسوب

به منظور تعیین زمان پایان ته‌نشینی نانو ذرات در سیال پایه و رسیدن به حالت پایداری فیزیکی که در آن نرخ رسوب‌گذاری قابل صرف نظر باشد، از روش تعادل رسوب استفاده شده است. در این روش وزن ذرات جامد تجمع یافته بر روی یک سینی که درون مخلوط و در انتهای ظرف قرار گرفته است لحظه به لحظه با استفاده از یک ترازوی دقیق اندازه‌گیری می‌شود. در این آزمون ثابت ماندن وزن رسوبات نشانه پایان ته‌نشینی و رسیدن به پایداری فیزیکی است. در این آزمایش که نمایی از آن در شکل ۱ نشان داده شده است، ظرف حاوی مخلوط در طول آزمایش درون مخزن حمام دما ثابت (Isotech RS422 - UK) در دمای 70 درجه سلسیوس به حالت مذاب قرار داده شده است. به منظور ایجاد فضای یکنواخت و حذف اثرات ناشی از تغییرات دما و فشار محیط، کل مجموعه در یک گلاوباکس (Backer vBOX1 HIM - Iran) قرار گرفته است. یک سینی آلومینیومی به قطر 7 سانتی‌متر با استفاده از یک سیم نازک به طول 16 سانتی‌متر که به زیر ترازو متصل شده است، درون ظرف مخلوط و در انتهای آن کاملاً معلق مانده است.

¹ Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate



شکل ۴- آشکار سازی مرز رسوبات در کف سینی در الف: تصویر واقعی ب: تصویر پردازش شده

شکل ۵ تصویر رسوبات جمع شده از کف سینی و انتهای ظرف و همچنین مواد باقی مانده پس از قرار دادن رسوبات در کوره را نشان می‌دهد. آنالیز کریستال شناسی با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) بر روی نانو ذرات TiO_2 خالص و رسوبات باقی مانده از کوره و مقایسه نتایج آن‌ها نشان داده است که ماهیت رسوبات به جا مانده در کوره، نانوذرات TiO_2 از فاز آناتاز می‌باشد.



شکل ۵- نمایی از الف: رسوبات جمع شده از کف سینی و ب: مواد خروجی از کوره

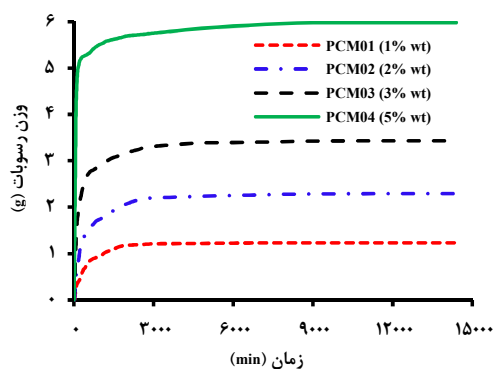
در روش دیگری این آزمایش بر روی مقدار مشخصی از نمونه‌های بالای ظرف انجام شده است. در این حالت وزن نانوذرات موجود در ۳۰ گرم از نمونه به طور مستقیم محاسبه شده و غلظت آن به دست آمده است. نتایج حاصل از این روش‌ها در جدول ۱ قابل مشاهده است.

۳-۳- استفاده از روش طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش

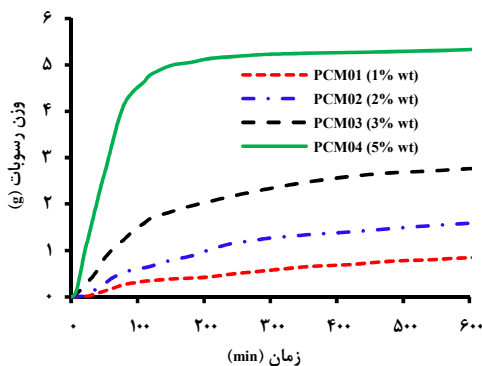
اساس این روش بر قانون تجربی بیر-لامبرت^۱ استوار است که رابطه بین میزان جذب نور توسط یک ماده و غلظت آن را به صورت رابطه (۱) بیان می‌کند

$$\text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon lc \quad (1)$$

که در آن I_0 و I به ترتیب شدت نور ورودی و خروجی هستند و ϵ ، l و c به ترتیب ضریب جذب، طول قسمتی از مخلوط که در مسیر جذب قرار گرفته است و غلظت ماده مورد نظر در مخلوط می‌باشند. ضریب جذب کسری از انرژی است که در فرایند جذب در طول واحد مسیر و در واحد غلظت نمونه جذب می‌شود. شدت جذب همواره نسبت به نمونه مرجع اندازه‌گیری می‌شود و دارای بعد اختیاری^۲ (a.u.) است. رابطه خطی بین غلظت یک ماده در مخلوط با شدت جذب نور در یک طول موج خاص این امکان را فراهم می‌نماید که ابتدا با رسم طیف جذبی مرئی-فرابنفش برای تعدادی نمونه با غلظت‌های معلوم،



شکل ۲- وزن رسوبات بر حسب زمان برای نمونه‌های مختلف در آزمون تعادل رسوب



شکل ۳- وزن رسوبات بر حسب زمان در ۱۰ ساعت اول آزمون تعادل رسوب

در آزمون تعادل رسوب زمان اولیه لازم برای تنظیم موقعیت سینی در مخلوط و گپ بین لبه‌های سینی و جداره‌های ظرف دو مورد خطای موثر و اجتناب ناپذیر هستند. اگر چه این خطاها تاثیری بر زمان پایان رسوب‌گذاری و رسیدن به پایداری فیزیکی مخلوط ندارند اما دقت وزن رسوبات نهایی و در نتیجه غلظت مخلوط نهایی را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهند. از این رو اندازه‌گیری غلظت مخلوط نهایی ضروری به است.

۲-۲- استفاده از روش مخرب

روش اندازه‌گیری مستقیم مقدار TiO_2 به منظور تعیین غلظت مخلوط یک روش مخرب و نسبتاً دقیق است. این روش به این صورت انجام شده است که در ابتدا مخلوط ته ظرف در آزمون تعادل رسوب (شامل تمامی رسوبات روی سینی و ته ظرف) جمع آوری شده و به مدت دو ساعت در کوره با دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته است. در این آزمایش از کوره AZAR Furnaces Cr-35 - Iran استفاده شده است. بعد از تجزیه مواد آلی موجود در ترکیب، وزن رسوبات اندازه‌گیری شده و با استفاده از آن میزان نانوذرات باقیمانده در مخلوط محاسبه شده است. آشکار سازی رسوبات در یک مورد که در شکل ۴ نشان داده شده است، با استفاده از رنگ انجام گرفته و نشان می‌دهد مرز کاملاً مشخصی بین رسوبات و سیال پایه شکل گرفته است. تصویر پردازش شده این مرز را بهتر نشان می‌دهد.

¹ Beer-Lambert law

² Arbitrary Unit

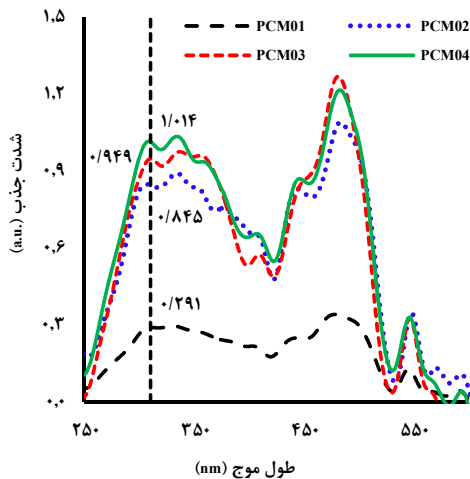
رابطه (۲) بین غلظت نانوذرات TiO_2 در مخلوط و شدت جذب در طول موج ۳۱۰ نانومتر برقرار است.

$$c = \frac{\epsilon \lambda_{10} nm}{2.999} \quad (2)$$

میزان خطای رابطه (۲) از روش میانگین مربعات مطابق رابطه (۳) تخمین زده شده است

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (3)$$

که در آن MSE خطای میانگین مربعات، n تعداد داده‌ها و $Y_i - \hat{Y}_i$ خطای داده نام می‌باشد. بر این اساس میزان میانگین مربعات خطای رابطه ۲ برابر است با ۰/۰۰۰۴. شکل ۸ طیف جذبی فرابنفش برای نمونه‌های به دست آمده از آزمون تعادل رسوب را نشان می‌دهد.



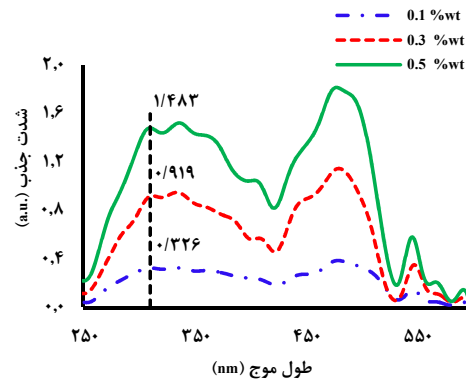
شکل ۸- طیف جذبی نمونه‌های مجهول

این نمونه‌ها از بالای ظرف برداشته شده و غلظت نانوذرات TiO_2 در آن‌ها مجهول است. با اندازه‌گیری شدت جذب در طول موج ۳۱۰ نانومتر برای هر نمونه، غلظت نانوذرات TiO_2 در آن‌ها از رابطه (۲) محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش کسر جرمی نانوذرات در مخلوط اولیه (از PCM01 با کسر جرمی ۱٪ تا PCM04 با کسر جرمی ۵٪)، شدت جذب نیز به صورت غیرخطی (از ۰/۲۹۱ واحد برای PCM01 تا ۱/۰۱۴ واحد برای PCM04) افزایش یافته است. علت افزایش غیرخطی به ماهیت غیرخطی میزان رسوبات در آزمون تعادل رسوب بر می‌گردد. اندازه‌گیری وزن رسوبات که در ادامه آمده است نیز این موضوع را تایید می‌کند.

در روش اندازه‌گیری مستقیم مقدار TiO_2 به منظور تعیین غلظت ترکیب، با کم کردن وزن رسوبات از مقدار نانوذرات TiO_2 اولیه، وزن نانوذرات باقی مانده در مخلوط به دست آمده است. بر این اساس غلظت مخلوط محاسبه شده و در جدول ۱ آورده شده است. لازم به توضیح است نتایج حاصل از تعیین غلظت ترکیبات با استفاده از هر دو روش مخرب (اندازه‌گیری مقدار نانوذرات در رسوبات و نمونه بالای ظرف)، اختلاف قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر نداشته است. این در حالی است که غلظت‌های مخلوط‌های نهایی که از این روش محاسبه شده‌اند اختلاف

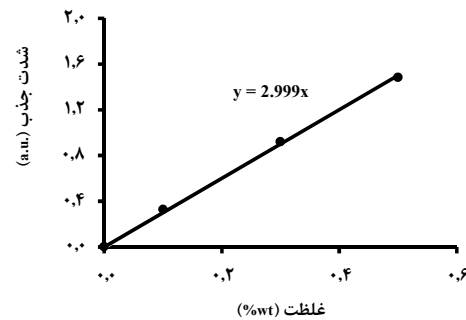
رابطه بین غلظت و شدت جذب را در یک طول موج خاص تعیین کرد، سپس از آن برای تعیین غلظت نمونه‌های مجهول استفاده نمود.

طیف جذبی مرئی- فرابنفش برای ترکیب‌های نانو ذرات TiO_2 در استناریک اسید با غلظت‌های مختلف با دستگاه طیف‌سنجی UV-vis مدل Photonix Ar 2015 - Iran ترسیم شده است. دقت دستگاه ۰/۱ ± نانومتر و تکرارپذیری آن در محدوده ۰/۰۲ ± نانومتر قرار دارد. در این آزمایش ابتدا نمونه‌ها در یک حمام دما ثابت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به حالت مذاب در آمده و سپس در جایگاه ویژه نمونه قرار گرفته‌اند. این کار به سرعت انجام شده تا اثر انجماد و رسوب‌گذاری نمونه بر نتایج تا حد امکان کاهش یابد. هر آزمون ۵ بار انجام شده و میانگین نتایج به عنوان پاسخ نهایی لحاظ گردیده است. طیف جذبی فرابنفش برای سه نمونه مختلف با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ درصد وزنی از نانو ذرات TiO_2 در استناریک اسید در شکل ۶ نشان داده شده است. پیوندهای TiO_2 در ناحیه نور مرئی هیچ گونه جذبی ندارند.



شکل ۶- طیف جذبی نمونه‌های معلوم

همان‌طور که انتظار می‌رود نور جذبی مربوط به پیوندهای $Ti-O$ در محدوده طول موج‌های ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر قرار دارند که در ناحیه فرابنفش می‌باشد. قله‌های تشکیل شده در طول موج ۴۸۰ نانومتر اشاره به پیوندهای واندروالسی و انتقال الکترونی ($\pi-\pi^*$, 2.59 eV) از نوار ظرفیت (HOMO) به نوار هدایت (LUMO) در استناریک اسید دارند [۱۹]. در شکل ۷ رابطه بین غلظت نانوذرات TiO_2 در مخلوط و شدت جذب در طول موج ۳۱۰ نانومتر نشان داده شده است.



شکل ۷- رابطه غلظت نانوذرات و شدت جذب در طول موج ۳۱۰ نانومتر

با توجه به ثابت ماندن طول مسیر طی شده در مخلوط برای همه نمونه‌ها، این رابطه خطی بوده و با قانون بیر-لامبرت مطابقت دارد.

قابل ملاحظه‌ای با غلظت‌های به دست آمده از روش تعادل رسوب دارند که به علت خطاهای ذکر شده در بخش ۳-۱ در تعیین وزن دقیق رسوبات ته‌نشین شده بر روی سینی، در روش تعادل رسوب می‌باشد. اختلاف نتایج حاصل از طیف‌سنجی فرابنفش و روش مخرب کمتر از ۱۰ درصد می‌باشد. دلیل خطای به وجود آمده را می‌توان به این صورت توضیح داد که در تعیین طیف جذبی ماورا بنفش، نمونه جامد باید به صورت یک لایه نازک مورد آزمایش قرار گیرد حال آن که نمونه مایع باید در ظرف شیشه‌ای قرار گیرد، از این رو انجماد ترکیب TiO_2 و استتاریک اسید در دمای محیط، روند آزمایش را به هم می‌زند. در این جا سعی شده است آزمایش به اندازه کافی سریع انجام شود تا اثر تغییر فاز در نتایج آزمون کاهش یابد ولی به هر حال بخشی از خطای به وجود آمده ممکن است به این علت باشد. ابداع روشی برای ثابت نگه داشتن دمای نمونه در زمان آزمون می‌تواند حذف این خطا را در پی داشته باشد.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد بلافاصله بعد از آماده سازی نمونه‌ها با روش رایج (استفاده از هم زن مغناطیسی و امواج آلتراسونیک) نرخ رسوب‌گذاری بسیار بالا است بنابراین در تعیین طیف جذبی فرابنفش نمونه‌های مرجع که به روش بالا تهیه شده‌اند، خطای رسوب‌گذاری اولیه نیز بر روی نتایج تاثیر گذار بوده و اجتناب ناپذیر است.

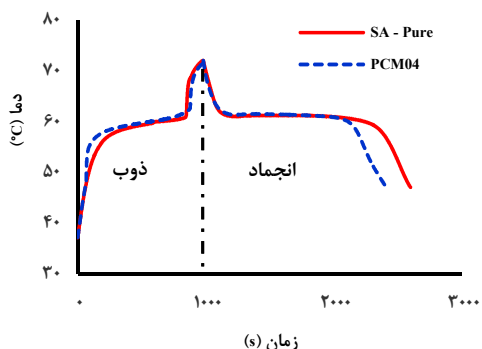
جدول ۱- مقادیر ضرایب

نمونه	واحد	PCM01	PCM02	PCM03	PCM04
شدت جذب در طول موج ۳۱۰ نانومتر	a.u.	۰/۲۹۱	۰/۸۴۵	۰/۹۴۹	۱/۰۱۴
غلظت مخلوط نهایی از روش UV-vis	%	۰/۰۹۷	۰/۲۸۲	۰/۳۱۶	۰/۳۳۸
غلظت مخلوط نهایی از روش آزمون تعادل	%	۰/۱۲۲	۰/۳۶۶	۰/۵۵۴	۰/۸۷۸
غلظت مخلوط نهایی از روش مخرب	%	۰/۰۸۹	۰/۲۶۱	۰/۳۳۴	۰/۳۶۰
خطای روش UV-vis نسبت به آزمون تعادل	%	۲۰/۵	۲۳/۰	۴۲/۹	۶۱/۵
خطای روش UV-vis نسبت به روش مخرب	%	۹/۰	۸/۰	۵/۴	۶/۱

۴- مشخصات انتقال گرما مخلوط‌ها

اثر افزودن و پخش یکنواخت نانوذرات TiO_2 بر بهبود میزان انتقال گرما استتاریک اسید با رسم منحنی ذخیره و آزاد سازی انرژی و اندازه‌گیری رسانایی گرمایی آن مورد بررسی قرار گرفته است. منحنی ذخیره و آزاد سازی انرژی با استفاده از حمام دما ثابت Isotech RS422 UK - با گستره دمایی ۵۰- تا ۱۵۰ درجه سلسیوس انجام پذیرفته است. در هر مورد ابتدا ۵ گرم از نمونه مورد بررسی به حالت مایع درآمد و در لوله‌های آزمایش جداگانه ریخته شده‌اند. در حالت مایع یک ترموکوپل نوع K در مرکز آن ثابت نگه داشته شده است. این سیستم به مدت حداقل ۱۸ ساعت در محیط با دمای ۲۲ درجه سلسیوس قرار گرفته تا کاملاً منجمد شده و با محیط هم دما شده است. سپس نمونه جامد جهت انجام آزمون در یک حمام دما ثابت با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شده است. نمونه درون یک لوله

آزمایش به قطر داخلی ۱۴ میلی‌متر قرار داشته و یک ترموکوپل نوع K به قطر ۱ میلی‌متر در مرکز آن ثابت شده است. افزایش دمای نمونه تا ۷۰ درجه سلسیوس با استفاده از یک دیتا لاگر Agilent PICO-TC08 ثبت شده است. سپس نمونه در محیط قرار گرفته و دمای آن به ۴۰ درجه سلسیوس رسیده است. در شکل ۹ نتایج حاصل از این آزمایش بر روی استتاریک اسید خالص و ترکیب PCM04 قابل مشاهده است.



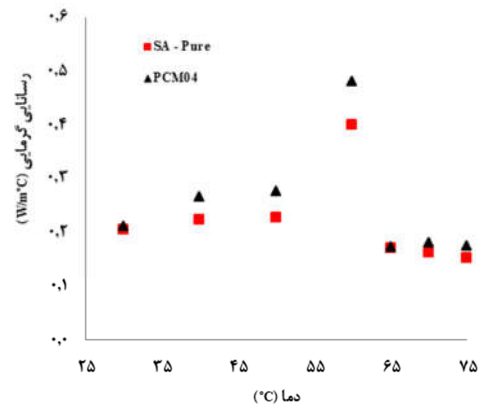
شکل ۹- منحنی‌های ذخیره و آزادسازی انرژی

دمای هر دو نمونه جامد تا رسیدن به دمای ذوب به آرامی افزایش پیدا کرده است. رسیدن به دمای ۵۵ درجه سلسیوس برای استتاریک اسید خالص و ترکیب PCM04 به ترتیب ۱۶۶ و ۸۸ ثانیه به طول انجامیده است. سپس تغییر فاز از جامد به مایع در دمای ثابت رخ داده و مجدداً دمای مایع افزایش یافته است. در فرآیند انجماد نیز ابتدا کاهش آرام دمای مایع تا دمای انجماد، سپس تغییر فاز از مایع به جامد و در نهایت کاهش آرام دمای جامد رخ داده است. نقطه پایان انجماد از زمان شروع عملیات خنک سازی برای استتاریک اسید خالص و ترکیب PCM04 به ترتیب ۱۶۶ و ۸۸ ثانیه زمان برده است. کشیده شدن منحنی‌های ذوب و انجماد ترکیب PCM04 به سمت چپ، حکایت از تسریع در روند ذوب و انجماد و در نتیجه بهبود خواص انتقال گرما آن نسبت به استتاریک اسید خالص دارد.

نرخ ذوب و انجماد مواد تغییر فاز دهنده به شدت به رسانایی گرمایی آن‌ها وابسته است. از این رو افزایش رسانایی گرمایی مواد تغییر فاز دهنده می‌تواند نقش به‌سزایی در بهبود کاری سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی داشته باشد. مقادیر رسانایی گرمایی استتاریک اسید خالص و ترکیب PCM04 به صورت تابعی از دما در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

این مقادیر با استفاده از دستگاه KD2-Pro مدل Decagon - USA اندازه‌گیری شده است. مقادیر رسانایی گرمایی که در این گزارش ارائه شده است میانگین نتایج ۵ بار انجام هر آزمون با اختلاف استاندارد کمتر از ۱٪ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که پراکنده سازی تنها ۰/۳۶ درصد جرمی نانوذرات TiO_2 به صورت یکنواخت در استتاریک اسید خالص رسانایی گرمایی آن را در حالت جامد تا ۲۱/۱ و در حالت مایع تا ۱۳/۶ درصد افزایش دهد.

- nanomagnetite, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, Vol. 126, pp. 56–61, 2014.
- [6] He Y., Jin Y., Chen H., Ding Y., Cang D. and Lu H., Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of TiO₂nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Vol. 50, pp. 2272–2281, 2007.
- [7] Hamilton R. L., Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Vol. 1, pp. 187–191, 1962.
- [8] Harish S., Orejon D., Takata Y. and Kohno M., Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite in solid and liquid state with single-walled carbon nanohorn inclusions, *Thermochim. Acta.* Vol. 600, pp. 1–6, 2015.
- [9] Luo Z., Zhang Q. and Wu G., Preparation and enhanced heat capacity of nano-titania doped erythritol as phase change material, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Vol. 80, pp. 653–659, 2015.
- [10] Harikrishnan S. and Kalaiselvam S., Preparation and thermal characteristics of CuO-oleic acid nanofluids as a phase change material, *Thermochim. Acta.*, Vol. 533, pp. 46–55, 2012.
- [11] Harikrishnan S., Magesh S. and Kalaiselvam S., Preparation and thermal energy storage behaviour of stearic acid-TiO₂nanofluids as a phase change material for solar heating systems, *Thermochim. Acta.*, Vol. 565, pp. 137–145, 2013.
- [12] Sharma R. K., Ganesan P., Tyagi V. V., Metselaar H. S. C. and Sandaran S. C., Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO₂composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM), *Appl. Therm. Eng.*, Vol. 99, pp. 1254–1260, 2016.
- [13] Haghghi E. B., Nikkam N., Saleemi M., Behi M., Mirmohammadi S. A., Poth H., Khodabandeh R., Toprak M. S., Muhammed M. and Palm B., Shelf stability of nanofluids and its effect on thermal conductivity and viscosity, *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 24, 2013.
- [14] Yoshida H., Masuda H., Fukui K. and Tokunaga Y., Particle size measurement with an improved sedimentation balance method and microscopic method together with computer simulation of necessary sample size, *Adv. Powder Technol.*, Vol. 12, pp. 79–94, 2001.
- [15] Dyana Z. N., Khairunisak A. R. and Azlan A. A., Physical Properties of the Amorphous Silica Encapsulated Fluorescence Dye, *Adv. Mater. Res.*, Vol. 686, pp. 285–289, 2013.
- [16] López T., Bata-García J. L., Esquivel D., Ortiz-Islas E., Gonzalez R., Ascencio J., Quintana P., Oskam G., Álvarez-Cervera F. J., Heredia-López F. J. and Góngora-Alfaro J. L., Treatment of parkinson's disease: Nanostructured sol-gel silica-dopamine reservoirs for controlled drug release in the central nervous system, *Int. J. Nanomedicine.*, Vol. 6, pp. 19–31, 2011.
- [17] Masoumi H., khoshkhoo R. H. and Mirfendereski S. M., Modification of physical and thermal characteristics of stearic acid as a phase change materials using TiO₂-nanoparticles, *Thermochimica Acta journal*, Vol. 675, pp. 9–17, 2019,
- [18] Haddad Z., Abid C., Oztup H. F. and Mataoui A., A review on how the researchers prepare their nanofluids, *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 76, pp. 168-189, 2014.
- [19] Wu J., Yue G., Xiao Y., Lin J., Huang M., Lan Z., Tang Q., Huang Y., Fan L., Yin S. and Sato T., An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly(3-hexylthiophene), *Sci. Rep.*, Vol. 3, 2013.



شکل ۱۰- تغییرات رسانایی گرمایی برای استئاریک اسید خالص و ترکیب PCM04 بر حسب دما

۵- نتیجه گیری

در این مطالعه مخلوط نانوذرات تیتانیوم و استئاریک اسید به عنوان یک ترکیب تغییر فاز دهنده معرفی شده است. با استفاده از آزمون تعادل رسوب ذرات کلوخه شده و بزرگ باقی مانده در مخلوط حذف شده و یک ترکیب همگن و یکنواخت به دست آمده است که نرخ رسوب‌گذاری آن قابل صرف نظر کردن است. غلظت مخلوط نهایی با استفاده از دو روش مخرب و غیرمخرب تعیین گردیده است. در روش مخرب نمونه‌ها در کوره دما بالا قرار داده شده و مقدار دی اکسید تیتانیوم موجود در آن به‌طور نسبتاً دقیقی تعیین گردیده است. در روش غیرمخرب از طیف‌سنجی مرئی-فراابنفش (UV.vis) بر اساس قانون بیر-لامبرت برای تعیین غلظت مخلوط استفاده شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که خطای حاصل از روش طیف‌سنجی نسبت به روش مخرب بسته به غلظت اولیه مخلوط‌ها متفاوت است و همواره کمتر از ۱۰ درصد می‌باشد. رسانایی گرمایی ترکیب استئاریک اسید و نانوذرات TiO₂ با غلظت ۰/۳۶ درصد در حالت‌های مایع و جامد به ترتیب تا ۱۳/۶ و ۲۱/۱ درصد نسبت به استئاریک اسید خالص افزایش یافته است.

۶- مراجع

- [1] Harikrishnan S., Deenadhayalan M. and Kalaiselvam S., Experimental investigation of solidification and melting characteristics of composite PCMs for building heating application, *Energy Conversion and Management*, Vol. 86, pp. 864–872, 2014.
- [2] Motahar S., Nikkam N., Alemrajabi A.A., Khodabandeh R., Toprak M. S. and Muhammed M., Experimental investigation on thermal and rheological properties of n-octadecane with dispersed TiO₂ nanoparticles, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, Vol. 59, pp. 68–74, 2014.
- [3] Babapoor A. and Karimi G., Thermal properties measurement and heat storage analysis of paraffin-nanoparticles composites phase change material: comparison and optimization, *Appl. Therm. Eng.*, Vol. 7, 2015.
- [4] Khodadadi J. M. and Hosseinizadeh S. F., Nanoparticle-enhanced phase change materials (NEPCM) with great potential for improved thermal energy storage, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, Vol. 34, pp. 534–543, 2007.
- [5] Sahan N. and Paksoy H. O., Thermal enhancement of paraffin as a phase change material with