



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

ARTTU PÖNKÄ

FAASIMUUTOSMATERIAALIEN KÄYTTÖ ENERGIAN VARAS-
TOINNISSA

Diplomityö

Tarkastajat: professori Pentti Järvelä
ja professori Pekka Ruuskanen

Tarkastajat ja aihe hyväksytty Auto-
maatio-, kone- ja materiaalitekniikan
tiedekuntaneuvoston kokouksessa 7.
marraskuuta 2012

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

PÖNKÄ, ARTTU: Faasimuutosmateriaalien käyttö energian varastoinnissa

Diplomityö, 77 sivua

Marraskuu 2012

Pääaine: Muovit ja elastomeerit

Tarkastajat: professori Pentti Järvelä, professori Pekka Ruuskanen

Avainsanat: Faasimuutosmateriaalit, lämpöenergian varastointi, lämmönsiirto, kapselointi, aurinkoenergia

Työn tarkoituksena oli selvittää faasimuutosmateriaalien toiminnan pääperiaatteet, oleellisimpien faasimuutosmateriaalien ominaisuudet, faasimuutosmateriaaliteollisuuden nykytilaa ja suurimmat yritykset sekä tärkeimmät sovelluskohteet eri kirjallisuuslähteiden perusteella.

Työn alussa on esitelty lämmön varastoinnin sekä lämmönsiirron peruseriaatteet. Näitä hyödyntämällä luodaan edellytykset faasimuutosmateriaalien oikeanlaiselle käytölle ja niiden toiminnan tehostamiselle. Faasimuutosmateriaalien ryhmistä tärkeimmät ovat parafiinit, suolahydraatit, rasvahapot ja erilaiset yhdistelmäateriaalit. Suurin osa materiaalien tuotannosta on keskittynyt parafiineihin ja suolahydraatteihin. Suolahydraatit edustavat parasta lämpöenergian varauskykyä, mutta niiden ongelmana ovat alijäähtyminen sekä epäkongruentti sulaminen. Yhdistelmäateriaaleilla on monesti etunaan muotopysyvyys faasimuutoksessa. Tämä saadaan aikaan sulkemalla varsinainen faasimuutosmateriaali yleensä polymeeristä koostuvan rakenteen sisään. Lisäksi on mahdollista käyttää yhdistelmissä hyväksi korkean lämmönjohtavuuden materiaaleja, jolloin komposiitin lämmönsiirtoa saadaan tehostettua.

Faasimuutosmateriaalien kapselointi on tärkeä osa lämpöenergian varastointisovelluksia. Kapselointi estää sulan materiaalin poispääsyn, toimii suojaavana kerroksena, parantaa materiaalin käsiteltävyyttä sekä poistaa ulkoisen tilavuuden muutoksen. Kapselointi voidaan toteuttaa joko makro- tai mikrokapseloinnilla.

Faasimuutosmateriaalin lämmönsiirto on yksi suurista parannuskohteista ja tästä aiheesta onkin tehty monia tutkimuksia. Tämä ongelma ei ole kovin merkittävä suolahydraateilla niiden kohtuullisen lämmönjohtavuuden takia, mutta orgaanisten materiaalien kuten parafiinien ja rasvahappojen huono lämmönjohtavuus heikentää lämmönvarastointijärjestelmien toimintaa. Lämmönsiirtoa voidaan parantaa varastosäiliöiden riivoituksella, lisäämällä materiaaliin teräsrenkaita tai muita korkean johtavuuden partikkeleita sekä hyödyntämällä useita eri faasimuutosmateriaaleja.

Faasimuutosmateriaaleihin keskittyneiden yritysten määrä on tällä hetkellä suhteellisen pieni, mutta markkinoilta odotetaan kasvua tulevinä vuosina. Yritysten toiminta keskittyy materiaalien valmistukseen, lämpöenergian varastointijärjestelmien suunnitteluun ja toimittamiseen (rakennukset ja rakentaminen), kapseleiden valmistukseen ja kuljetustuotteiden valmistamiseen (lämpöherkkien materiaalien kuljetukset).

Sovelluksista suurin mielenkiinnon kohde on tällä hetkellä huoneilman lämpötilan tasaaminen, joka voidaan toteuttaa joko aktiivisilla järjestelmillä tai passiivisesti integroimalla faasimuutosmateriaali rakenteisiin. Muita sovelluskohteita ovat lämpöherkkien materiaalien kuljetukset ja varastointi, elektroniikan jäähdytys sekä tekstiilit.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Science

PÖNKÄ, ARTTU: Phase change materials as heat energy storage

Master of Science Thesis, pages 77

November 2012

Major: Plastics and elastomers

Examiners: Professor Pentti Järvelä, Professor Pekka Ruuskanen

Keywords: Phase change materials, PCM, thermal energy storages, heat transfer, encapsulation, solar energy

The purpose of this thesis was to research how phase change materials function and what are their properties. The state of the PCM industry, the biggest PCM companies and the most important applications of PCMs were also looked upon.

Basic principles of storing heat energy and heat transfer are presented in the beginning of the thesis. The utilization of these principles is required for proper use of PCMs and for enhancing functionality of PCMs. The most important groups of PCMs are paraffins, salt hydrates, fatty acids and composite materials. The biggest part of PCM production is focused on paraffins and salt hydrates. Salt hydrates have the best storing capability of heat energy but supercooling and incongruent melting are a major problem. Advantage of PCM composites is that they are often shape stabilized. This is achieved by enclosing the actual phase change material inside a structure that is usually made of polymer. It is also possible to use materials that have high heat conductivity in composites to improve heat transfer of the PCM.

Encapsulation is an important part of making latent thermal energy storage systems. Encapsulation prevents the leaking of melt material, acts as a protective barrier, improves handling of the material and eliminates external volume changes. Encapsulation can be achieved by macro- or microencapsulation.

Heat transfer of PCMs is one of the biggest areas that need improvement and this has been also studied a lot. The problem isn't so notable on salt hydrates because of their reasonable heat conductivity. Poor heat conductivity of organic PCM's such as paraffins and fatty acids leads to weakened functioning of latent thermal energy storage systems. It is possible to enhance heat transfer by adding fins to PCM containers, adding lessing rings (steel rings) or other high conductivity particles to PCM or utilizing many PCMs that have different phase change temperatures.

The number of companies that are focusing on PCMs is quite small at the moment but the market of PCMs is expected to grow in coming years. Operations of PCM companies are concentrated on manufacturing of materials, design and delivery of latent thermal energy storage systems (buildings and construction), manufacturing of capsules and manufacturing of transportation products (transportation of heat sensitive materials).

Adjustment of room air temperature is the biggest subject among PCM applications. This can be accomplished either by active systems or passively by integrating PCM in walls or other structures. Other applications are transportation of heat sensitive materials, cold storages, cooling of electronics and textiles.

ALKUSANAT

Tämä selvitys on tehty Satakunnan ammattikorkeakoululle ja on osa SolarForum projektia. Työn tarkoituksena on ollut selvittää faasimuutosmateriaalien nykytilaa ja niiden käyttöä erityisesti aurinkoenergialla toimivissa sovelluksissa. Työn aihe on ajankohtainen, sillä faasimuutosmateriaalien avulla on mahdollista saavuttaa energiasäästöjä rakennusten lämmitys ja jäähdytysratkaisuissa.

Työ on tehty Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laitoksella. Haluan kiittää työnantajaani Suvi Karirinnettä sekä työn ohjaajia Pekka Ruuskasta ja Pentti Järvelää. Lisäksi erityiset kiitokset tyttöystävälleni Katrille, joka on työn aikana tukenut minua.

Tampereella 7.11.2012

Arttu Pönkä

SISÄLLYS

Abstract	ii
Lyhenteet ja merkinnät.....	vi
1 Johdanto.....	1
2 Lämmön varastointi	2
2.1 Lämpö.....	2
2.2 Sulamis- ja höyrystymislämpö.....	3
3 Lämmönsiirto.....	6
3.1 Johtuminen.....	6
3.1.1 Lämpökonduktanssi.....	7
3.1.2 Lämpöresistanssi	8
3.2 Konvektio.....	8
3.3 Säteily	9
4 Faasimuutosmateriaalit.....	10
4.1 Materiaalityypit	11
4.2 Parafiinit.....	11
4.2.1 Parafiinivahat	12
4.3 Rasvahapot.....	13
4.3.1 Kapriinihappo.....	15
4.3.2 Lauriinihappo	15
4.3.3 Myristiinihappo	16
4.3.4 Palmitiinihappo	16
4.3.5 Steariinihappo.....	16
4.3.6 Rasvahapposeokset.....	17
4.4 Polymeerit.....	18
4.4.1 Polyeteeniglykoli.....	18
4.4.2 Ristisilloitettu PE-HD.....	19
4.4.3 PEG/MDI/PVA -kopolymeeri.....	20
4.5 Suolahydraatit ja suolayhdisteet.....	20
4.6 Sokerialkoholit	23
4.7 Yhdistelmäaeriat.....	23
4.7.1 Steariinihappo/PMMA.....	24
4.7.2 Palmitiinihappo/grafiitti.....	25
4.7.3 Parafiinivaha/PE-LD.....	26
4.7.4 Parafiini/PE-HD	29
4.7.5 Steariinihappo/PVA.....	32
4.7.6 Lauriinihappo/PET	33
5 Faasimuutosmateriaalin kapselointi.....	35
5.1 Makrokapselointi.....	35
5.2 Mikrokapselointi	36
6 Lämmönsiirto faasimuutosmateriaaleissa	39

7	Nykyinen tila ja teollisuus	47
7.1	Tutkimus	47
7.2	Yritykset.....	48
8	Faasimuutosmateriaalien sovellukset	54
8.1	Rakennukset	54
8.1.1	Lämpöenergian latenttinen varastointi aktiivisesti ja lämpövarastoyksiköt.....	55
8.1.2	Passiivinen lämpövaraus seinissä ja rakenteissa	59
8.2	Lämpöherkkien materiaalien kuljetukset ja säilytys	64
8.3	Elektroniikka	66
8.4	Tekstiilit	67
9	Yhteenveto.....	69
	Lähteet.....	71

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Climsel	Climatorin faasimuutosmateriaalien tuotemerkki
DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (Differential Scanning Calorimeter)
EPP	Laajennettu polypropeeni (Expanded polypropylene)
FT-IR	Fourier-infrapunaspektroskopia (Fourier-transform infrared spectroscopy)
FT vaha	Fischer-Tropsch vaha
LA	Lauriinihappo (Lauric acid)
MDI	4,4'-Difenyylimetaanidi- isosyanaatti
PCM	Faasimuutosmateriaali (Phase change material)
PE-HD	Korkean tiheyden polyeteeni (High density polyethylene)
PE-LD	Matalan tiheyden polyeteeni (Low density polyethylene)
PEG	Polyeteeniglykoli
PEO	Polyeteenioksidi
PET	Polyeteenitereftalaatti
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
PVA	Polyvinyylialkoholi
PVC	Polyvinyylidikloridi
RT	Rubithermin parafiinipohjaiset faasimuutosmateriaalit
SBS	Styreeni-butadieeni-styreeni
SEBS	Styreeni-eteenibuteeni-styreeni
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (Scanning electron microscope)
SMA	Styreeni-maleiininhydri
SP	Rubithermin suolahydraattipohjaiset faasimuutosmateriaalit
TES-yksikkö	Lämpövarastoyksikkö (Thermal energy storage)
α	Diffuusiokerroin
σ	Stefan-Boltzmannin vakio, $5,669 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$
A	Kappaleen poikkipinta-ala
C_{pl}	Materiaalin lämpökapasiteetti sulassa faasissa.
C_{ps}	Materiaalin lämpökapasiteetti kiinteässä faasissa.
F_c	Emissiivisyysfunktio
F_G	Geometrinen muototekijäfunktio
H	Entalpia
h	konvektion lämmönsiirtovakio
ΔH_f	Rasvahapon sulamislämpö
k	Lämpökonduktanssi
L	Sulamislämpö tai sulamisentalpia.
L_p	Kiinteä-kiinteä faasimuutoksen lämpö tai entalpia.

n	Hiiliatomien lukumäärä rasvahapossa
Q	Lämpöenergia
T _A	Lämpötila, jossa lämmitys alkaa.
T _D	Lämpötila, kun materiaali alkaa sulaa.
T _E	Lämpötila sulamisen jälkeen (sama kuin TD).
T _F	Lämpötila lämmityksen loputtua (ennen höyrystymistä).
U	Sisäenergia
W	Työ

1 JOHDANTO

Lämpöenergian varastointi ja siinä hyödynnettävät faasimuutosmateriaalit on erittäin paljon tutkittuja aiheita viime vuosina. Faasimuutosmateriaalit ovat lupaavia erityisesti aurinkoenergian lyhytaikaisessa varastoinnissa, koska niiden avulla on mahdollista säästää suuri energiatiheys sopivassa toimintalämpötilassa. Tutkimuksen suuri määrä johtuu pääasiassa energian hinnan noususta sekä halusta siirtyä uusiutuvien energian lähteiden pariin. Näiden energianlähteiden laaja-alainen hyödyntäminen vaatii kuitenkin kohtuullisia pääoma- ja käyttökustannuksia. Tämän lisäksi esimerkiksi aurinkoenergiaa hyödyntävissä faasimuutosmateriaalien sovelluksissa tarvitaan huomattava määrä tietoa käytettävistä järjestelmistä, materiaalien ominaisuuksista sekä teknologian ongelmakohdista.

Tässä selvityksessä on käyty ensin läpi lämmön varastoinnin sekä lämmönsiirron teoriaa. Tämä on oleellista faasimuutosmateriaalien toiminnan ymmärtämisen ja optimaalisten materiaalivalintojen kannalta. Tämän jälkeen on esitelty eri faasimuutosmateriaalivaihtoehtot tyypeittäin. Myös erilaiset yhdistelmäateriaalit kuuluvat tähän kohtaan. Kappaleessa 5 keskitytään faasimuutosmateriaalien kapselointiin, joka voidaan jakaa makro- ja mikrokapselointiin. Kapselointi tavalla tai toisella on lähes välttämätön edellytys faasimuutosmateriaalien toiminnalle. Kappaleessa 6 on syvennytty lämmönsiirtoon faasimuutosmateriaaleissa. Lämmönsiirron heikkous on yksi suurista epäkohdista osalla faasimuutosmateriaaleista. Tämän takia lämmönsiirron tehostaminen tietyillä materiaalityypeillä on osa tehokkaasti toimivan lämmön varastointijärjestelmän luomista. Kappaleessa on esitelty tutkituimmat lämmönsiirtoa tehostavat menetelmät. Kappaleessa 8 on tehty yleiskatsaus faasimuutosmateriaalien nykytilaan ja teollisuuteen. Tarkastelussa on otettu huomioon uusimmat tutkimukset sekä alan suurimmat yritykset. Lopuksi on esitelty erilaisia faasimuutosmateriaalien sovelluksia. Sovellukset voidaan jakaa pääosin rakennuksiin (huoneilman lämmönsäätely), lämpöherkkien materiaalien kuljetukseen ja varastointiin, elektroniikkaan sekä tekstiileihin. Selvityksen sisältämä tieto on hankittu alan uusimmista tutkimuksista, erilaisista yleiskatsauksista sekä alan suurimmilta yrityksiltä. Selvityksen rahoittajana on SolarForum projekti, jonka tavoitteena on edistää aurinkoenergia-alan kasvamista Satakunnan alueella.

2 LÄMMÖN VARASTOINTI

2.1 Lämpö

Termodynamiikan tarkoituksiin on käytännöllistä kutsua liikkeessä olevaa energiaa joko lämmöksi tai työksi. Lämpö on liikkeessä olevan energian muoto, joka aiheutuu energian lähteen ja sen kohteen välisestä lämpötilaerosta. Tätä energiaa ei kutsuta lämmöksi ennen kuin se on alkanut virrata tai virtauksen loppumisen jälkeen. Periaatteessa on siis hieman outoa puhua lämmön varastoinnista ja termodynaamiseen systeemiin varastoitunutta energiaa kutsutaankin sisäenergiaksi. Sisäenergian arvoa ei voida mitata tietyllä hetkellä, ainoastaan sen muutos. Sisäenergia koostuu yksittäisten molekyylien energioista ja molekyylien keskinäisistä vuorovaikutuksista. Kaavan 2.1 mukaisesti systeemin sisäenergian muutos on yhtä suuri kuin siihen tehdyn työn ja systeemiin tuodun lämpöenergian summa.

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (2.1)$$

Käytännön termodynamiikassa on kuitenkin usein helpompaa käyttää riippumatonta muuttujaa, jolloin entalpian käsite tulee tarpeeseen. Entalpia on sisäenergiasta johdettu apukäsite joka voidaan ilmaista kaavan 2.2 mukaisesti. Entalpiaa on kutsuttu esimerkiksi lämpösisällöksi, mutta termi on harhaanjohtava ja sitä tulisi välttää.

$$H = U + pV \quad (2.2)$$

Energiaa voi varastoitua materiaalia lämmitettäessä kahdella eri tavalla. Jokainen materiaali kuumenee, jos siihen kohdistetaan lämpöä ja tätä kutsutaan tuntuvaksi lämmöksi. Tämä energia voidaan laskea kaavan 2.3 mukaisesti ominaislämpökapasiteetin, materiaalin massan sekä lämpötilan muutoksen avulla.

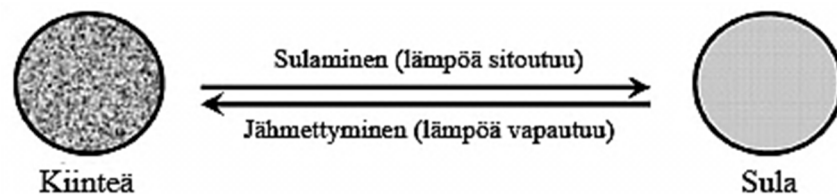
$$Q = mC\Delta T \quad (2.3)$$

Yleisiä materiaaleja, joita käytetään tuntevan lämmön varastointiin, ovat esimerkiksi kivi, hiekka, puu ja vesi. Tuntevan lämmön varaston energiatiheys (määritellään $\Delta Q/V$, jossa V on systeemin tilavuus) riippuu materiaalin lämpökapasiteetista ja tiheydestä. Esimerkiksi balsapuulla on korkeampi lämpökapasiteetti kuin marmorilla, mutta sen alhaisen tiheyden vuoksi materiaalin energiatiheys on huomattavasti alempi. Yksi tapa, jolla voidaan parantaa lämpövaraston energiatiheyttä, on käyttää faasimuutosmateriaaleja. Faasimuutosmateriaalit hyödyntävät latenttista lämpöä, joka on toinen energian va-

rastointitapa tuntuvan lämmön ohella. Vaikka kaikkien materiaalien lämpö Q kasvaa lämpötilan noustessa, tapahtuu faasimuutoksen aikana Q :ssa erittäin suuri kasvu. Faasimuutoksen aikana materiaalin lämpötila ei muutu, vaan kaikki energia menee olotilan muutokseen. Esimerkiksi veden lämpö kasvaa huomattavasti, kun sen olomuoto vaihtuu jäädä vedeksi. Faasimuutoksessa tapahtuva hyppäys Q :ssa ilmaistaan yleensä $\Delta_{\text{trs}}H$, joka on faasimuutosentalpia. Vaikka faasimuutosmateriaalit tarjoavat paremman energiavaraston, on niillä omat rajoitteensa. Suurin rajoite on, että materiaalin faasimuutoksen on tapahduttava lämpötila-alueella, jossa systeemi toimii. Esimerkiksi veden faasimuutokset sulaminen ja höyrystyminen tapahtuvat $0\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ja $100\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Jos lämmön varastointi tapahtuu lämpötilassa $20\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$, silloin vesi toimii ainoastaan tuntuvan lämmön varastona. [1;2;3]

2.2 Sulamis- ja höyrystymislämpö

Sulamislämpö (tai sulamisentalpia) on erityisen tärkeä materiaaliominaisuus vertailtaessa faasimuutosmateriaaleja. Se ilmaisee kuinka paljon energiaa sitoutuu massaa tai ainemäärää kohden aineen muuttuessa kiinteästä nesteeksi. Vastaavasti höyrystymislämpö kuvaa energiamäärää, joka tarvitaan aineen muuttamiseksi nesteestä kaasuksi. Faasimuutosmateriaalien kannalta tämä ei kuitenkaan ole niin olennainen kuin sulamislämpö, koska höyrystymislämpötilat ovat yleensä hyvin korkeat. Lisäksi höyrystymistä ja kaasumaista olomuotoa on vaikeampi hallita (esimerkiksi suuret tilavuuden muutokset). Kuvassa 2.1 on nähtävillä yksinkertainen periaatekaavio faasimuutoksesta. [4]



Kuva 2.1 Faasimuutos kiinteän ja sulan tilan välillä

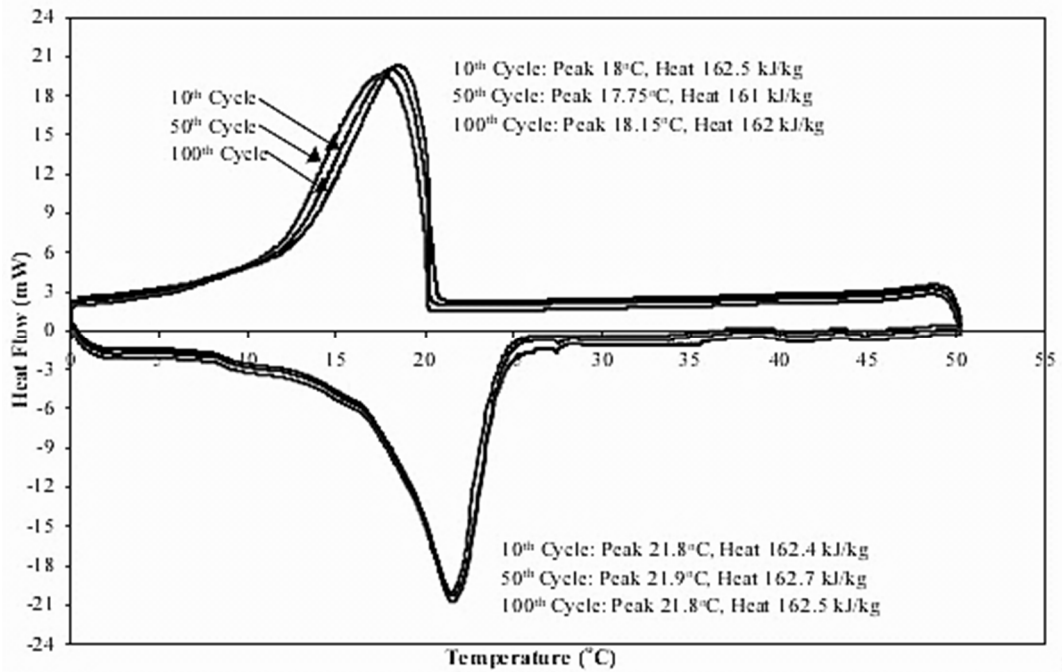
Kokonaisuudessaan faasimuutosmateriaalin energian varastointikyky voidaan laskea kaavan 2.4 avulla.

$$Q = m \left[\int_{T_A}^{T_D} C_{ps}(T) dT + L_p + L + \int_{T_E}^{T_F} C_{pl}(T) dT \right] \quad (2.4)$$

Annetussa kaavassa oletetaan, että materiaalilla ei tapahdu neste-kaasu-faasimuutosta. Kaavassa m on materiaalin massa, C_{ps} on materiaalin lämpökapasiteetti kiinteässä tilassa, C_{pl} on materiaalin lämpökapasiteetti sulassa tilassa, L_p on materiaalin kiinteä-kiinteä-faasimuutoksen latentti lämpö, L on materiaalin sulamislämpö, T_A on lämpötila lämmityksen alkaessa, T_D on lämpötilan materiaalin alkaessa sulaa, T_F on materiaalin lämpötila sulamisen jälkeen ja T_E on lämpötila lämmönsiirron loputtua. [5]

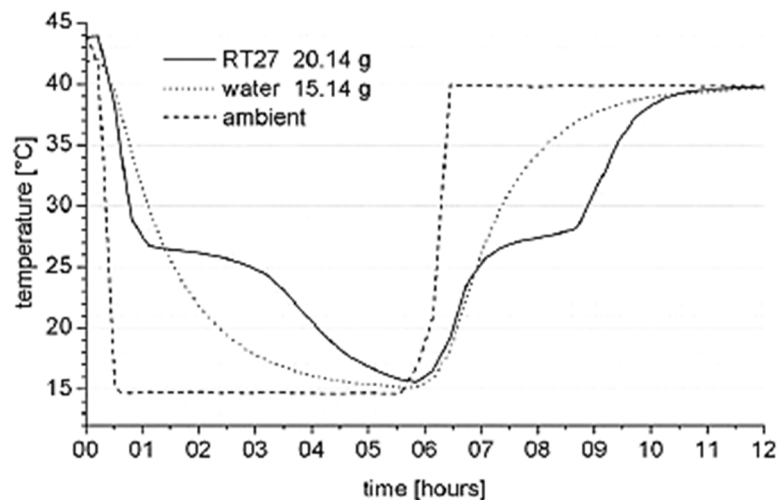
Materiaalin sulamislämpö voidaan määrittää differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin eli DSC:n avulla. Sulamislämmön määrittämisen lisäksi on hyödyllistä tutkia

myös materiaalin käyttäytymistä syklisessä lämpötilan muutoksessa. Kuvaajassa 2.1 on esitetty parafiinipohjaisen RT20 faasimuutosmateriaalin DSC-käyriä. Materiaalin sulamisalue on 18,1 – 21,5 °C ja sen sulamislämpö on noin 162,5 kJ/kg. Kuvaajaan valitut syklit olivat 10, 50 ja 100.



Kuvaaja 2.1 RT20 faasimuutosmateriaalin DSC-käyrät kolmella eri syklillä [6]

DSC:n ongelma faasimuutosmateriaalien tutkimisessa on näytteiden pieni koko (alle 40 μ l). Joidenkin faasimuutosmateriaalien käyttö riippuu niiden määrästä ja monesti kaupallisissa faasimuutosmateriaaleissa on lisäaineita. Faasimuutosmateriaalien lämpöominaisuuksien määrittämiseen on kehitetty T-historia-menetelmä, jossa voidaan käyttää kohtuullisen suuria näytemääriä (tyypillinen koko 20 ml). Näin vältetään DSC:n aiheuttamia pienestä näytekoosta johtuvia ongelmia. T-historialla havaittu alijäähtyminen vastaa myös paremmin oikeassa sovelluksessa tapahtuvan alijäähtymisen määrää. Kuvaajassa 2.2 on esimerkki T-historia käyrästä.



Kuvaaja 2.2 T-historia käyrät RT27:lle ja vedelle [7]

Kuvaajassa testattu materiaali oli parafiinipohjainen RT27 ja sitä verrattiin veteen. Saadusta datasta voidaan piirtää käyrät myös entalpia-lämpötila koordinaatistoon. Vaikka T-historia-menetelmä soveltuukin hyvin faasimuutosmateriaalin tutkimiseen, on suurimmissa osassa tutkimuksia käytetty silti DSC:a sen yleisyyden ja testauksen helppouden takia. [8]

3 LÄMMÖNSIIRTO

Lämmönsiirto tieteenä yrittää selittää miten lämpöenergia siirtyy kappaleiden välillä ja millä nopeudella se tapahtuu tietyissä olosuhteissa. Termodynamiikka käsittelee systeemejä tasapainossa ja sitä voidaan käyttää sen energiatarpeen ennustamiseen, joka tarvitaan siirtymiseen tasapainotilasta toiseen. Se ei kuitenkaan kerro millä nopeudella muutos tapahtuu. Lämmönsiirto täydentää termodynamiikkaa empiirisillä säännöillä, joilla pystytään määrittämään energian siirtymisen nopeus. Lämmön siirtyminen on erityisen tärkeä osa faasimuutosmateriaalien hyödyntämistä. Lämmön siirtymisen on oltava tehokasta, jotta materiaalin energian varastointikyky olisi maksimissaan. Faasimuutosmateriaalien lämmönsiirrosta on kerrottu enemmän luvussa 6. Lämmönsiirto on jaettu perinteisesti kolmeen osaan, jotka ovat johtuminen, säteily ja konvektio. Näistä faasimuutosmateriaalien kannalta tärkeimmät ovat johtuminen ja konvektio. [9;10]

3.1 Johtuminen

Kokemus osoittaa, että jos kappaleessa esiintyy lämpötilagradientti, niin energiaa siirtyy korkeamman lämpötilan alueelta matalamman lämpötilan alueelle. Tätä energian siirtymistä kutsutaan johtumiseksi. Lämmönsiirron nopeutta ilmaisee kaava 3.1, jossa q on lämpövuoto, A on kappaleen poikkipinta-ala, dT/dx lämpövuon suuntainen lämpötilagradientti ja k joka on lämpökonduktanssiksi kutsuttu materiaalivakio.

$$q = -kA \frac{dT}{dx} \quad (3.1)$$

Vakion k eteen on laitettu miinusmerkki, jotta kaava olisi termodynamiikan toisen pääperiaatteen mukainen. Kaavaa kutsutaan Fourierin laiksi. Kaava on tässä muodossa yksiuulotteinen ja sille voidaan johtaa kolmiulotteinen muoto, joka on kaava 3.2.

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(k \frac{dT}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(k \frac{dT}{dz} \right) + \dot{q} = \rho c \frac{dT}{dt} \quad (3.2)$$

Kaavan 3.2 rakentamisen lähtökohtina on ollut yhtälö, jossa kappaleen vasempaan pintaan johtunut energia ja kappaleessa tuotettu energia on yhtä suuri kuin sisäenergian muutos ja kappaleen oikealta pinnalta johtunut energia. Kaavassa 3.2 \dot{q} on tuotettu energia tilavuutta kohden, c on materiaalin ominaislämpökapasiteetti ja ρ on tiheys. Jos k :n riippuvuus lämpötilasta oletetaan pieneksi, voidaan kaava ilmaista kaavan 3.3 muodossa.

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{dT}{dt} \quad (3.3)$$

Tässä kaavassa $\alpha = k/\rho c$ ja sitä kutsutaan nimellä terminen diffuusiokerroin. Mitä suurempi α :n arvo on, sitä nopeammin lämpö kulkee materiaalin läpi. Korkea α :n arvo voi johtua siis joko korkeasta lämpökonduktanssista tai sitten alhaisesta lämpökapasiteetista. Tällöin materiaalin läpi kulkevasta energiasta käytetään vähemmän lämpötilan nostamiseen ja loppu pääsee siirtymään eteenpäin. [9, s.2-6;6]

3.1.1 Lämpökonduktanssi

Lämpökonduktanssi saadaan kaavasta 3.1, joten materiaaleille voidaan kokeellisesti määrittää niiden lämpökonduktanssi. Kaasuille voidaan joissain olosuhteissa laskea lämpökonduktanssi analyttisesti, mutta nesteillä ja kiinteillä aineilla tässä ei ole onnistuttu niin hyvin. Lämpökonduktanssin yksikkö on W/m·K ja sen numeerinen arvo kertoo kuinka nopeasti lämpö kulkee kyseisessä materiaalissa. Kaasussa lämmönjohtumisen mekanismi on kohtuullisen yksinkertainen. Molekyylin kineettinen energia voidaan määrittellä lämpötilan avulla, joten korkean lämpötilan alueella molekyyleillä on suuremmat nopeudet kuin matalamman lämpötilan alueella. Molekyylit ovat jatkuvassa satunnaisessa liikkeessä ja törmäilevät toisiinsa vaihtaen energiaa. Molekyyleillä on tämä satunnainen liike vaikka kaasussa ei olisikaan lämpötilagradienttia. Jos molekyyli siirtyy korkeamman lämpötilan alueelta matalan lämpötilan alueelle, se siirtää kineettistä energiaa systeemin matalan lämpötilan alueelle ja törmäämällä matalamman energian molekyyleihin se luovuttaa energiansa. Tällä mallilla on selvää, että mitä nopeammin molekyylit liikkuvat sitä enemmän ne siirtävät energiaa. Tällöin lämpökonduktanssi pitäisi olla lämpötilasta riippuvainen. Suurimmalle osalle kaasuista kohtuullisessa paineessa lämpökonduktanssi onkin ainoastaan lämpötilan funktio.

Nesteillä lämpöenergian johtuminen fysikaalisesti on periaatteessa sama kuin kaasuilla mutta tilanne on paljon monimutkaisempi. Tämä johtuu siitä, että molekyylit ovat paljon lähempänä toisiaan ja niiden vuorovaikutukset vaikuttavat merkittävästi energian siirtymiseen törmäysprosessissa. Kokeellisesti on havaittu, että nesteillä lämpökonduktanssilla ei esiinny lämpötilariippuvuutta kaasujen tapaan.

Kiinteillä aineilla lämpöenergian johtuminen voi tapahtua kahdella tavalla: joko hilavärähtelyä tai sitten vapaiden elektronien avulla. Hyvissä sähkönjohtimissa suuri määrä vapaita elektroneja liikkuvat materiaalin hilarakenteessa. Nämä elektronit voivat siirtää sähkövarauksen lisäksi lämpöenergiaa korkean lämpötilan alueelta matalamman lämpötilan alueelle. Tämä tapahtuu periaatteessa samalla tavalla kuin kaasuissa. Näitä elektroneja kutsutaankin monesti elektronikaasuksi. Energiaa voi siirtyä myös värähtelyenergiana materiaalin hilarakenteessa. Kuitenkin käytännössä tämä energiansiirtotapa ei ole yhtä tehokas kuin elektronien avulla tehty kuljetus. Siksi hyvät sähkönjohtimet ovat melkein aina myös hyviä lämmönjohtimia. Tärkeä poikkeus tähän on timantti, joka

on sähköinen eriste, mutta jolla voi olla hopeaan ja kupariin nähden jopa viisinkertainen lämmönjohtavuus. Nesteiden tapaan, kiinteille aineille ei voida osoittaa samanlaista selkeää lämpökonduktanssin lämpötilariippuvuutta kuin kaasuilla on. Vaihtelu on siis hyvin pientä eri lämpötiloissa ja käyttäytyminen on erilaista eri materiaaleilla. [9, s.6–10]

3.1.2 Lämpöresistanssi

Lämpöresistanssi tai terminen resistanssi ilmaisee materiaalin eristävyyttä ja on usein rakennusfysiikassa käytetty arvo. Sen tunnus on R_{th} ja voidaan määrittellä kaavan 3.4 mukaan.

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{q} \quad (3.4)$$

Tämä kaava on hyvin samankaltainen kuin sähköfysiikassa käytetty Ohmin laki. Tässä tapauksessa ajavana potentiaalina toimii lämpötilaero ja virran tilalla on lämpövuoto. [9, s.26–28]

3.2 Konvektio

Konvektio on lämmönsiirtoprosessi, jossa lämpö siirtyy kappaleesta liikkuvan fluidin avulla. Lämpö siirtyy kappaleesta liikkuvaan fluidiin johtumisella, mutta siirtymistä ei voida laskea pelkästään luvussa 3.1 esitetyillä menetelmillä, sillä systeemin lämpögradientti riippuu fluidin virtausnopeudesta. Suuri nopeus aiheuttaa laajan lämpötilagradientin, jolloin lämpöä siirtyy tehokkaammin. Konvektion kokonaisvaikutus voidaan ilmaista kaavalla 3.5, joka on Newtonin jäähtymislaki.

$$q = hA(T_w - T_\infty) \quad (3.5)$$

Tässä kaavassa lämmönsiirtonopeus riippuu seinämän ja fluidin lämpötilaerosta sekä pinta-alasta. Vakio h on nimeltään konvektion lämmönsiirtovakio, joka on kaavan 3.5 määrittelemä. Joillekin systeemeille h voidaan laskea analyttisesti, mutta monimutkaisissa tilanteissa se täytyy määrittää kokeellisesti. Vakion h yksikkönä on $W/m^2 \cdot ^\circ C$, kun lämpövuoto on ilmaistu watteina. Konvektion lämmönsiirto on fluidin termisten ominaisuuksien lisäksi riippuvainen viskositeetista. Tämä johtuu siitä, että viskositeetti vaikuttaa nopeusjakaumaan ja tästä aiheutuva energian siirtymisnopeutta seinämän lähellä olevalla alueella. Jos kuuma kappale tuodaan huoneeseen ilman ulkopuolista liikkeen aiheuttajaa, havaitaan ilman liikkumista kappaleen lähellä olevista tiheysgradien-teista johtuen. Tätä kutsutaan luonnolliseksi tai vapaaksi konvektioksi. Tämä vapaa konvektio on yksi suurista lämmönsiirtoon vaikuttavista tekijöistä faasimuutosmateriaaleilla niiden ollessa sulassa tilassa. Pakotettu konvektio on taas tilanne, jossa ilmaa liikutetaan esimerkiksi tuulettimen avulla. Kiehuminen ja kondensaatio ovat ilmiöitä, jotka voidaan luokitella konvektion alle. [9, s.10–12]

3.3 Säteily

Johtumisessa ja konvektiossa lämpö siirtyy aineen kautta. Lämpö voi kuitenkin siirtyä myös alueilla, jossa tyhjiö. Mekanismi on tässä tapauksessa sähkömagneettinen säteily. Sähkömagneettista säteilyä, joka etenee lämpötilaerosta johtuen, kutsutaan lämpösäteilyksi. Termodynaaminen tarkastelu kertoo, että ideaalinen lämpösäteilijä tai niin kutsuttu musta kappale säteilee energiaa kaavan 3.6 mukaisesti.

$$q = \sigma AT^4 \quad (3.6)$$

Kaavassa σ on verrannollisuuskerroin, jota kutsutaan Stefan-Boltzmannin vakioksi ja se on arvoltaan $5.669 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$. Kaavaa 3.6 kutsutaan Stefan-Boltzmannin lämpösäteilyn laiksi ja se pätee ainoastaan mustalle kappaleelle. Tässä esitetty kaava pätee ainoastaan lämpösäteilylle. Muuta sähkömagneettista säteilyä ei voida käsitellä näin yksinkertaisesti.

Jos kappale ei olekaan ideaalinen musta kappale, on kaavaan 3.6 tuotava uusi tekijä. Tämä on nimeltään emissiivisyys. Emissiivisyys ilmaisee paljonko ”harmaa” pinta säteilee ideaaliseen mustaan kappaleeseen verrattuna. Lisäksi on otettava huomioon, että kaikki pinnalta lähtevä säteily ei päädy toiselle pinnalle, vaan kulkeutuu muuhun ympäristöön. Nämä kaksi tekijää huomioon otettuna saadaan kaava 3.7.

$$q = F_\epsilon F_G \sigma A (T_1^4 - T_2^4) \quad (3.7)$$

Kaavassa 3.7 F_ϵ on emissiivisyysfunktio ja F_G on geometrinen muototekijäfunktio. Lämmönsiirtyminen säteilemällä on monesti erittäin monimutkainen ilmiö ja siihen liittyvät laskutoimitukset hankalia. [9, s.12-14]

4 FAASIMUUTOSMATERIAALIT

Faasimuutosmateriaalit (phase change materials, PCM) ovat materiaaleja, joilla on kyky varastoida ja vapauttaa suuri määrä lämpöenergiaa faasimuutoksen yhteydessä. Näin ollen faasimuutosmateriaali voidaan luokitella latenttiseksi lämpövarastoyksiköksi. Faasimuutosmateriaalit ovat pitkälti tarkoitettu lyhytaikaiseen energian varastointiin ja siten yksi tärkeimmistä sovelluskohteista on huoneilman lämmönsäätely. Faasimuutosmateriaalien sulamislämmöt sijoittuvat yleensä välille 100–300 kJ/kg. Sulamislämmön lisäksi tärkeitä ominaisuuksia ovat sulamislämpötila sekä materiaalin tiheys. Sovelluskohteesta riippuen, voidaan yleensä käyttää vain yhtä tiettyä sulamislämpötilaa. Kaikkien materiaalityyppien ollessa käytössä, löytyy kattava määrä eri sulamislämpöjä. Jos kuitenkin joudutaan käyttämään tiettyä materiaalityyppiä, saattaa valinnanvara olla heikompi. Materiaalin tiheys on tärkeä, jotta voidaan arvioida tietyn energiamäärän varastoimiseen tarvittava tilavuus halutulle faasimuutosmateriaalille. Yleisiä toivottuja ominaisuuksia faasimuutosmateriaalille ovat:

- Korkea sulamis- ja ominaislämpö tilavuutta ja massaa kohden
- sovellukseen sopiva faasimuutoslämpötila
- alhainen höyrynpaine toimintalämpötilassa
- hyvä kemiallinen tasapaino
- materiaalin vaarattomuus, palamattomuus, ei myrkyllinen
- hyvä uudelleenkiteytyminen ilman ominaisuuksien heikentymistä
- alhainen alijäähtymisen määrä ja nopea kiteytyminen
- pieni tilavuuden muutos
- korkea lämmönjohtavuus (suuri lämpökonduktanssin arvo)
- hyvä saatavuus ja alhainen hinta.

Yksittäisellä materiaalilla on lähes mahdotonta olla nämä kaikki ominaisuudet, joten materiaalivalinnassa on lähes aina tehtävä kompromisseja. Joitain puutteita ominaisuuksissa voidaan yrittää korjata lisäaineilla tai teknisillä ratkaisuilla.

Tutkituimpien materiaalien joukossa ovat suolahydraatit, parafiinivahat, rasvahapot, eutektiset seokset, sokerialkoholit sekä erilaiset yhdistelmäaerialit. Monesti lupaavien faasimuutosmateriaalien ongelmana on riittämätön lämmönsiirtokyky. Varsinkin alhaisen lämpötilan aurinkosovelluksissa toimintalämpötila on usein 20 – 80 °C alueella, jolloin lämmönsiirtoprosessi on erittäin herkkä faasimuutosmateriaalin ja sen toimintaympäristön lämpötilagradientille. Ratkaisua ongelmalle etsitään kuitenkin jatkuvasti uusien tekniikoiden avulla. Lämmönsiirtoa voidaan yrittää tehostaa muun muas-

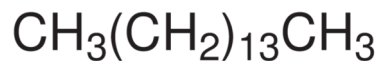
sa lisäämällä materiaaliin hyvin lämpöä johtavia hiukkasia, hyödyntämällä mikrokapselointia tai kokeilemalla erilaisia varastosäiliön geometrioita. [11]

4.1 Materiaalityypit

Faasimuutosmateriaaleja on hyvin monenlaisia ja uusia materiaalityyppejä testataan koko ajan useissa eri tutkimuksissa. Pääasiallisesti materiaalityypit jaetaan kahteen luokkaan: orgaaniset ja epäorgaaniset. Orgaanisten materiaalien joukkoon kuuluvat muun muassa parafiinivahat, rasvahapot ja polymeerit. Epäorgaanisten materiaalien joukko koostu pääasiassa suolayhdisteistä ja niiden seoksista.

4.2 Parafiinit

Parafiinit, joita kutsutaan myös alkaaneiksi, ovat tyydyttyneitä hiilivetyjä joiden yleinen kaava on C_nH_{2n+2} . Maakaasu ja raakaöljy sisältävät suuren määrän parafiineja. Parafiinit, joilla on vähemmän kuin viisi hiiliatomia molekyyliä kohden ovat yleensä kaasumaisia huoneen lämpötilassa. Viidestä viiteentoista hiiliatomia sisältävät molekyylit ovat yleensä nestemäisiä, ja suoraketjuiset parafiinit, joilla on yli 15 hiiliatomia, ovat kiinteitä. Kuvassa 4.1 on esimerkkinä pentadekaanin rakennekaava, jossa on 15 hiiliatomia. Muut suoraketjuiset alkaanit noudattavat samanlaista rakennetta ja ainoastaan hiiliketjun pituus vaihtelee.



Kuva 4.1 Pentadekaanin rakennekaava

Haaroittuneilla parafiineilla on paljon suurempi oktaaniluku kuin suoraketjuisilla, joten ne soveltuvat paremmin polttoaineisiin. Parafiinit eivät sekoitu veteen, mutta liukenevat alkoholiin, eetteriin ja asetoniin. Kaikki parafiinit ovat värittömiä. [12]

Taulukossa 4.1 on lueteltu puhtaiden parafiinien ominaisuuksia. Taulukosta 4.2 löytyy taas kaupallisten parafiiniseosten ominaisuuksia.

Taulukko 4.1 Puhtaiden parafiinien ominaisuuksia [11; 13]

Parafiini	Sulamis- lämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)	Lämpökön- duktanssi (W/m·K)	Tiheys sulana (kg/m ³)
Tetradekaani	5,8	227	0,21	760
Pentadekaani	9,9	207	-	770
Heksadekaani	18,1	236	-	770
Heptadekaani	19	240	0,21	760
Oktadekaani	28	244	0,15	770
Nonadekaani	32	222	-	-
Eikosaani	36,7	246	-	-
Heneikosaani	40	213	-	780
Dokosaani	44	252	-	-

Eri lähteiden arvoja vertailtaessa huomataan, että arvoissa on jonkin verran hajontaa. Tämä johtuu luultavasti erilaisista mittausmenetelmistä ja materiaalien puhtausasteen vaihtelusta. Tämän takia taulukoissa esitetyt arvot tulisi ottaa vain suuntaa antavinta.

4.2.1 Parafiinivahat

Parafiinivaha on seos lineaarisia hiilivetyjä, jotka ovat vähintään 20-hiilisiä. Hiiliketjujen pidentyessä seoksen sulamislämpötila kasvaa. Parafiinivahat ovat halpoja, niillä on kohtuullinen lämmönvarauskyky (noin 200 kJ/kg) ja niiden sulamislämpötila vaihtelee laajalla alueella. Alijäähtymistä ei tapahdu merkittävästi ja parafiinivahat ovat kemiallisesti stabiileita. Huonona puolena on niiden alhainen lämmönjohtuvuus, jota on kuitenkin yritetty parantaa muun muassa metallisilla täyteaineilla. Koska puhtaat parafiinit ovat huomattavasti kalliimpia kuin erilaiset parafiiniseokset, on lämmön varastointisovelluksissa järkevämpää käyttää parafiiniseoksia. Parafiiniseoksissa olevien alkaanien hiiliketjun pituus saattaa vaihdella hyvinkin paljon. Näiden seosten sulamislämpötila ja sulamislämpö määräytyvät siten alkaanien osuuksien mukaan.

Taulukko 4.2 Kaupallisten parafiiniseosten ominaisuuksia [11; 13; 14]

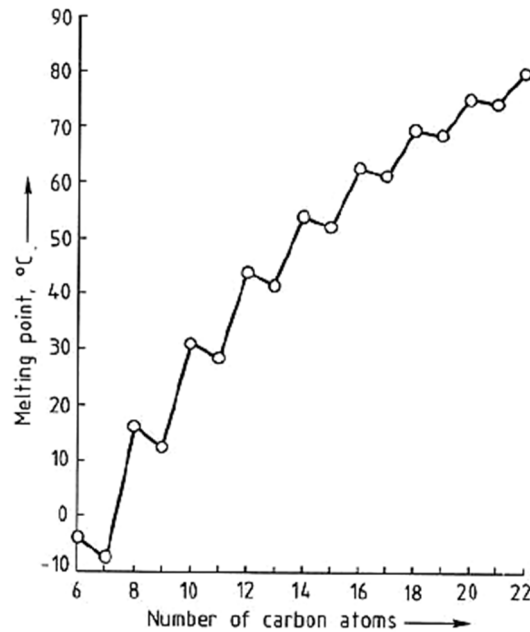
Parafiiniseos	Sulamis- lämpötila (°C)	Sulamis- lämpö (kJ/kg)	Lämpö- konduktanssi (W/m·K)	Tiheys sulana (kg/m ³)
RT-4	-4	179	0,2	760
RT3	4	198	0,2	770
RT4	4	182	0,2	770
RT5	5	198	0,2	770
RT5HC	6	245	0,2	763
RT6	6	175	0,2	770
RT21	21	134	0,2	770
RT27	27	179	0,2	760
RT28HC	28	245	0,2	768
RT31	29	169	0,2	760
RT42	41	174	0,2	760
Suntech P116	43-56	266	0,24	760
Paraffin 44	44	167	-	-
RT50	49	168	0,2	760
RT52	52	173	0,2	760
Paraffin 53	53	200	0,28	795
Paraffin wax 53	53	184	-	-
RT55	55	172	0,2	770
RT58	58	178	0,2	770
RT60	60	144	0,2	770
RT62	61	146	0,2	780
Paraffin 64	64	210	-	-
RT65	65	152	0,2	780
RT82	82	176	0,2	770
RT100	100	124	0,2	770

Seosten lämpökonduktanssit ovat suurimmaksi osin 0,2 W/m·K luokkaa ja tiheydet sulana noin 770 kg/m³. Parafiiniseosten tiheys kiinteänä on noin 880 kg/m³.

4.3 Rasvahapot

Alun perin rasvahapoiksi kutsuttiin ainoastaan niitä karboksyylihappoja, jotka olivat eroteltu eläin- ja kasvisrasvoista. Nykyään rasvahapoiksi kutsutaan kaikkia tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä karboksyylihappoja, joiden hiiliketjun pituus on välillä 6-24. Rasvahapot ovat kohtuullisen halpoja ja siksi niitä käytetään useissa kohteissa. Rasvahappoja esiintyy luonnossa sekä kasveissa että eläimissä, jolloin niiden etuna on riippumattomuus öljystä. Luonnosta eristetyt rasvahapot muodostavat isomman ryhmän verrattuna synteettisesti valmistettuihin rasvahappoihin. Suurin osa luonnon öljyistä ja rasvoista käytetään ihmisen ravitsemiseen noin 80 % osuudella. Eläinten ravitsemiseen käytetään noin 6 % ja loppu noin 14 % menee kemikaaliteollisuuden käyttöön. Luonnossa esiintyvillä rasvahapoilla saattaa olla erikoisia kemiallisia rakenteita, mutta aino-

astaan suoraketjuiset 6-22-hiiliset karboksyylihapot ovat kaupallisesti tärkeitä. Lisäksi monissa sovelluksissa käytetään pääasiassa summittaisia jakeita sen sijaan, että käytettäisiin yksittäisiä kemiallisesti puhtaita rasvahappoja. Rasvahappojen sulamiskäyttäytyminen on hyvin yksilöllistä eri rasvahapoilla, joten sitä voidaan käyttää hyödyksi niiden tunnistamiseen ja eristämiseen. Rasvahappojen sulamispiste riippuu hiiliatomien määrästä, tyydyttyneisyydestä ja hiiliketjun rakenteesta. Suoraketjuisilla rasvahapoilla sulamispiste kasvaa vuorotellen hiiliketjun pidentyessä, jolloin rasvahapot, joilla on pariton määrä hiiliä, on hieman alempi sulamispiste. Tämä voidaan havaita kuvaajasta 4.1.



Kuvaaja 4.1 Rasvahappojen sulamispisteen riippuvuus hiiliatomien määrästä [15]

Rasvahappojen sulamislämpö käyttäytyy samalla tavalla, jonka takia faasimuutosmateriaaliksi on syytä valita rasvahappo, jolla on parillinen määrä hiiliatomeja. Hiiliatomien määrän ollessa yli kymmenen ja parillinen, voidaan rasvahappojen sulamislämpö yhtä moolia kohden laskea kaavan 4.1 avulla. Kaavassa n ilmaisee hiiliatomien lukumäärää.

$$\Delta H_f = 4,2928 \cdot n - 14,99 \quad (4.1)$$

Kaiken kaikkiaan rasvahappojen sulamislämpötilat vaihtelevat välillä $-5 \text{ °C} - 71 \text{ °C}$ ja sulamislämpö vaihtelee välillä $45\text{--}210 \text{ kJ/kg}$. Sulamis- ja jähmettymisominaisuudet ovat hyvät eikä alijäähtymistä tapahdu. Tarkemmat ominaisuudet käyttökelpoisista rasvahapoista on nähtävillä taulukossa 4.3.

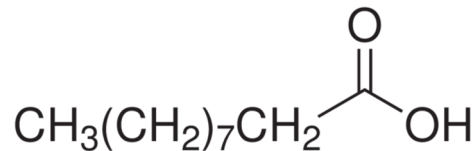
Taulukko 4.3 Rasvahappojen ominaisuuksia [8; 11]

Rasvahappo	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)	Lämpökonduktanssi (W/m·K)	Tiheys sulana (kg/m ³)
Kapriinihappo	32	152,7	0,153	878
Lauriinihappo	44	178	0,147	862
Myristiinihappo	54	187	0,170	861
Palmitiinihappo	64	185,4	0,162	850
Steariinihappo	69	202,5	0,172	848

Rasvahappojen huonona puolena ovat lievät korroosio-ongelmat sekä hinta, joka on 2–2,5-kertainen teknisen asteen parafiineihin nähden. [15; 16]

4.3.1 Kapriinihappo

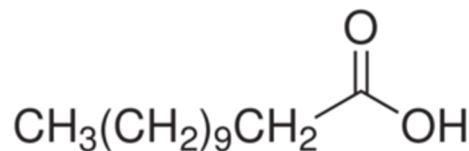
Kapriinihappo tai toiselta nimeltään dekaanihappo on tyydyttynyt rasvahappo, jonka hiiliketjussa on kymmenen hiiltä. Kiinteänä se koostuu valkoisista kiteistä ja on veteen liukenematonta. Se liukenee kuitenkin lähes kaikkiin orgaanisiin liuottimiin. Kapriinihapon rakennekaava on esillä kuvassa 4.2.

**Kuva 4.2** Kapriinihapon rakennekaava

Kapriinihappoa esiintyy luonnossa kookosöljyssä, jalavan siementen öljyssä sekä useiden nisäkkäiden maidossa. Näiden lisäksi sitä esiintyy monesti pienissä määrin samoissa rasvoissa, joissa on kapryylihappoa. Se havaittiin ensimmäisen kerran tulitorvi nimisen kasvin siemenöljyssä, jossa sitä on noin 80 %. [17]

4.3.2 Lauriinihappo

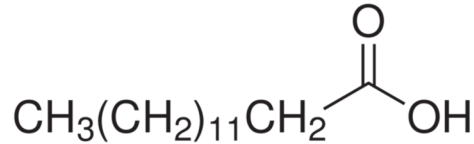
Lauriinihappo tai dodekaanihappo on yksi yleisimmistä luonnossa esiintyvistä tyydyttyneistä rasvahapoista. Sen hiiliketjussa on 12 hiiltä ja sijoittuu siten keskipitkien rasvahappojen ryhmään. Kuvassa 4.3 on lauriinihapon rakennekaava.

**Kuva 4.3** Lauriinihapon rakennekaava

Lauriinihappoa esiintyy paljolti laakeripuun siemenissä, jossa se myös havaittiin ensimmäisen kerran. Kaneli- ja kookosöljy sisältävät sitä myös suuren määrän. [17]

4.3.3 Myristiinihappo

Myristiinihappo tai kemialliselta nimeltään tetradekaanihappo on 14-hiilinen tyydyttynyt rasvahappo ja kuuluu siten pitkäketjuisten rasvahappojen ryhmään. Myristiinihapon rakennekaava on esillä kuvassa 4.4.

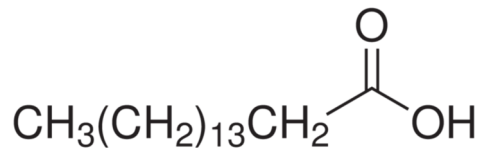


Kuva 4.4 Myristiinihapon rakennekaava

Myristiinihappoa esiintyy muskottipuiden siemenissä, joissa myristiinihappo havaittiin ensimmäisen kerran. Tämän lisäksi myristiinihappoa esiintyy kookoksessa ja palmunydinöljyssä. Myristiinihappoa voidaan eristää näistä lähteistä yksinkertaisesti tislamalla. Olomuodoltaan myristiinihappo on huoneenlämpötilassa öljyinen ja valkoisista kiteistä koostuva aine. [17]

4.3.4 Palmitiinihappo

Palmitiinihappo tai heksadekaanihappo on 16-hiilinen tyydyttynyt rasvahappo. Kuvassa 4.5 on palmitiinihapon rakennekaava.

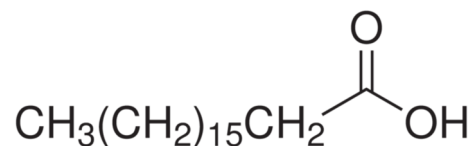


Kuva 4.5 Palmitiinihapon rakennekaava

Palmitiinihappo on tyydyttyneistä rasvahapoista yleisimmin esiintyvä kasvi- ja eläinlipideissä. Vaikka sitä esiintyy monissa eri rasvoissa, sen määrät ovat yleensä kohtuullisen pieniä. Usein se muodostaa alle 5 % osuuden rasvahappojen kokonaismäärästä. Joissain kasviöljyissä sen osuus on kuitenkin 10 % luokkaa (maapähkinä, soija, maissi, kaakao). Isoimmat määrät sitä esiintyy laardissa, talissa ja palmuöljyssä. Näissä määrät vaihtelevat 25 – 40 %:iin. Huoneenlämpötilassa palmitiinihappo on valkoisista kiteistä koostuvaa kiinteää ainetta. [17]

4.3.5 Steariinihappo

Steariinihappo tai toiselta nimeltään oktadekaanihappo on tyydyttynyt rasvahappo, jonka hiiliketjussa on 18 hiiltä. Kuvassa 4.6 on esitetty Steariinihapon rakennekaava.



Kuva 4.6 Steariinihapon rakennekaava

Steariinihapon molekyyli­massa on raskain tyydyttyneistä rasvahapoista, joita yleisesti esiintyy rasvoissa ja öljyissä. Steariinihappoa esiintyy pienissä määrin siemenissä ja valaan­rasvassa. Parhaimmat lähteet steariinihapolle ovat kuitenkin maitorasvat, laardi, tali ja voipuu­voi. Muiden tyydyttyneiden rasvahappojen tapaan steariinihappo on valkoisista kiteistä koostuvaa ainetta. [17]

4.3.6 Rasvahapposeokset

Rasvahappojen yhdistelmiä voidaan myös hyödyntää faasimuutosmateriaaleina ja tämä onkin taloudellisesti kannattavampaa kuin yksittäisten rasvahappojen käyttäminen. Taulukossa 4.4 on nähtävillä erilaisten rasvahapposeosten ominaisuuksia. Taulukossa ei ole juuri ollenkaan seosten lämpökonduktansseja tai seosten tiheyksiä, mutta yleisesti lämpökonduktanssit ovat noin 0,15 W/m·K luokkaa ja tiheydet sulana noin 800 kg/m³ luokkaa.

Taulukko 4.4 Rasvahapposeosten ominaisuuksia [13]

Rasvahapposeos	Sulamis­ lämpötila (°C)	Sulamis­ lämpö (kJ/kg)	Lämpökon­ duktanssi (W/m·K)	Tiheys sulana (kg/m ³)
61,5% Kapriinihappo + 38,5% lauriinihappo	19	132	0,143	-
26,5% Myristiinihappo + 73,5% kapriinihappo	21	152	-	-
75,2% Kapriinihappo + 24,8% palmitiinihappo	22	153	-	-
86,6% Kapriinihappo + 13,4% steariinihappo	27	160	-	-
64% Lauriinihappo + 36% palmitiinihappo	33	165	-	-
69% Lauriinihappo + 31% palmitiinihappo	35	166	-	-
59% myristiinihappo + 41% palmitiinihappo	43	169	-	-
64% Myristiinihappo + 36% steariinihappo	44	182	-	-
64,9% palmitiinihappo + 35,1% steariinihappo	51	181	-	-
11% palmitiinihappo + 83% steariinihappo + muita rasvahappoja	60-66	206	-	-

Vaikka taulukossa on annettu arvoja tietyillä osuuksilla, voidaan seoksissa olevien rasvahappojen osuudet valita vapaasti. Tällöin seos ei kuitenkaan ole eutektinen ja sulamislämpötila ei ole sama koko seoksessa. Sarin tutkimuksessa [18] on selvitetty eri rasvahapposeosten käyttäytymistä syklisessä termisessä rasituksessa. Tutkimuksessa rasvahapposeoksiin kohdistettiin joko 360 tai 1460 sulamis-jähmettymissykliä. Testat-

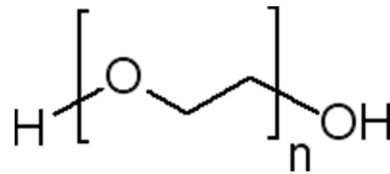
tavat seokset olivat lauriinihappo/myristiinihappo, lauriinihappo/palmitiinihappo ja myristiinihappo/steariinihappo. Muuttuneet termiset ominaisuudet testattiin DSC-kokeiden avulla. Testit tehtiin alkuperäisille seoksille sekä sulamis-jähmettymissykliä läpikäyville seoksille. 360 syklillä lauriinihapon ja myristiinihapon seoksen sulamislämpötilan muutos oli $-0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, lauriinihapon ja palmitiinihapon seoksen sulamislämpötilan muutos $0,23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja myristiinihapon ja steariinihapon seoksella $-0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sykliä määrän ollessa 1460 lukemat olivat vastaavasti $-0,31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-0,40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja $-1,11\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sulamislämmöt muuttuivat 360 syklillä lauriinihapon ja myristiinihapon seokselle $-0,9\%$, lauriinihapon ja palmitiinihapon seokselle $2,3\%$ ja myristiinihapon ja steariinihapon seokselle $-1,1\%$. Vastaavat lukemat 1460 syklillä olivat $2,4\%$, $1,5\%$ ja $1,0\%$. Tuloksista päätellen eutektisten seosten sulamislämpötilat laskevat hieman syklien kasvaessa, mutta laskemisen määrä on epäsäännöllistä. Sulamislämpöjen positiiviset ja negatiiviset tulokset ilmaisevat, että seoksilla ei ole säännönmukaista muutosta syklien kasvaessa. Kaiken kaikkiaan muutokset olivat niin pieniä, että niillä ei ole merkitystä seoksia käytettäessä faasimuutosmateriaaleina. Faasimuutosmateriaaleilla 1460 sykliä vastaa normaalissa käytössä noin neljää vuotta. [18]

4.4 Polymeerit

Perinteiset polymeerit eivät ole soveltuneet kovin hyvin faasimuutosmateriaaleiksi niiden korkeiden sulamislämpötilojen takia. Uusia polymeerejä on kuitenkin kehitetty, joilla on sopivimmat ominaisuudet faasimuutosmateriaaliksi. Lisäksi polymeerejä käytetään huomattavan paljon muiden faasimuutosmateriaalien kanssa, jolloin ne toimivat komposiiteissa matriisina pitäen sulavan materiaalin rakenteen sisällä. Luvussa 4.7 on tietoa yhdistelmämaterialaaleista ja kapseloinnista on kerrottu enemmän luvussa 5.

4.4.1 Polyeteeniglykoli

Polyeteeniglykoli tai lyhyesti PEG, on etyleenioksidin polymeeri. Polymeerin moolimassat vaihtelevat suuresti ja eri näillä onkin erilaisia käyttökohteita. Yleensä alle $100\ 000\text{ g/mol}$ polyeteeniglykoleita kutsutaan PEG lyhenteellä ja sen ylittäviä PEO lyhenteellä. Nämä polymeerit ovat amfifilisiä ja liukenevat veteen ja moniin orgaanisiin liuottimiin. Alhaisen moolimassan PEG:t ovat viskooseja ja värittömiä nesteitä, kun taas korkeamman moolimassan PEG:t ovat vahamaisia ja valkoisia kiinteitä. Faasimuutosmateriaalien kannalta alhaisemmat moolimassat ovat oleellisempia alemman sulamislämpötilan takia. Käytettäviä vaihtoehtoja ovat esimerkiksi PEG 400, PEG 600 ja PEG 6000. Perässä olevat luvut ilmaisevat materiaalien keskimääräistä moolimassaa. Kuvassa 4.7 on esitetty polyeteeniglykolin rakennekaava.



Kuva 4.7 Polyeteeniglykolin rakennekaava

Polymeeriketjujen pituudet määräävät materiaalin keskimääräisen moolimassan, joka taas aiheuttaa materiaalin lopulliset ominaisuudet. Sulamislämpötilat ovat 8–60 °C alueella ja sulamislämmöt ovat noin 100–200 kJ/kg luokkaa. Eri moolimassan polyeteeniglykoleita on mahdollista sekoittaa, jolloin voidaan saada aikaan haluttu sulamislämpötila tai sulamislämpö. Polyeteeniglykoli on yksi mahdollisista tekstiileissä käytettävistä faasimuutosmateriaaleista, mutta tällöin erityisesti suuri alijäähtymisen olisi saatava hallintaan. Näiden materiaalien sulamislämpötilat, sulamislämmöt ja lämmönjohtavuudet löytyvät taulukosta 4.5.

Taulukko 4.5 Polyeteeniglykoliä ominaisuuksia [13; 19]

Polyeteeniglykoli	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)	Lämpökonduktanssi (W/m·K)	Tiheys sulana (kg/m ³)
PEG 400	8	99,6	0,187	1125
PEG 600	22	127,2	0,190	1126
PEG 1000	35-40	149,5	-	-
PEG 6000	66	190	-	1085
PEG 10000	55-66	189,6	-	-

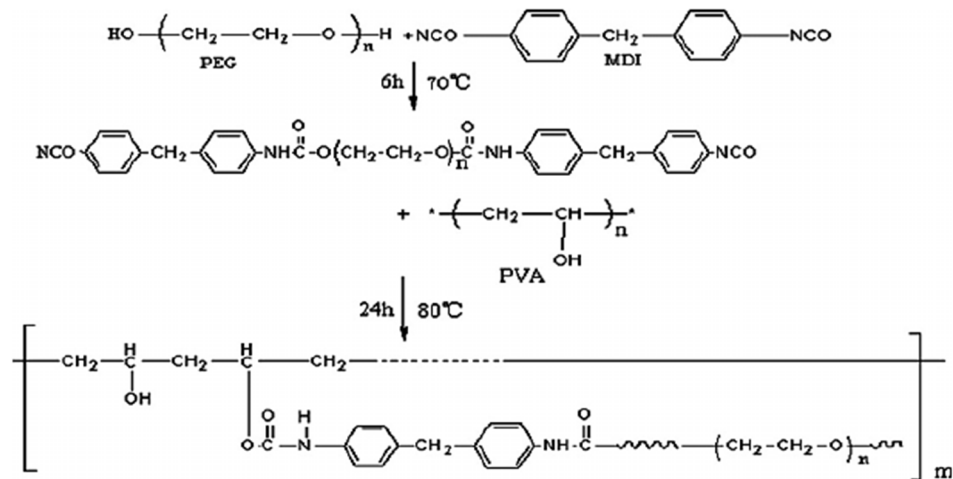
Polyeteeniglykoliä tiheydet kiinteänä on noin 1200 kg/m³. [19]

4.4.2 Ristisilloitettu PE-HD

Ristisilloitettua korkean tiheyden polyeteeniä on myös kokeiltu faasimuutosmateriaalina. Sen hyvänä puolena on kiinteä-kiinteä-faasimuutos, jolloin erillistä kapselointia materiaalilla ei tarvita. Myös alhainen hinta mahdollistaisi käytön lämmön varastointisovelluksissa, joissa tarvitaan suuri määrä varastokapasiteettia. Huonona puolena on materiaalin korkea faasimuutoslämpötila, joka on noin 110–140 celsiusta, jolloin sitä ei voida käyttää esimerkiksi huoneen lämpötilan säätelyyn tarkoitetuissa sovelluksissa. Lisäksi materiaalilla ei saavuteta kovin korkeaa sulamislämpöä. Ristisilloitetun polyeteenin sulamislämpö on noin 150–200 kJ/kg. Tällä hetkellä ristisilloitettua polyeteeniä ei valmisteta lämmön varastointisovelluksiin. [20]

4.4.3 PEG/MDI/PVA -kopolymeeri

PEG/MDI/PVA -kopolymeeri on kiinteä-kiinteä faasimuutosmateriaali, jota Zhou on artikkelissaan [21] tutkinut. Tutkimukseen kuului ristosilloitetun kopolymeerin syntetisointi ja sen ominaisuuksien analysointi. Valmistuksen reaktiomekanismi sekä lopputuotteen rakennekaava näkyy kuvassa 4.8. Käytetyn PEG:n moolimassa oli noin 4000 g/mol. Tämän kopolymeerin etuna perinteisiin faasimuutosmateriaaleihin verrattuna on sen pysyminen kiinteänä faasimuutoslämpötilan molemmilla puolilla. Näin esimerkiksi lämpövarastoyksikön rakentaminen on huomattavasti helpompaa.



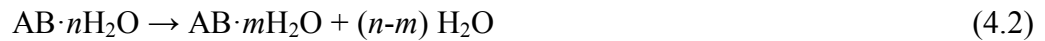
Kuva 4.8 PEG/MDI/PVA-kopolymeerin valmistuksen reaktiomekanismi ja lopputuotteen rakennekaava [21]

Lämmitys- ja jäähdytysanalyysissä havaittiin, että syntetisoitu polymeeri käyttäytyi reversiibelisti faasimuutoksessa. Kopolymeerin lämpökäyrä oli samankaltainen PEG:n kanssa, mutta sulamislämpö oli odotetusti puhdasta PEG:ia pienempi ristosilloittumisen ja rakenteessa olevien bentseenirenkaiden takia. Nämä rakennetta jäykistävät bentseenirenkaat mahdollistavat samalla kiinteä-kiinteä-faasimuutoksen. PEG/MDI/PVA kopolymeerin faasimuutosentalpia saavutti arvon 72,8 kJ/kg. Faasimuutoslämpötila oli hieman PEG:ia alempi ollen 61,1 °C:ssa.

4.5 Suolahydraatit ja suolayhdisteet

Suolahydraatit ovat houkuttelevia materiaaleja lämpöenergian varastointiin, sillä niillä on korkea varastointitiheys tilavuuden suhteen (noin 350 MJ/m³), suhteellisen korkea lämmönjohtavuus (noin 0,5 W/m·K) ja kohtuulliset kustannukset. Näiden suolojen ongelmana on kuitenkin faasisegregaatio ja alijäähtyminen. Suolahydraattien lämmön varastointikykyä on vaikea ylläpitää ja se yleensä heikkenee syklien myötä. Näitä ongelmia on pyritty ratkaisemaan eri tutkimuksissa ja pieni määrä yrityksiä ovat panostaneet suuresti suolahydraattien ydintymisaineiden ja stabilointiaineiden kehittämiseen. Tällaiset lisäaineet laskevat jonkin verran suolahydraatin lämmön varastointikykyä, mutta se on silti hyvällä tasolla verrattuna muihin faasimuutosmateriaaleihin.

Suolahydraatit ovat kiinteitä kiteitä, jotka muodostuvat epäorgaanisista suoloista ja vedestä. Niiden yleinen kemiallinen rakenne on $AB \cdot nH_2O$. Suolahydraatin nestemäisen ja kiinteän tilan välinen faasimuutos on oikeastaan vedenpoisto, vaikka se muistuttaakin termodynaamista sulamista tai jähmettymistä. Suolahydraatit sulavat yleensä joko vähemmän vettä sisältäväksi suolahydraatiksi tai sitten kokonaan vedettömään muotoon. Alla olevissa kaavoissa 4.2 ja 4.3 on annettu esimerkit näistä molemmista tapauksista.



Sulamispisteessä hydraattikiteet jakautuvat vedettömäksi suolaksi ja vedeksi, tai sitten alemmaksi hydraatiksi ja vedeksi. Lähes kaikilla suolahydraateilla on ongelmana epäkongruentti sulaminen. Tämä aiheutuu siitä, että vapautunut vesi ei pysty liuottamaan kaikkea kiinteää ainetta. Tiheyserojen takia alempi hydraatti tai vedetön suola laskeutuu säiliön pohjalle. Lisäksi useimmilla suolahydraateilla on huonot ydintymisominaisuudet, jotka aiheuttavat nesteen alijäähtymistä ennen kiteytymisen alkamista. Tätä ongelmaa voidaan lievittää lisäämällä ydintymisainetta, joka auttaa kiteytymistä. Toinen vaihtoehto on säilyttää pieni määrä kiteitä pienellä kylmällä alueella, jotka toimivat silloin ydintymisen alkamiskohtina.

Suolahydraateilla voidaan sulamisen aikana havaita kolme erilaista käyttäytymismallia. Nämä ovat kongruentti, epäkongruentti ja puolikongruentti sulaminen. Kongruentissa sulamisessa vedetön suola liukenee kokonaan veteen sulamislämpötilassa. Epäkongruentissa sulamisessa suola ei liukene kokonaan veteen sulamislämpötilassa. Puolikongruentissa sulamisessa faasimuutoksen aikana nestemäisen ja kiinteän faasin tasapainossa on erilainen sulakoostumus, joka aiheutuu hydraatin muuttumisesta alemman tason hydraatiksi veden poistumisen kautta.

Epäkongruentin sulamisen takia liuos on ylikylläinen sulamislämpötilassa. Kiinteä suola laskeutuu säiliön pohjalle ja ei ole sen takia enää käytettävissä jähmettymisprosessin aikana. Tämä aiheuttaa irreversiibelin sulamis-jähmettymiskäyttäytymisen suolahydraatilla, jolloin lämmön varastointikyky heikkenee joka sykllillä. Toinen tärkeä ongelma hydraattisuoloilla on alijäähtyminen. Sulamislämpötilassa kiteytymisnopeus on yleisesti hyvin alhainen. Jotta tarpeeksi nopea kiteytyminen voidaan saavuttaa, täytyy liuos alijäähtyä. Tällöin energiaa vapautuu sulamislämpötilaa huomattavasti alempana. Epäkongruentin sulamisen ongelmaa voidaan yrittää korjata viidellä tapaa, jotka ovat mekaaninen sekoittaminen, hydraattisuolan kapselointi, sakeutumisineen lisääminen, veden lisääminen ja kemiallisen koostumuksen muokkaaminen (materiaali muutetaan kongruentiksi). [16]

Taulukossa 4.6 on lueteltu erilaisten suolahydraattien ominaisuuksia. Taulukoon on pyritty ottamaan energian varastoinnin kannalta oleelliset materiaalivaihtoehdot.

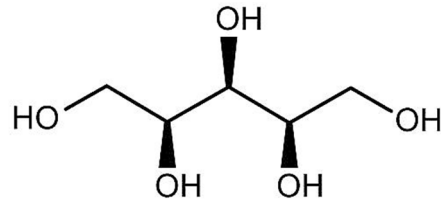
Taulukko 4.6 Suolahydraattien ominaisuuksia [13]

Suolahydraatti	Sulamis- lämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)	Lämpökön- duktanssi (W/m·K)	Tiheys su- lana (kg/m ³)
LiClO ₃ ·3H ₂ O	8	253	-	1530
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	14	109	-	-
FeBr ₃ ·6H ₂ O	21	105	-	-
Mn(NO ₃)·6H ₂ O	26	126	-	1728
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	191	0,540	1562
CaCl ₂ ·12H ₂ O	30	174	-	-
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	296	-	-
Na ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	32	251	-	-
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	33	247	-	1442
CaBr ₂ ·6H ₂ O	34	116	-	1956
LiBr ₂ ·2H ₂ O	34	124	-	-
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	35	280	0,514	-
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36	147	0,464	1828
FeCl ₃ ·6H ₂ O	37	223	-	-
CoSO ₄ ·7H ₂ O	41	170	-	-
KF·2H ₂ O	42	162	-	-
K ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	45	145	-	-
Mg(NO ₃)·2H ₂ O	47	142	-	-
Fe(NO ₃)·9H ₂ O	47	155	-	-
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48	210	-	1670
Ca(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	51	104	-	-
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	57	169	-	-
MgCl ₂ ·4H ₂ O	58	178	-	-
Na(CH ₃ COO)·3H ₂ O	58	264	0,630	1280
NaAl(SO ₄) ₂ ·10H ₂ O	61	181	-	-
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	65	190	-	-
Na ₂ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	70	184	-	-
Al(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	72	155	-	-
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	267	0,678	1937
Kal(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	91	184	-	-
(NH ₄)Al(SO ₄)·6H ₂ O	95	269	-	-

Lämpökonduktanssin ja tiheyden arvoja ei ole kaikista materiaaleista, mutta saatavilla olevat arvot antavat osviittaa myös muista suolahydraateista.

4.6 Sokerialkoholit

Sokerialkoholit ovat tarkoitettu yleensä korkeampien lämpötilojen sovelluskohteisiin sillä niillä on kohtuullisen korkeat sulamislämpötilat, jotka ovat noin 90–120 °C alueella. Sokerialkoholeilla on erittäin hyvät sulamislämmöt ja niiden arvot ovat yleensä 250–340 kJ/kg. Faasimuutosmateriaaleiksi soveltuvia sokerialkoholeja ovat esimerkiksi ksylitoli, adonitoli, l-arabitoli, d-arabitoli ja erytritoli. Ksylitolin rakennekaava on esitetty kuvassa 4.9.



Kuva 4.9 Ksylitolin rakennekaava

Sokerialkoholien joukosta löytyy myös polyoleja, joilla tapahtuu kiinteä-kiinteä faasimuutos. Näiden materiaalien huonona puolena ovat kuitenkin entistä korkeammat sulamislämpötilat sekä verrattain alhaiset sulamislämmöt. Kuten monia muitakin faasimuutosmateriaalityyppejä, on myös sokerialkoholeja mahdollista sekoittaa keskenään. Tällöin sulamislämpötilaa pystytään muokkaamaan sopivammaksi haluttuun sovellukseen. Taulukossa 4.7 on nähtävillä eri sokerialkoholien ominaisuuksia.

Taulukko 4.7 Sokerialkoholien ominaisuuksia [13; 22]

Sokerialkoholi	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)	Lämpökonduktanssi (W/m·K)	Tiheys sulana (kg/m ³)
Ksylitoli	94	263	-	-
Adonitoli	103	230	-	-
L-arabitoli	102	227	-	-
D-arabitoli	103	230	-	-
Erytritoli	120	340	0,733	1480

Sokerialkoholien korkeiden sulamislämpötilojen takia sopivia sovelluskohteita ovat esimerkiksi polttokennot, polttomoottorit tai jätteenpolttouunit. [22]

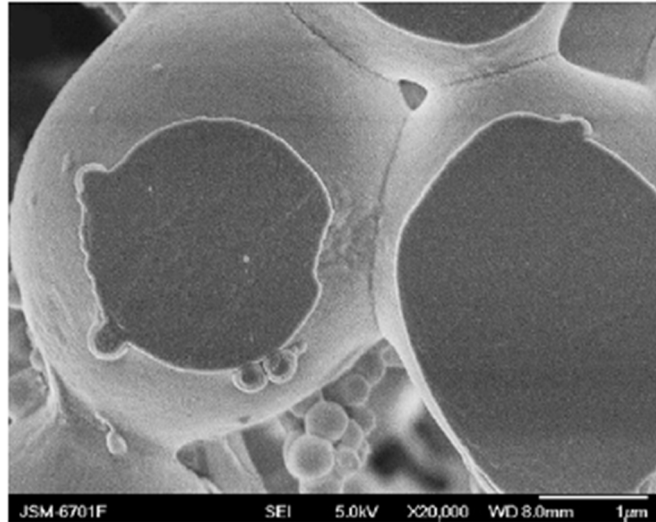
4.7 Yhdistelmäateriaalit

Yhdistelmäateriaalit ovat yksi uusimmista ryhmistä faasimuutosmateriaalien joukossa. Nämä materiaalit ovat hyvin usein uusimpien tutkimusten aiheena ja monesti kyseessä on materiaaliyhdistelmä, jolla on niin sanottu muotopysyvyys faasimuutoksen yhteydessä. Tämän muotopysyvyys on usein saatu aikaan polymeereillä, jolloin materiaaliyhdistelmän varsinaiselle faasimuutosaineelle jää kokonaismassasta tavallista pienempi osuus. Korkeimmillaan faasimuutosmateriaalin massaprosentti komposiitissa voi olla noin 75–80 %. Tämän takia näiden yhdistelmäateriaalien sulamis- ja faasimuutos-

lämmöt jäävät yleensä alhaisiksi. Suuruusluokka on yleensä noin 100:n kJ/kg molemmin puolin. Yleisesti rakenteessa kokeiltuja polymeerejä ovat korkean tiheyden polyeteeni (PE-HD), styreeni-butadieeni-styreeni (SBS), styreeni-eteenibuteeni-styreeni (SEBS), polyvinyylikloridi (PVC) ja polyvinyylialkoholi (PVA). Rasvahappojen kanssa hyvin yhteensopivia matriisimateriaaleja ovat polymetyylimetakrylaatti (PMMA) ja styreeni-maleiinihydridi (SMA). Varsinaisena faasimuutosmateriaalina on mahdollista käyttää näissä yhdistelmissä esimerkiksi parafiinivahoja, rasvahappoja tai polyeteeniglykolia. Myös paisutettua grafiittia ja alumiinia on käytetty materiaaliyhdistelmissä rakenteen matriisiosana. Tällöin faasimuutosmateriaali voidaan sijoittaa huokoiseen rakenteeseen. Näiden hyvänä puolena on erityisen suuri lämmönjohtavuus. Tekniikan huonona puolena on faasimuutosmateriaalin vaikea impregnoiminen huokosiin, joissa on ilmaa. Tämän takia impregnointi tulisi suorittaa tyhjiössä, jotta rakenteeseen saadaan tyydyttävä määrä faasimuutosmateriaalia. Näitä muotopysyviä yhdistelmäateriaaleja ei ole kaupallisesti saatavilla, joten niiden hintaa ei voida vertailla perinteisten faasimuutosmateriaalien kanssa. Tässä kappaleessa on esitelty joitain uusimmissa tutkimuksissa esiintyviä yhdistelmäateriaaleja ja niiden ominaisuuksia.[23]

4.7.1 Steariinihappo/PMMA

Wang et al. esittivät artikkelissaan [24] muotopysyvän faasimuutosmateriaalin, joka koostuu steariinihaposta ja polymetyylimetakrylaatista. Steariinihappo on materiaaliyhdistelmän energiaa varastoiva osa ja PMMA toimii materiaalin kantavana osana. Materiaali valmistettiin käyttämällä valokäynnisteistä (UV-säteily) dispersiopolymerointia. Steariinihappo lisättiin seokseen sulana ennen polymeroinnin käynnistämistä, jolloin se jää muodostuvan rakenteen sisään. Polymeerin annettiin kehittyä 30 minuuttia, jonka jälkeen muodostunut saoste eroteltiin veden avulla. Saatu materiaali kuivattiin tyhjiössä 24 tunnin ajan. Valmistamisen aikana ei havaittu faasimuutosmateriaalin vuotamista polymeerirakenteesta. Materiaalin termofysikaaliset ominaisuudet mitattiin DSC:n avulla. Lämmitysnopeutena oli 5 °C minuutissa ja lämpötila nostettiin huoneen lämpötilasta 100 °C:een materiaalin ollessa typpi-atmosfäärissä. Lisäksi materiaalin rakenteen tutkimiseen käytettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppia, jotta eri aineiden yhteensopivuus voitiin havaita. Muodostunut rakenne on nähtävissä kuvassa 4.10. Valmistettu materiaali altistettiin myös useammalle lämpösyklille, jotta sen toimintakykyä pitkällä aikavälillä voitiin arvioida.



Kuva 4.10 SEM-kuva steariinihapon ja PMMA:n kuori-ydin rakenteesta [24]

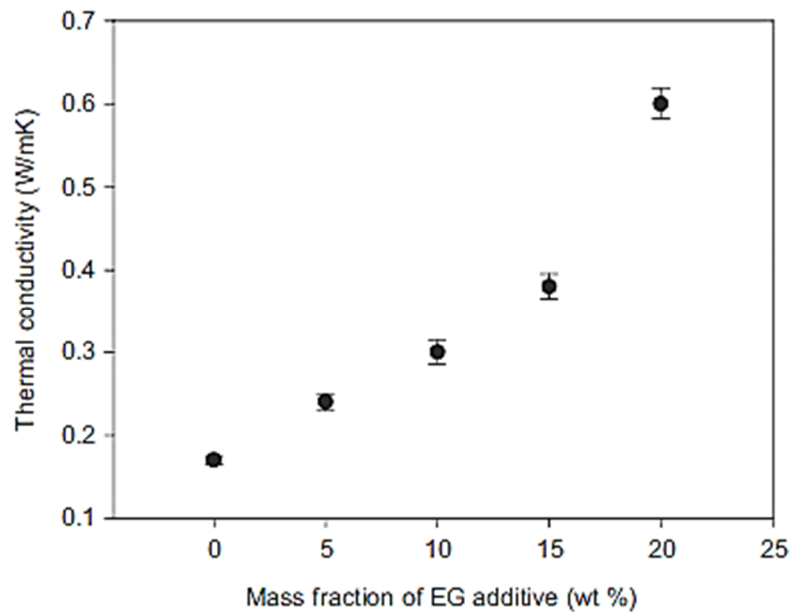
Lopullisessa materiaalissa steariinihapon painoprosentti oli 51,8. Materiaalin sulamislämpötilaksi saatiin 60,4 °C ja jähmettymislämpötilaksi 50,6 °C. Materiaalin sulamislämpö oli 92,1 kJ/kg. Yhdistelmämaterialin ominaisuuksissa ei havaittu heikentymistä sen jälkeen, kun se oli altistettu 500 lämpösyklille.

4.7.2 Palmitiinihappo/grafiitti

Sari ja Karaipekli [25] tutkivat palmitiinihapon ja grafiitin materiaaliyhdistelmää. Paisutettu grafiitti valittiin matriisimateriaaliksi sen hyvän lämmönjohtavuuden takia. Grafiitti saatettiin ensin paisutettavaan tilaan kemiallisella hapetuksella rikki- ja typpihapon avulla. Tämän jälkeen se kuivattiin tyhjiöuunissa 65 °C lämpötilassa 24 tunnin ajan. Lopullinen paisutettu grafiitti saatiin aikaan uunissa, jossa grafiitti altistettiin yli 900 °C lämpötilalle 60 sekunnin ajan. Paisutetun grafiitin pinta-alaksi saatiin mitattua 46 m²/g kaasuaadsorbaatiotekniikan avulla. Itse komposiitti valmistettiin tyhjiöimpregnoinnilla. Palmitiinihappo impregnoitiin erilaisilla paisutetun grafiitin massaosuuksilla, jotka olivat painoprosentteina 4, 8, 12 ja 20. Ilman annettiin ensin poistua 1 tunnin ajan paisutetusta grafiitista, jonka jälkeen grafiitti peitettiin palmitiinihapolla. Tämän jälkeen tyhjiö poistettiin, joka aiheutti palmitiinihapon penetroitumisen grafiitin huokosiin. Impregnointiprosessin ajan komposiittia pidettiin koko ajan palmitiinihapon sulamislämpötilan yläpuolella, jotta palmitiinihapon erittyminen grafiitista voitiin havaita. Paisutettuun grafiittiin jäänyt palmitiinihapon määrä voitiin määrittää sen erittymisen avulla. Valmiin komposiittimateriaalin termofysikaaliset ominaisuudet mitattiin DSC:n avulla. Käytetty lämmitysnopeus oli 5 °C minuutissa. Materiaali altistettiin 3000 lämmityssyklille, jotta sen toimivuutta käytännössä voitaisiin arvioida. Näiden lisäksi komposiitille tehtiin FT-IR spektroskopia, jonka avulla havaittiin että palmitiinihapon ja paisutetun grafiitin funktionaalisten ryhmien välillä ei tapahdu kemiallisia reaktioita. Materiaaliyhdistelmän sulamislämpötilaksi saatiin mitattua 60,88 °C ja jähmettymislämpötilaksi 60,81 °C. Nämä ovat hieman alhaisemmat kuin puhtaalla palmitiinihapolla, jonka sulamis- ja jähmettymislämpötilat ovat 61,70 °C ja 61,53 °C. Palmitiinihapon ja paisutetun

grafiitin komposiitille saatiin sulamislämmöksi 148,36 kJ/kg. Puhtaan palmitiinihapon sulamislämpö on 194,45 kJ/kg. Vaikka sulamislämpö on puhdasta palmitiinihappoa alhaisempi, on materiaaliyhdistelmän energian varastointikyky kuitenkin riittävä käytännön sovelluksiin. Syklisessä testauksessa ei havaittu merkittävää ominaisuuksien heikkenemistä ja materiaali todettiin kemiallisesti stabiiliksi 3000 syklin jälkeen.

Tämän yhdistelmämaterialin yksi kiinnostavimmista ominaisuuksista on lämmönjohtavuus. Puhtaalla palmitiinihapon lämmönjohtavuus on vain 0,17 W/m·K. Komposiitissa, jossa on 20 painoprosenttia paisutettua grafiittia, saadaan lämmönjohtavuudeksi 0,60 W/m·K, joka on noin 2,5 kertaa puhdasta palmitiinihappoa suurempi. Kuvassa 4.2 nähdään paisutetun grafiitin vaikutus komposiitin lämmönjohtavuuteen massaosuusittain.



Kuvaaja 4.2 Paisutetun grafiitin massaosuuksien vaikutus komposiitin lämpökonduktanssiin [25]

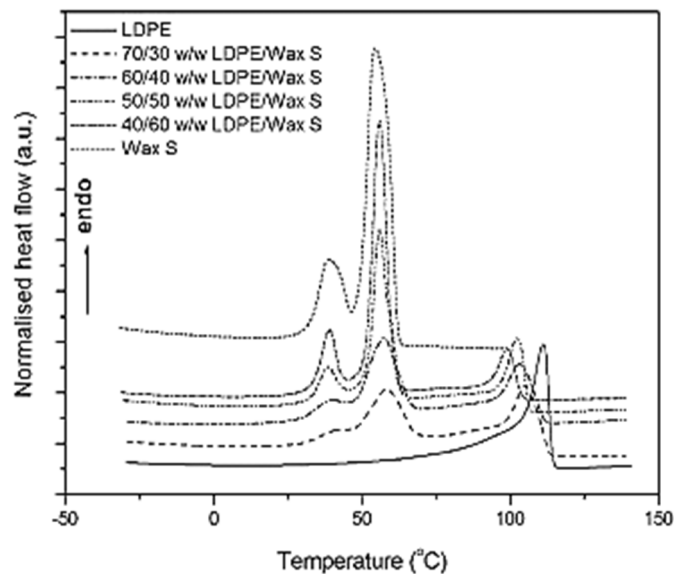
Lämmönjohtavuuden lisääntymisestä on erityisesti hyötyä energian varastointisovelluksissa. Lämpökonduktanssin kasvaminen oli havaittavissa myös vertailtaessa komposiitin ja puhtaan palmitiinihapon sulamis- ja jähmettymisaikoja.

4.7.3 Parafiinivaha/PE-LD

Parafiinivaha on todettu hyväksi faasimuutosmateriaaliksi sen ominaisuuksien takia. Niihin kuuluvat korkea sulamislämpö, häviävän pieni alijäähtyminen, alhainen höyrynpaine, kemiallinen stabiilisuus sekä hyvä saatavuus. Parafiinivahojen yhdistäminen polymeerimateriaaleihin mahdollistaa ainutlaatuisen hallittavan rakenteen muodostumisen. Polymeerimatriisi kiinnittää faasimuutosmateriaalin kompaktiin muotoon, joka pysyy ennallaan myös sulamisen jälkeen. Tällaiset materiaalit ovat helposti muovailtavissa ja niiden polymeerikomponentti tuo materiaaliyhdistelmälle omat ominaisuutensa. Krupa et al. artikkelissaan [26] tutkivat parafiinivahan ja alhaisen tiheyden polyeteenin materiaaliyhdistelmää. Kokeiltuja parafiinivahoja oli kaksi tyyppiä. Toinen oli kovaa hapettu-

nutta Fischer-Tropsch vahaa (FT vaha) ja toinen pehmeää parafiinivahaa. Komposiitit valmistettiin sekoittamalla ainesosia 160 °C:ssa 10 minuuttia. Sekoittajan nopeutena oli 35 kierrosta minuutissa. Näytekappaleet testaukseen valmistettiin ahtopuristuksella 140 °C:ssa 2 minuutin ajan. Tämän jälkeen kappaleet jäähdytettiin huoneen lämpötilaan kahden alumiinilevyn välissä. Valmistetut näytteet sisälsivät parafiinivahaa 30, 40, 50 ja 60 painoprosenttia. Näytteille tehtiin termogravimetrinen analyysi ja dynaamismekaaninen analyysi. Näytteiden termofysikaaliset ominaisuudet mitattiin DSC:n avulla ja rakennetta analysoitiin pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla. SEM-kuvista havaittiin, että kovan FT vahan ja PE-LD:n yhdistelmällä oli hyvin homogeeninen rakenne. Pehmeän parafiinivahan ja PE-LD:n yhdistelmän faasit erottuivat selvästi kuvissa. Tämän eroavan käyttäytymisen oletetaan johtuvan vahojen suuresta erosta moolimassojen välillä. Pehmeällä vahalla on paljon pienempi moolimassa, joka aiheuttaa myös alhaisemman viskositeetin. Tällöin pehmeä parafiinivaha erottuu seoksesta kovaa FT vahaa helpommin. Polyeteenin ja parafiinivahan seoksen käyttäytyminen riippuu myös polyeteenin rakenteesta. Aikaisemmissa tutkimuksissa on havaittu, että kova vaha sekoittuu täysin lineaariseen alhaisen tiheyden polyeteeniin, kun vahaa on enintään 40 painoprosenttia. Tavallisessa PE-LD-matriisissa voitiin havaita faasierottumista. Tällöin on selvää, että polyeteenin ketjurakenteella ja morfologialla on vaikutusta polyeteenin ja parafiinivahan sekoittuvuuteen.

DSC:llä saadut käyrät osoittivat, että materiaaliyhdistelmällä tapahtuu sekä kiinteä-kiinteä faasimuutos että kiinteä-sula faasimuutos. Tämä parafiinivahan kiderakenteen muodonmuutoksesta aiheutuva faasimuutos tapahtuu noin 15–20 °C:sta alempana (riippuu parafiinivahan osuudesta seoksessa) kuin parafiinivahan sulaminen. Kuvaajassa 4.3 on esillä PE-LD:n ja pehmeän parafiinivahan lämmityksen DSC-käyrät. Nähtävissä on kolme selkeää piikkiä, jotka aiheutuvat kiinteä-kiinteä faasimuutoksesta, parafiinivahan sulamisesta sekä polyeteenin sulamisesta.



Kuvaaja 4.3 PE-LD:n ja pehmeän vahan lämmityksen DSC-käyrät [26]

Taulukossa 4.8 on nähtävillä materiaaliyhdistelmän sulamislämpötilat ja sulamislämmöt, kun faasimuutosmateriaalina käytettiin pehmeää parafiinivahaa. Taulukossa näkyvät seoksista mitatut faasimuutospiikit olivat parafiinivahan sulamspiikkejä. Näiden lisäksi tapahtui myös aiemmin mainittu parafiinivahan kiinteä-kiinteä faasimuutos sekä polyeteenin sulaminen. Jähmettymislämpötilat olivat hieman sulamislämpötiloja matalammat ja jähmettymislämmöt olivat sulamislämpöjä hieman korkeammat.

Taulukko 4.8 PE-LD:n ja pehmeän vahan sulamislämpötilat ja sulamislämmöt [26]

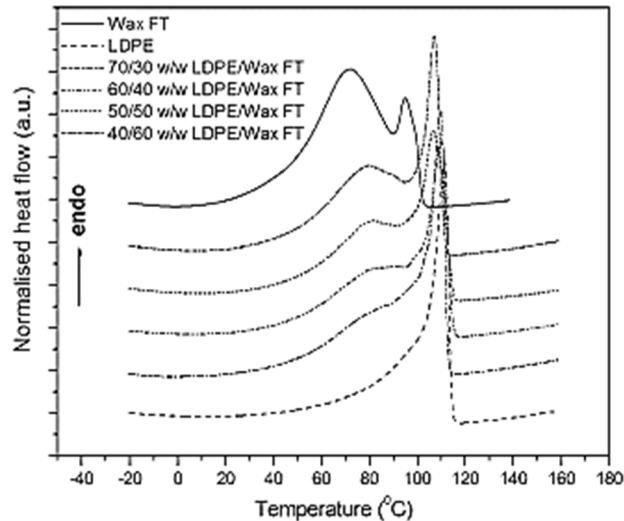
PE-LD / pehmeä vaha (paino-osuus)	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)
100/0	111,5	110
0/100	56,8	209
70/30	58,4	138
60/40	57,6	150
50/50	56,0	161
40/60	56,0	174

Taulukossa 4.9 on nähtävillä materiaaliyhdistelmän sulamislämpötilat sekä sulamislämmöt, kun faasimuutosmateriaalina oli kova FT vaha. Muuten taulukko on muodostettu samanlaisesti kuin taulukko 4.1.

Taulukko 4.9 PE-LD:n ja FT vahan sulamislämpötilat ja sulamislämmöt [26]

PE-LD / FT vaha (paino-osuus)	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)
100/0	111,5	110
0/100	72,3	163
70/30	109,9	127
60/40	110,0	130
50/50	80,0	136
40/60	78,6	144

Myös FT vahalla jähmettymislämpötilat olivat hieman sulamislämpötiloja matalammat ja jähmettymislämmöt olivat sulamislämpöjä korkeammat. Kovalla FT vahalla ei ole nähtävissä aivan yhtä selkeitä kiinteä-kiinteä faasimuutospiikkejä niin kuin pehmeällä parafiinivahalla. Erityisesti 50/50 ja 40/60 sekoitussuhteilla FT vahan kiinteä-kiinteä faasimuutoksen piikki yhdistyy sulamisen piikkiin. Lämmityksen DSC-käyrät ovat esillä kuvaajassa 4.4.



Kuvaaja 4.4 PE-LD:n ja FT vahan lämmityksen DSC-käyrät [26]

Termogravimetrisessä analyysissä havaittiin, että terminen stabiilisuus heikenee, kun parafiinivahan pitoisuus seoksessa kasvaa. Lisäksi havaittiin, että kovalla FT vahalla on huomattavasti parempi stabiilisuus kuin pehmeällä vahalla vertailtaessa niitä samoilla pitoisuuksilla. Lisäksi pehmeä vahan hajoaminen tapahtui selkeistä kahdessa vaiheessa, kun taas FT vahan hajoaminen tapahtui yhdessä. Tämä kertoo osaltaan Fischer-Tropsch parafiinivahan ja PE-LD:n erittäin hyvästä sekoituvuudesta.

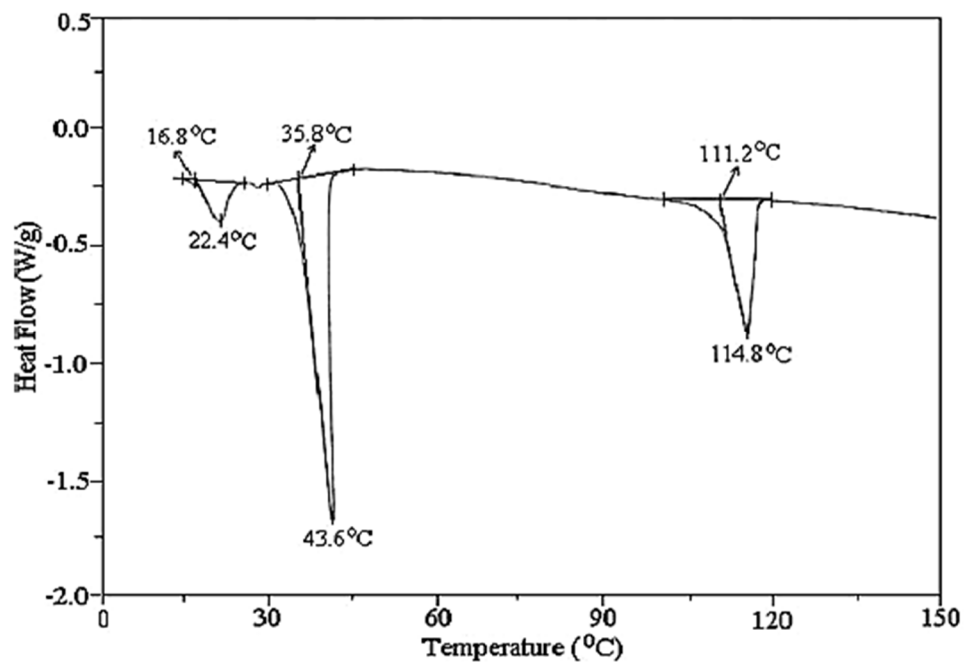
Dynaamismekaanisen analyysin tulokset kertoivat, että materiaalin lujuus heikkeni ja venymä pieneni, kun parafiinivahan osuus seoksessa kasvoi. Tämä johtuu siitä, että vahan osuuden kasvaessa seoksen sitovat molekyylit, jotka toimivat mekaanisen jännityksen välittäjinä, vähenevät. Yli 50 painoprosenttia parafiinivahaa sisältävien seoksien lujuus todettiin erittäin alhaiseksi.

4.7.4 Parafiini/PE-HD

Kantavana matriisimateriaalina on mahdollista käyttää myös korkean tiheyden polyeteeniä. Tätä vaihtoehtoa on tutkinut muun muassa Sari [27] artikkelissaan. Tutkimuksessa kokeiltiin kahdenlaista parafiinivahaa. Toisen sulamislämpötila oli 37,8 °C ja toisen 56,6 °C. Valmiiden komposiittien rakennetta tutkittiin pyyhkäiselektronimikroskoopin avulla. Termisten ominaisuuksien testaus tehtiin DSC:n kanssa. Artikkelissa tutkittiin lisäksi komposiittiin lisätyn grafiitin vaikutusta lämmönjohtavuuteen. Komposiitti valmistettiin sekoittamalla sula parafiinivaha ja sula PE-HD. Tämän jälkeen seos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan. Materiaaliyhdistelmiä valmistettiin eri ainesosien pitoisuuksilla ja näissä parafiinivahan osuus oli 50, 60, 70, 75 ja 77 painoprosenttia. Tällä haluttiin löytää erityisesti parafiinivahan maksimipitoisuus, jossa sitä sulassa tilassa ei vuoda polyeteenirakenteesta pois. Sulassa tilassa oleviin komposiittinäytteisiin lisättiin noin 3 painoprosenttia paisutettua grafiittia 150 °C:ssa, jotta komposiitin lämmönjohtavuus paranisi.

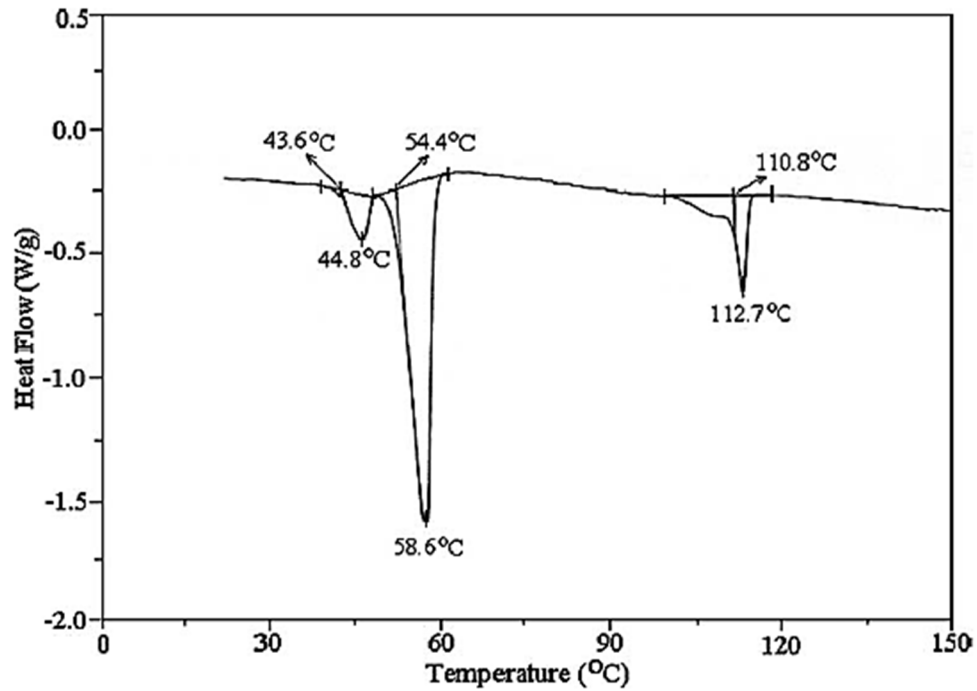
Molemmilla parafiinityypeillä niiden maksimipitoisuudeksi materiaaliyhdistelmässä todettiin 77 painoprosenttia. Tämän pitoisuuden alapuolella parafiinivaha ei pääse vuotamaan rakenteesta ulos sulassa tilassa. SEM-kuvista nähtiin, että molemmilla parafiinivahoilla komposiitin rakenne muodostui kiinteään korkean tiheyden polyeteeniin dispergoituneesta parafiinivahasta.

Näytteille tehdyissä DSC-kokeissa käytettiin lämpötilaväliä 15–150 °C ja lämmitysnopeutena oli 5 °C minuutissa. Kokeet tehtiin näytteiden lisäksi myös puhtaille parafiinivahoille, jotta niitä voitiin käyttää referenssinä komposiittien termisten ominaisuuksien muutokselle. Kuvaajassa 4.5 on nähtävissä komposiitin DSC-käyrä, jossa oli ensimmäisen tyypin parafiinivahaa 60 painoprosenttia. Käyrässä havaitaan kolme eri piikkiä. Ensimmäinen näistä on parafiinivahan kiinteä-kiinteä faasimuutos. Toinen aiheutuu parafiinivahan sulamisesta ja kolmas aiheutuu PE-HD:n sulamisesta.



Kuvaaja 4.5 Parafiinivahan P1 ja PE-HD:n DSC-käyrä [27]

Kuvaajassa 4.6 on DSC-käyrä komposiitista, jossa käytettiin toisen tyypin parafiinivahaa. Muuten käyrä on hyvin samankaltainen kuin ensimmäisen tyypin parafiinivahan kanssa, mutta sulamislämpötilat ovat korkeammalla johtuen parafiinivahan korkeammasta sulamislämpötilasta.



Kuvaaja 4.6 Parafiinivahan P2 ja PE-HD:n DSC-käyrä [27]

Komposiiteille puhtaiden parafiinivahojen pohjalta lasketut sulamislämmön arvot eroavat vain 0,7 % (P1) ja 1,9 % (P2) DSC-mittauksista saaduista arvoista. Alla olevissa taulukoissa 4.10 ja 4.11 on esitelty Parafiinityypin 1 ja 2 komposiittien sulamislämpötilat sekä sulamislämmöt eri paino-osuuksilla.

Taulukko 4.10 Parafiinivahan 1 ja PE-HD:n seosten ominaisuuksia [27]

Parafiinivaha 1 / PE-HD (paino-osuus)	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)
50/50	34,9	95,7
60/40	35,8	114,8
70/30	36,6	134,6
75/25	37,4	143,9
77/23	37,8	147,6
100/0	39,8	192,8

Taulukko 4.11 Parafiinivahan 2 ja PE-HD:n seosten ominaisuuksia [27]

Parafiinivaha 2 / PE-HD (paino-osuus)	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)
50/50	53,8	103,8
60/40	54,4	125,1
70/30	54,9	146,1
75/25	55,4	158,5
77/23	55,7	162,2
100/0	56,6	212,4

Kiinteässä tilassa olevalla komposiitille, joka koostui parafiinivaha 1:stä, PE-HD:stä ja grafiitista saatiin lämpökonduktanssin arvoksi 0,24 W/m·K. Parafiinivaha 2:lla arvo oli kiinteässä tilassa 0,26 W/m·K. Vastaaviin komposiitteihin ilman grafiittia verrattuna arvo ensimmäiselle komposiitille on noin 14 % suurempi. Toisen komposiitin arvo on taas noin 24 % suurempi. Tällöin komposiitteihin lisätystä pienestä grafiitin määrästä on mitattavissa olevaa hyötyä. Myös komposiittien sulamis- ja kiinteytymisajat viittasivat parantuneeseen lämmönjohtavuuteen.

4.7.5 Steariinihappo/PVA

Steariinihapon ja polyvinyylialkoholin yhdistelmä on myös tarkoitettu muotopysyväksi faasimuutosmateriaaliksi. Steariinihappo toimii komposiitin varsinaisena faasimuutosmateriaalina ja PVA komposiitin kantavana ja suojaavana rakenteena. Sari et al. [28] tutkivat tämän materiaaliyhdistelmän ominaisuuksia ja käyttökelpoisuutta lämmön varastointisovelluksiin. Tutkimuksessa testattiin myös polyvinyylidikloridia matriisimateriaalina. Valmistetut näytteet pitivät sisällään steariinihappoa 20, 30, 40 ja 50 painoprosenttia. Näytteet valmistettiin sekoittamalla ainesosat sulassa tilassa, jonka jälkeen seos jäädytettiin huoneenlämpötilaan. Komposiittien termiset ominaisuudet mitattiin DSC:n avulla, jossa lämmitysnopeutena käytettiin 5 °C minuutissa. Tutkimuksessa todettiin, että komposiiteissa steariinihapon pitoisuus on maksimissaan 50 %. Tämän pitoisuuden yläpuolella materiaalin mekaaninen lujuus heikkenee huomattavasti. Komposiittien rakennetta tutkittiin optisen mikroskoopin avulla ja havaittiin, että steariinihappo dispergoitui polymeerirakenteeseen tasaisesti. Steariinihapon sekoittuvuus polyvinyylialkoholiin ja polyvinyylidikloridiin todettiin FT-IR spektroskopiolla. Tulosten perusteella materiaalien vuorovaikutus perustuu dipoli-dipoli- ja vetysidoksiin. Taulukoissa 4.12 ja 4.13 on esitetty komposiittien sulamislämpötilat sekä sulamislämmöt.

Taulukko 4.12 Steariinihapon ja PVA:n seosten ominaisuuksia [28]

PVA/steariinihappo (paino-osuus)	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)
0/100	69,8	238,6
80/20	52,6	54,7
70/30	56,9	76,3
60/40	62,3	106,8
50/50	67,4	132,6

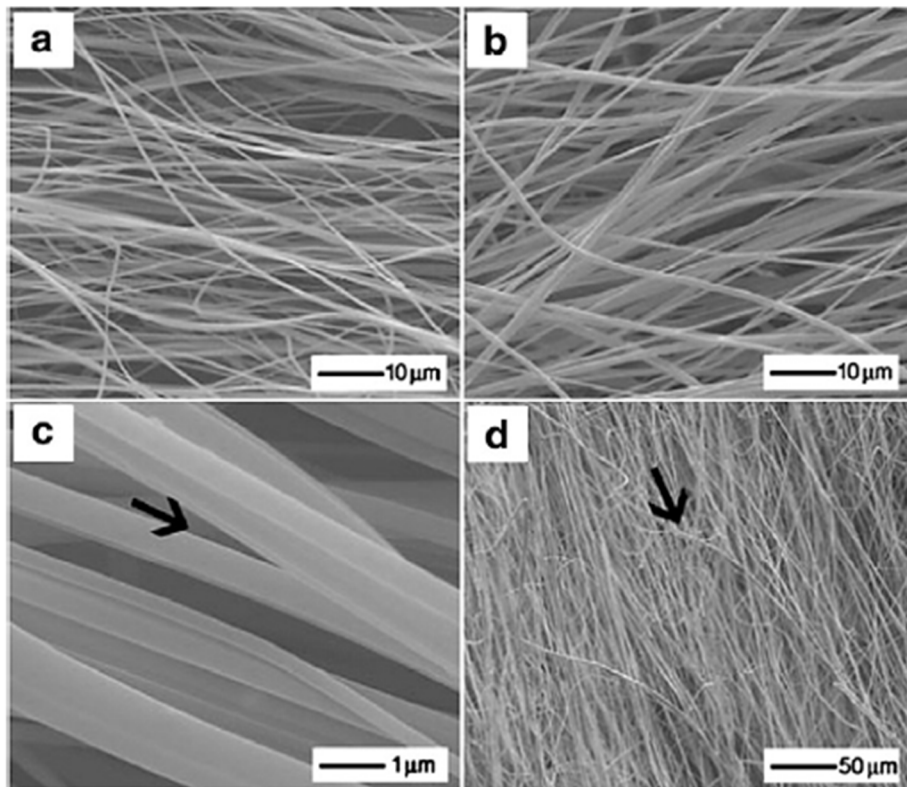
Taulukko 4.13 Steariinihapon ja PVC:n seosten ominaisuuksia [28]

PVC/steariinihappo (paino-osuus)	Sulamislämpötila (°C)	Sulamislämpö (kJ/kg)
80/20	51,4	51,8
70/30	55,2	72,6
60/40	60,8	103,9
50/50	64,7	129,3

DSC-käyristä havaittiin, että komposiitin sulamislämpötila alenee, kun PVA tai PVC pitoisuutta lisätään. Sulamislämmöt ovat taas korkeampia suuremmilla steariinihapon pitoisuuksilla. Artikkelissa todettiin komposiittien olevan riittävän hyvät termisiltä ja mekaanisilta ominaisuuksiltaan, kun steariinihapon pitoisuus on 50 % seoksesta. Tällöin komposiitteja voidaan käyttää energian varastointisovelluksissa ilman erillistä kapselointia.

4.7.6 Lauriinihappo/PET

Chen et al. [29] tutkivat lauriinihaposta ja polyeteenitereftalaatista (PET) sähkökehruumenetelmällä valmistettuja kuituja. Kuitujen tarkoituksena on olla muotopysyvää faasiuutosmateriaalia. PET valittiin matriisimateriaaliksi sen hyvien mekaanisten ominaisuuksien sekä lämmön ja kemiallisen keston takia. Sähkökehruu mahdollistaa erittäin hienojakoisten kuitujen valmistamisen useista eri polymeereistä. Tutkimuksessa valmistettujen näytteiden ominaisuuksia ja morfologiaa tarkasteltiin DSC:n ja kenttäemissiomikroskopian avulla. Myös kuitujen veto-ominaisuuksia tutkittiin. Sähkökehruussa alumiinilevylle saadut kuidut kuivattiin 24 tunnin ajan, jotta siihen jääneet liuottimet saatiin poistettua. PET:n ja LA/PET komposiitin mikroskooppikuvat ovat nähtävissä kuvassa 4.11. Sekä PET että LA/PET komposiitin kuidut ovat lieriömäisiä ja sileitä pinnaltaan. Tästä voidaan päätellä, että lauriinihappo ja PET ovat sekoittuvia ja hyvin yhteensopivia toistensa kanssa komposiitissa. Kuvan c ja d kohdat ovat otettu linjassa olevista kuiduista, joissa nuoli osoittaa kuitujen suuntauksen.

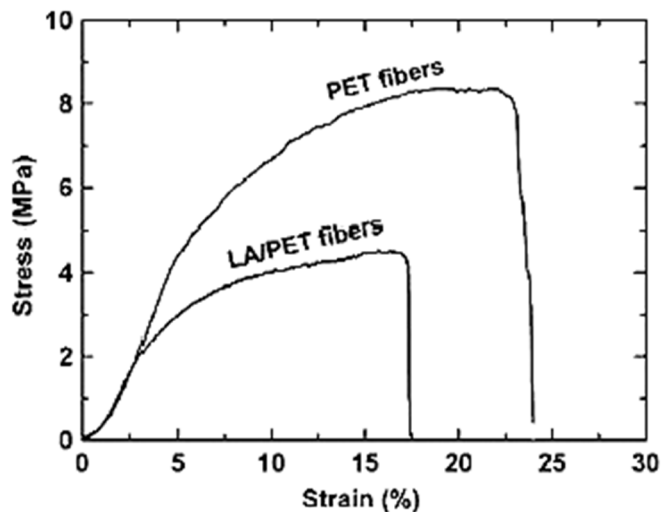


Kuva 4.11 Puhtaan PET:n (a, c) ja LA/PET komposiitin (b, d) kuituja [29]

Kuvan kohtien a ja b perusteella kuitujen koot vaihtelevat muutamasta kymmenestä useampaan sataan nanometriin. Keskimääräiseksi komposiittikuidun halkaisijaksi saatiin noin 710 nm. Tämä on noin kaksinkertainen puhtaisiin PET kuituihin verrattuna. Tämä kuidun paksuuntuminen on havaittu myös vastaavanlaisessa tutkimuksessa, jossa aiheena oli PEG:n ja kapriinihapon komposiitti.

Komposiitin termiset ominaisuudet saatiin mitattua DSC:n avulla. Sulamislämpötila-alueeksi saatiin 30–50 °C. Sulamislämpötila on lähes sama (32–52 °C) myös puhtaalla lauriinihapolla. Tästä voitiin päätellä, että PET:lla ei ole merkittävää vaikutusta lauriinihapon sulamislämpötilaan. Komposiitin sulamispisteeksi saatiin 45,15 °C ja sulamislämmöksi 70,76 kJ/kg. Jähmettymispiste oli noin kuusi celsiusta alempi ja jähmettymislämpö noin 7 kJ/kg alempi. Komposiitille teoreettisesti lasketut entalpian arvot olivat jonkin verran alempia verrattuna saatuihin tuloksiin. Teoreettisesta lasketut sulamislämpötilat olivat taas hyvin lähellä kokeellisia tuloksia.

LA/PET komposiittikuitujen yksi mahdollisista käyttökohteista ovat tekstiilit, jolloin myös mekaaniset ominaisuudet ovat erittäin tärkeitä. Sähkökehrulla valmistetuissa kuiduissa erityisesti kuitujen suuntauksella on suuri vaikutus mekaanisiin ominaisuuksiin. Artikkelissa komposiitin veto-ominaisuuksia testattiin tutkimalla säiettä, joka koostuu sadoista linjatuista kuiduista. Kuvaajassa 4.7 on tyypillinen jännitys-muodonmuutoskäyrä kuiduille.



Kuvaaja 4.7 Jännitys-muodonmuutoskäyrät PET ja LA/PET kuiduille [29]

Komposiitin murtolujuus on arviolta 4,5 MPa ja murtovenymä 17,2 %. Nämä ominaisuudet ovat heikompia verrattuna puhtaaseen PET:iin (8,4 MPa lujuus ja 24,0 % venymä). Tämä vetolujuuden heikentyminen aiheutuu lauriinihaposta, jolla on heikot veto-ominaisuudet.

5 FAASIMUUTOSMATERIAALIN KAPSELOINTI

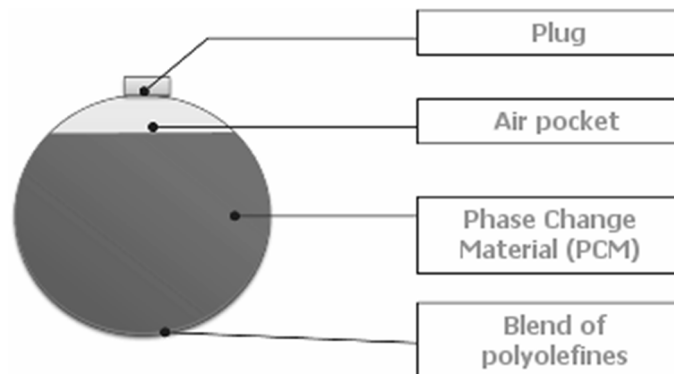
Faasimuutosmateriaalien kapselointi on yksi tärkeimmistä toimenpiteistä, jotta materiaali saadaan toimimaan halutulla tavalla lämpöenergian varastoinnissa. Varsinkin kiinteä-neste faasimuutoksissa sulaa materiaali saattaa valua rakenteesta ulos, jolloin käytettävästä sovelluksesta tulee toimintakyvytön. Yleisin käytetty kapselointimenetelmä on makrokapselointi.

5.1 Makrokapselointi

Makrokapseliksi kutsutaan yleisesti faasimuutosmateriaalin säiliöitä, joiden halkaisija ylittää 1 cm mitan. Tällöin yhdessä yksikössä faasimuutosmateriaalin massa vaihtelee muutamasta grammasta yli kilogrammaan. Sulan faasimuutosmateriaalin sisällä pitämisen lisäksi makrokapseloinnilla on myös muita hyviä ominaisuuksia:

- Parantaa materiaalin yhteensopivuutta ympäristön kanssa (toimii eristävänä kerroksena)
- Parantaa materiaalin käsiteltävyyttä
- Materiaali voidaan pinota tai latoa lämmönsiirron kannalta tehokkaaseen järjestykseen
- Estää laajamittaisen faasien erottumisen
- Poistaa ulkoisen tilavuuden muutoksen

Kuvassa 5.1 on kaaviokuva pallon muotoisesta makrokapselista. Tämän mallinen kapseli on valmistettu tyypillisesti polyolefiinien seoksesta, mutta vastaavia metallisia rakenteita on myös saatavilla. Metallisia kapselieita käytettäessä on oltava varovainen, jotta käytettävä faasimuutosmateriaali (erityisesti suolahydraatit) ei aiheuta siihen korroosiota. Kapselia ei täytetä kokonaan faasimuutosmateriaalilla, jotta kapseli ei vaurioituisi faasimuutosmateriaalin tilavuuden vaihdellessa.

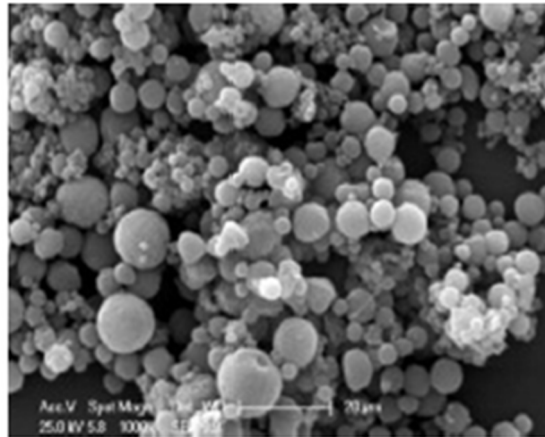


Kuva 5.1 Kaavio makrokapselista [30]

Pallojen lisäksi yleisiä faasimuutosmateriaalien makrokapseleita ovat litteät paneelit ja erilaiset pussit. [31]

5.2 Mikrokselointi

Toinen kapselointivaihtoehto on nimeltään mikrokselointi. Tällöin kapseleiden halkaisijan koko on alle 1 mm. Yleensä mikrokselien koko on kuitenkin mikrometri luokassa. Kuvassa 5.2 on SEM-kuva mikrokseloidusta RT27 faasimuutosmateriaalista. Kuvan kapselointi on toteutettu sumukuivatuksella. Mikrokselien rakennetta voidaan kuvata ydin-kuori nimityksellä. Faasimuutosmateriaali muodostaa rakenteen ytimen, jonka ympärillä on suojaava kuorikerros. Mikrokselien kuorimateriaalina voidaan käyttää monia vaihtoehtoja, joita ovat esimerkiksi luonnolliset ja synteettiset polymeerit.



Kuva 5.2 SEM-kuva mikrokseloidusta [19]

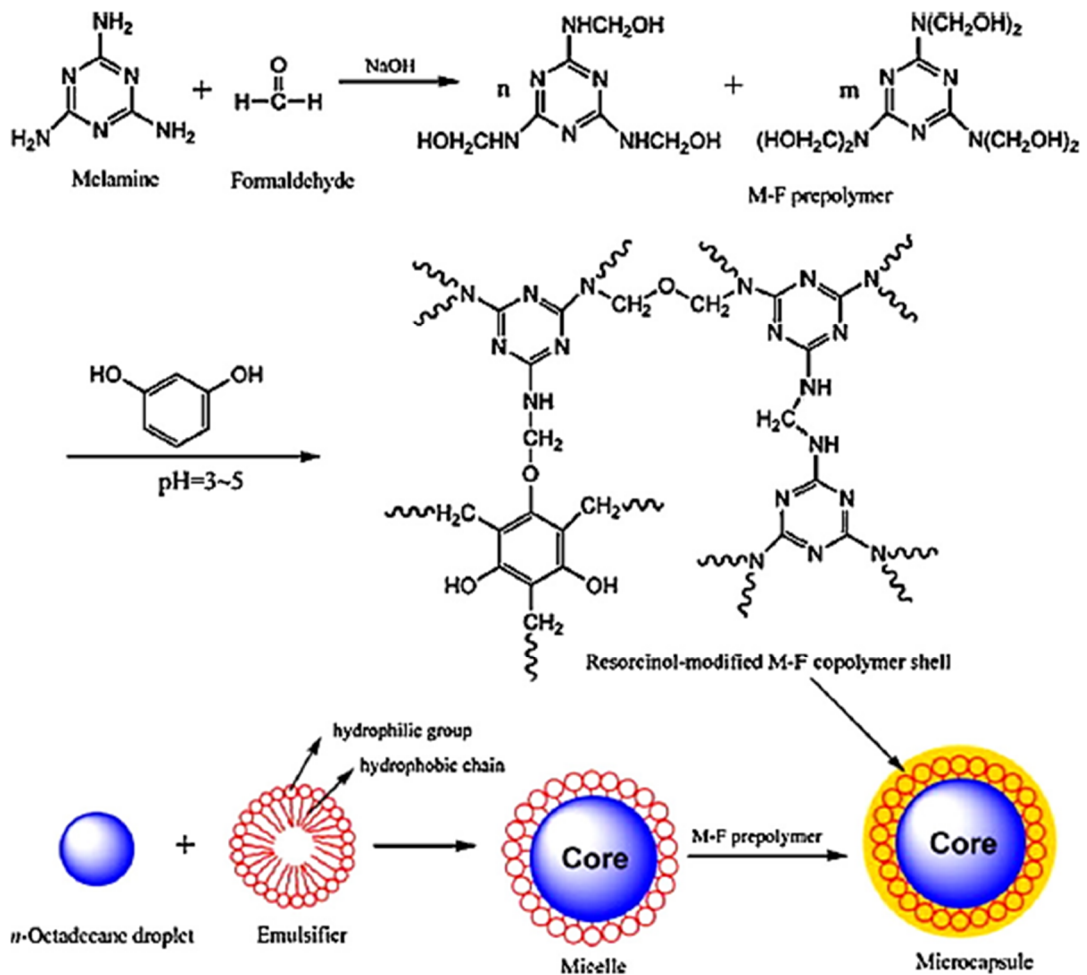
Mikrokselien morfologia riippuu pitkälti ydinmateriaalista sekä kuorimateriaalin saostusprosessista. Mikrokselien muodot voidaan jaotella seuraaviin luokkiin: yksiytiminen, moniytiminen ja matriisityyppinen. Yksiytimisessä kapselissa kuorimateriaali pitää sisällään yhden ytimen, kun taas moniytimisessä kuorimateriaalin sisällä on useampia ytimiä. Matriisityyppisissä kapselissa ydinmateriaali on jakautunut tasaisesti kuorimateriaaliin. Näiden kolmen perusmorfologian lisäksi mikrokselit voivat olla yksiytimisiä useammalla kuorella tai sitten ne voivat muodostaa useamman mikrokselin ryhmittymiä. Alla on lueteltu erilaisia mikrokseloinnin etuja:

- Epävakaisten tai herkkien materiaalin suojaaminen ympäristöltä ennen käyttöä
- Kuori ja ydinmateriaalien edistyneen liukoisuuden ja dispergoivuuden aiheuttama prosessoitavuuden parantuminen
- Usean ydinmateriaalin käyttö
- Ydinmateriaalin turvallinen ja helppo käyttö
- Suuren pinta-alan aiheuttama lämmönsiirron tehostuminen

Mikrokseloinnin edut vastaavat paljolti makrokkseloinnin etuja. Näiden lisäksi se parantaa syklistä stabiiliteettia, koska faasien erottuminen rajoittuu mikroskooppisille

etäisyyksille. Kapseleiden mikrokooppinen koko mahdollistaa myös erittäin hyvän mekaanisen kestävyuden, jolloin materiaali voidaan suoraan integroida esimerkiksi betonirakenteeseen. Mikrokapselien hyvät ominaisuudet voidaan määrittellä seuraavilla muuttujilla: partikkelien koko, kapseliseinien paksuus ja läpäisevyys, kapselien mekaaninen kestävyys, kapseliseinämien lämpötilan, kosteuden ja liuottimien kesto, suurten syklimäärien kesto, hyvä lämmönjohtavuus ja alhainen hinta.

Mikrokapselien muodostamisen tekniikat voidaan jakaa kolmeen ryhmään. Nämä ovat fysikaaliset ja mekaaniset menetelmät, kemialliset menetelmät sekä fysikaaliskemialliset menetelmät. Fysikaaliset ja mekaaniset menetelmät pitävät sisällään sumukuivatuksen, fluidikromatografian ja keskipakoisekstruusion. Mikrokapselointiin soveltuvat kemialliset menetelmät ovat in-situ polymerointi ja rajapintapolymerointi. Soveltuvat fysikaaliskemialliset menetelmät ovat yksinkertainen ja kompleksinen koarservaatio. Joidenkin tekniikoiden käyttöä rajoittaa korkea hinta sekä vaarallisten orgaanisten liuottimien käyttö. [19; 31]



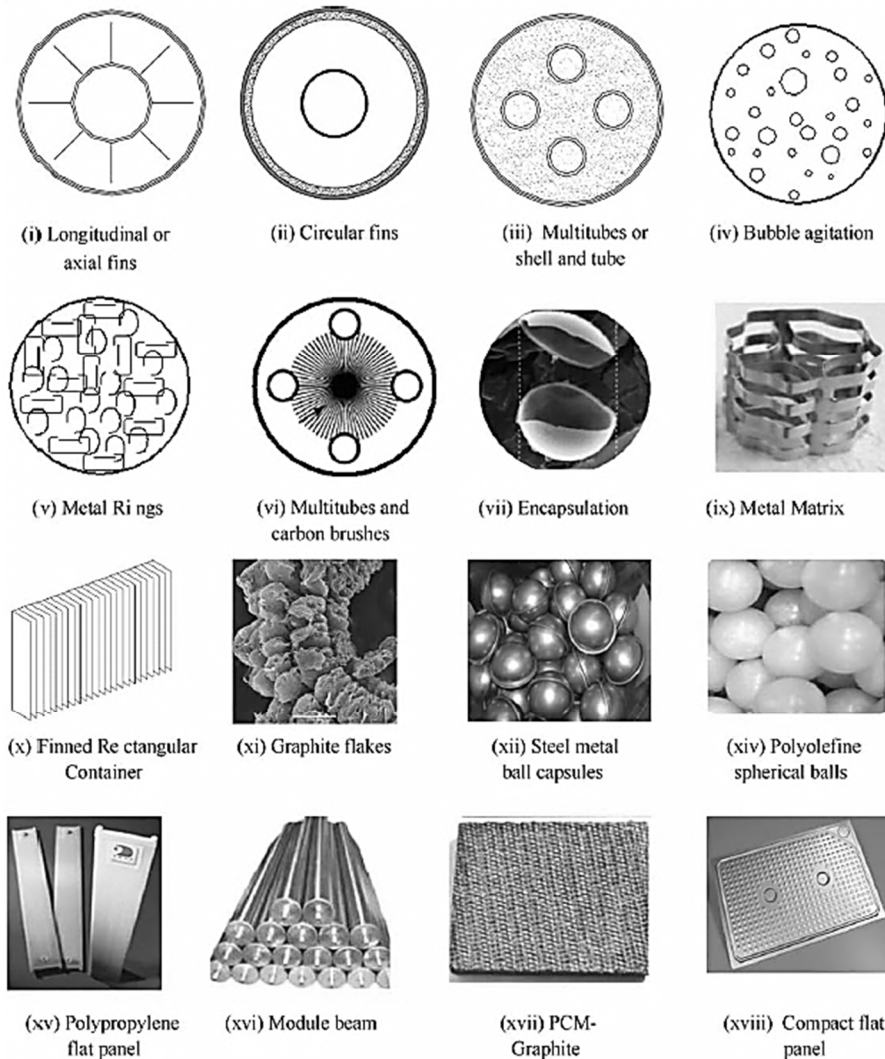
Kuva 5.3 Mikrokapselin muodostaminen ydinmateriaalin pinnalle in-situ polymeroinnilla [19]

Kuvassa 5.3 on esitetty kaavio mikrokapselin muodostumisesta polymeroinnilla. Zhang ja Wang [32] käyttivät tätä menetelmää muodostaessaan mikrokapseleita. Käytetty ydinmateriaali oli n -oktadekaani ja kuorimateriaalina oli poly(melamiini-formaldehydi).

Käytetyssä prosessissa hyödynnettiin anionista emulgaattoria. Styreenimaleiininhydriidin natriumsuola koettiin erittäin sopivaksi tähän tehtävään. Syntyneet mikrokapselit pitivät sisällään 70 massaprosenttia ydinmateriaalia ja 30 massaprosenttia kuorimateriaalia. Keskiarvoltaan kapseleiden koko oli alle 20 μm ja DSC-analyysissä kapseleiden energianvarauskyvyksi saatiin 135,2 kJ/kg, kun sulamislämpötila oli 27 °C.

6 LÄMMÖNSIIRTO FAASIMUUTOSMATERIAALEISSA

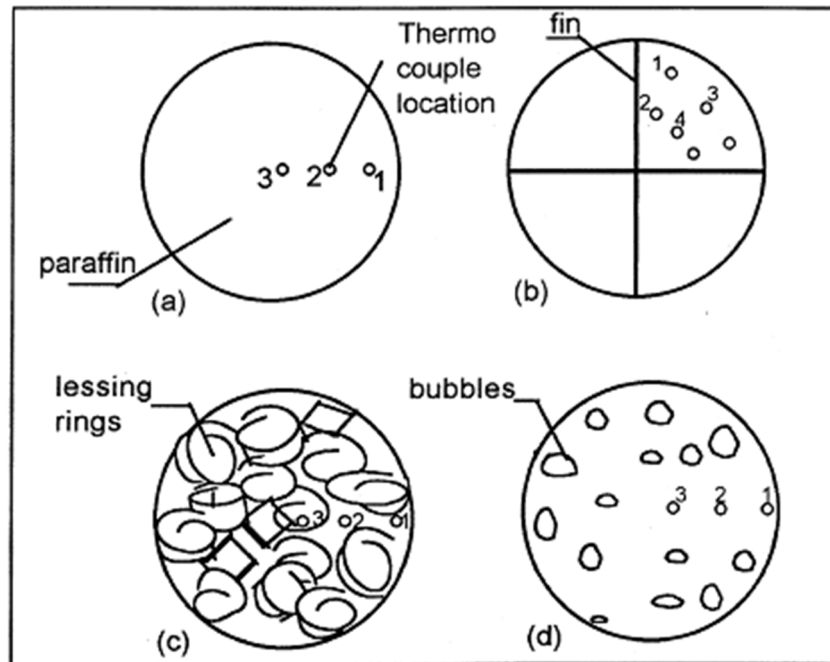
Suurimmalla osaa faasimuutosmateriaaleista on riittämätön lämmönjohtavuus, joka aiheuttaa hitaan lämpöenergian varaamisen ja purkamisen. Tämän takia erilaiset lämmönsiirtoa tehostavat tekniikat ovat tarpeellisia lämpöenergian varastointisovelluksissa. Aiheesta on tehty useita tutkimuksia ja tekniikoita ovat muun muassa: rivalliset lämmönsiirtoputket, metallimatriisin lisäys, materiaaliin dispergoidut suuren johtavuuden partikkelit, mikrokapselointi sekä säilöntä esimerkiksi pitkittäissuuntaisiin putkiin. Kuvassa 6.1 on esitetty paljon tutkittuja keinoja tehostaa lämmönsiirtoa.



Kuva 6.1 Yleisiä keinoja tehostaa lämmönsiirtoa faasimuutosmateriaaleissa [33]

Suurin osa lämmönsiirtoa parantavista tekniikoista perustuu faasimuutosmateriaalia sisältävän säiliön rivoitukseen. Tämä johtuu tekniikan yksinkertaisuudesta, valmistuksen helppoudesta sekä alhaisesta hinnasta. Seuraavaksi yleisin keino on lisätä faasimuutosmateriaaliin korkean lämmönjohtavuuden partikkeleita.

Velraj et al. [34] vertailivat erilaisia lämmönjohtavuutta lisääviä menetelmiä. Tutkimus keskittyi sovelluksiin, jotka olivat veden ja huoneilman lämmittäminen aurinkoenergialla. Erityisesti faasimuutosmateriaalin jähmettymistä pyrittiin parantamaan. Käytetyssä lämpövarastoyksikössä faasimuutosmateriaalin ja lämmönsiirtonesteen välillä ei ollut suoraa kosketusta. Vertailussa oli mukana kolme erilaista lämmönjohtavuutta lisäävää menetelmää, jotka ovat nähtävissä kuvassa 6.2.

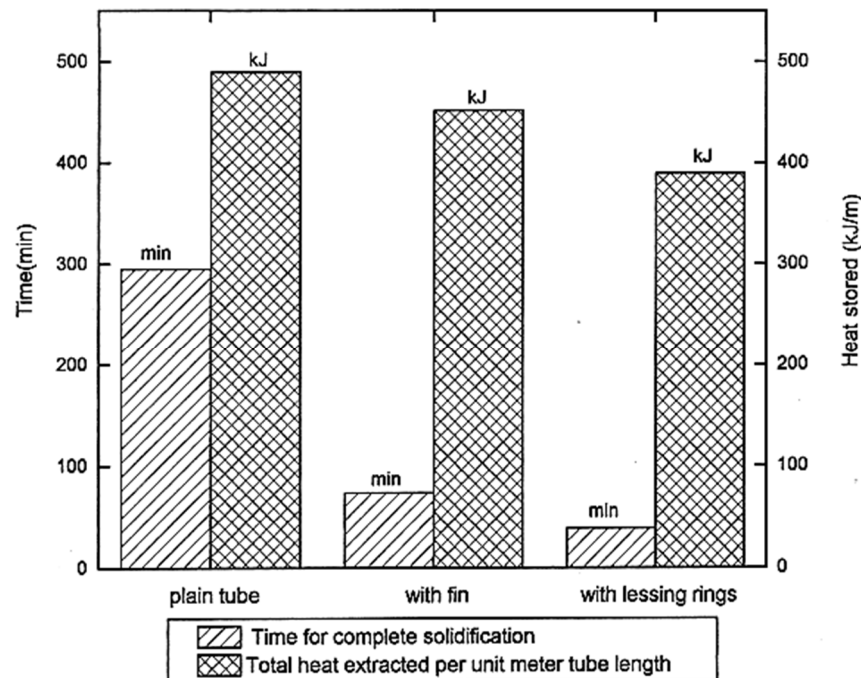


Kuva 6.2 Velraj et al. tutkimuksessa vertailtuja lämmönjohtavuutta lisääviä menetelmiä [34]

Kuvassa 6.2 on esitelty neljä erilaista putken poikkileikkausta. Putken sisältämä faasimuutosmateriaali on parafiinipohjainen RT 58 (ilman parannusmenetelmiä) ja RT 60 (parannusmenetelmien kanssa). Tämän lisäksi putken sisällä on lämpöpareja, joilla voidaan tarkkailla lämpötilaa putken eri osissa. Kohdassa a on tavallinen putki ilman lämmönjohtavuutta lisäävää vaikuttajaa. Kohdassa b putki on rivoitettu pitkittäissuuntaisesti. Kohdassa c faasimuutosmateriaalin joukossa on lämmönjohtavuutta lisääviä teräsrenkaita (lessing rings), jotka ovat halkaisijaltaan noin 1 cm. Tällaisia renkaita käytetään tavallisesti kemikaalireaktoreissa kasvattamaan kontaktipinta-alaa. Parafiinille jää renkaiden lisäämisen jälkeen noin 80 % tilavuudesta. Kohdassa d on käytetty kuplaturbulenssia. Tämä saadaan aikaan kaatamalla pieni määrä vettä putkeen ja sen jälkeen loppu täytetään sulalla parafiinilla. Tämän jälkeen putkesta poistetaan ilma tyhjiöpumpun avulla ja tyhjiö pyritään pitämään tilassa, jossa veden kyllästymislämpötila on sama faasimuutosmateriaalin faasimuutoslämpötilan kanssa. Tämän tarkoituksena on luoda

faasimuutoksen aikana höyrykuplia faasimuutosmateriaalin sisälle. Nämä syntyvät höyrykuplat lisäävät tällöin lämmönjohtavuutta.

Kokeissa saadut tulokset osoittivat, että käytettäessä rivoitettua putkea faasimuutosmateriaalin kiinteytymiseen meni aikaa neljäsosa tavalliseen putkeen verrattuna. Rivat vievät putken tilavuudesta noin 7 %, jolloin saatavan lämpöenergian määrä jää saman verran pienemmäksi. Kun putki oli täytetty teräsrenkailla, saatiin kiinteytymisaikaa edelleen pienennettyä. Tällöin aika oli enää yhdeksäsosa tavalliseen putkeen verrattuna. Vaikka kiinteytymisaika paraneekin, on myös teräsrenkaiden vaatima tilavuus isompi. Renkaat vievät noin 20 % putken sisätilavuudesta, joka laskee saatavan lämpöenergian määrää myös saman määrän. Kuvassa 6.3 on esitetty näiden kahden menetelmän kiinteytymisajat ja saatavan lämpöenergian määrä verrattuna tavalliseen putkeen. Ajat ovat ilmaistu minuutteina ja energia on kilojoulea yhtä putken metriä kohti (putken sisähalkaisija 5,4 cm).



Kuva 6.3 Kiinteytymisajat sekä saatavan lämpöenergian määrä kahdella eri lämmönsiirtoa tehostavalla menetelmällä [34]

Kuplaturbulenssin tai kupla-agitaation tapauksessa lämmönsiirron ei havaittu parantuvan merkittävästi kiinteytymisen aikana. Vaikka kuplien liike sulamisen aikana lisääkin konvektiota, kiinteän parafiinin sisällä oleva kaasutasku heikentää johtumalla tapahtuvaa lämmönsiirtoa. Tästä huolimatta sulamisen aikana tapahtuva lämmönsiirto lisääntyy jonkin verran. Kuplaturbulenssin ei katsottu olevan hyvä keino lisätä lämmönsiirron tehokkuutta aurinkopohjaisissa sovelluksissa, koska lämmönsiirto kiinteytymisen aikana on erittäin tärkeää. Kuitenkin tätä menetelmällä saattaa olla käyttöä sovelluksissa, jotka eivät ole jatkuvatoimisia, ja joissa suuri määrä energiaa täytyy saada talteen lyhyessä ajassa. Rivoitettujen varastoputkien ja korkean lämmönjohtavuuden renkaiden tuoma lämmönsiirron parannus on huomattava ja niiden käyttö on erittäin suositeltavaa. [34]

Mettawee ja Assassa [35] yrittivät parantaa parafiinipohjaisen faasimuutosmateriaalin lämmönsiirtoa lisäämällä sen joukkoon alumiinijauhetta. Tutkimuksessa vertailtiin puhdasta parafiinivahaa ja seosta, jossa oli parafiinivahan lisäksi alumiinijauhetta (partikkelien koko oli 80 μm). Aluksi tutkimuksessa vertailtiin erilaisia alumiinijauheen massaosuuksia ja pitoisuudet seoksesta olivat 0,1 %, 0,3 %, 0,4 % ja 0,5 %. Seoksen lämmönjohtavuus kasvoi alumiinijauheen massaosuuden kasvaessa, mutta muutos 0,3 %, 0,4 % ja 0,5 % osuuksien välillä ei ollut suuri. Kokeessa päädyttiin käyttämään komposiittia, jonka alumiinipitoisuus oli 0,5 massaprosenttia. Puhtaan parafiinivahan, komposiitin sekä alumiinin fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 6.1.

Taulukko 6.1 Parafiinivahan, komposiitin ja alumiinin ominaisuuksia [35]

Materiaali	Parafiinivaha	Komposiitti (0,5 % alumiinia)	Alumiini
Sulamislämpö (kJ/kg)	266	266	-
Sulamislämpötila ($^{\circ}\text{C}$)	53,5	53,5	-
Tiheys kiinteänä (kg/m ³)	810	844	2700
Tiheys sulana	780	814	-
Lämmönjohtavuus (W/m·K)	0,21	4,09	207
Ominaislämpö (kJ/kg·K)	2,5	2,476	0,896

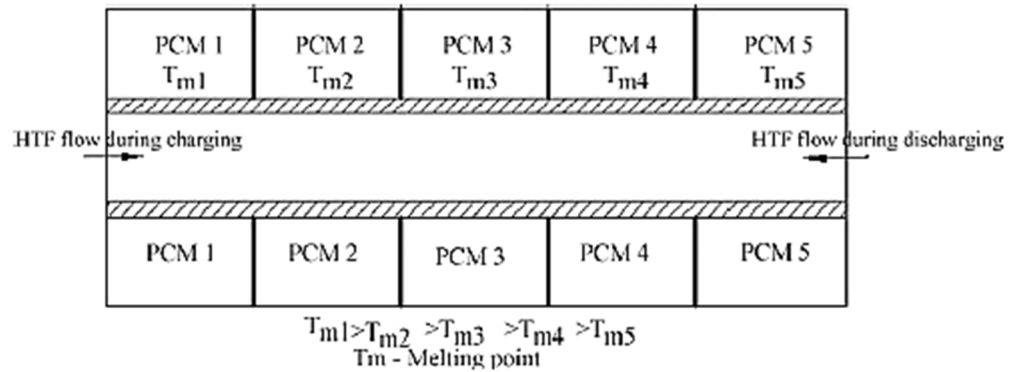
Faasimuutosmateriaalin lämmitys toteutettiin aurinkopaneelin avulla. Vertailtaessa puhtaan parafiinivahan ja alumiinia sisältävän komposiitin kokonaissulamisaikaa, saadaan puhtaalle parafiinivahalle tulokseksi 7 tuntia ja komposiitille 5 tuntia. Kokeen aikana auringosta saatava lämpö oli keskiarvoltaan noin 750 W/m². Lämpö siirrettiin faasimuutosmateriaalista vesiputken avulla, jossa veden virtausnopeus oli noin 15 kg/h. Faasimuutosmateriaalin kiinteytyminen tapahtui nopeammin komposiitilla nousseen lämmönjohtavuuden ansiosta. Kiinteytyminen oli myös homogeenisempää komposiitilla kuin puhtaalla parafiinivahalla. Lopuksi tutkimuksessa laskettiin sekä puhtaalle parafiinivahalle että komposiitille keskiarvo päivittäiselle hyötysuhteelle. Puhtaalla parafiinivahalla hyötysuhde vaihteli välillä 32 – 54,8 %. Vastaava väli komposiitilla oli 82 – 94 %. [34]

Jegadheeswaran ja Pohekar [36] ovat myös selvittäneet erilaisia keinoja lämmönsiirron tehostamiseen faasimuutosmateriaaleissa ja niitä hyödyntävissä varastoissa. He luokittelivat menetelmät neljään eri ryhmään, jotka ovat laajennettujen pintojen hyödyntäminen (esimerkiksi rivat), useiden faasimuutosmateriaalien yhtäaikainen käyttö, lämmönjohtavuuden lisääminen sekä faasimuutosmateriaalien mikrokapselointi.

Rivoilla pyritään lisäämään järjestelmän lämmönsiirtopinta-alaa. Järjestelmissä, joissa ei käytetä lämmönsiirtonestettä, sijoitetaan rivat faasimuutosmateriaalin puolelle.

Jos käytössä on lämmönsiirtoneste, silloin rivat sijoitetaan yleensä lämmönsiirtokertoimen perusteella. Useimmissa järjestelmissä lämmönsiirtokerroin on faasimuutosmateriaalin puolella pienempi kuin lämmönsiirtonesteen puolella, jolloin myös rivat asennetaan silloin faasimuutosmateriaalin puolelle. Ripojen olemassaolo ei silti suoraan takaa lämmönsiirron parantumista sillä lämmönsiirron mekanismi riippuu myös siitä onko kyseessä sulaminen vai jähmettyminen. Lisäksi lämmönsiirto riippuu suuresti käytettävän järjestelmän ja ripojen kokoonpanosta sekä suuntautuneisuudesta. Sulamisen aikana lämmönsiirtyminen faasimuutosmateriaaliin alkaa johtumisella ja sen jälkeen vapaalla konvektiolla. Tämä johtuu siitä, että kiinteät alueet siirtyvät pois lämmönsiirtopinnalta ja sulan aineksen alue tiivistyy lähelle lämmönsiirtopintaa. Koska sulan aineksen lämmönjohtavuus on kiinteää ainetta pienempi, vähenee johtumalla tapahtuva lämmön siirtyminen huomattavasti prosessin jatkuessa. Monet aiheesta tehdyt tutkimukset tukevat myös tätä seikkaa, että sulamisprosessin lämmönsiirto tapahtuu pääosin vapaalla konvektiolla. Tämän takia, jos järjestelmän rivat tulevat faasimuutosmateriaalin puolelle, tulee ne suunnitella parantamaan vapaata konvektiota sen sijaan, että ne suunniteltaisiin parantamaan lämmönjohtumista. On silti mahdollista, että faasimuutosmateriaalin säiliön muodon takia lämmönsiirto tapahtuu sulamisprosessin aikana suuremmaksi osin johtumalla. Ripojen määrällä ja niiden mittasuhteilla on myös suuri vaikutus lämmönsiirtoon sulamisprosessissa. Toisin kuin sulamisessa, faasimuutosmateriaalien jähmettyminen tapahtuu yleensä pääosin johtumalla. Jähmettyamisen aikana vapaata konvektiota ilmenee vain prosessin alussa ja ajan kuluessa vapaan konvektion vaikutus häviää lähes täysin verrattuna johtumiseen. Jos jähmettymisprosessia halutaan tehostaa, tällöin rivat tulee suunnitella parantamaan lämmönjohtavuutta. Ripojen määrä ja koko eivät vaikuta jähmettymisprosessiin niin paljon kuin sulamisprosessiin, mutta ne on silti hyvä ottaa huomioon optimoimassa jähmettymisprosessia käytettävän tilan takia.

Useiden faasimuutosmateriaalityyppien yhtäaikainen käyttö on myös yksi tapa parantaa lämmönsiirtoa. Tämä tarkoittaa sitä, että lämpövarastoyksikköön sijoitettu eri sulamislämpötilan faasimuutosmateriaaleja. Lämmönsiirtymisen nopeus ja järjestelmän tehokkuus lämmön varaamisessa ja luovuttamisessa riippuu hyvin paljon lämmönsiirtofluidin lämpötilan ja faasimuutosmateriaalin sulamislämpötilan erosta. Jos yksikössä käytetään ainoastaan yhtä faasimuutosmateriaalia, tällöin tämä lämpötilaero vähenee lämmönsiirtofluidin virtauksen suuntaisesti. Tämä johtaa lämmönsiirron tehokkuuden heikkenemiseen. Jos useita faasimuutosmateriaaleja laitetaan yksikköön pienenevän sulamislämpötilan mukaisessa järjestyksessä, voidaan lämpötilaero säilyttää lähes vakiona sulamisprosessin ajan. Tämä johtaa lähes pysyvään lämpövuohon faasimuutosmateriaaliin. Jos lämmönsiirtofluidin suunta käännettään jähmettymisprosessin ajaksi, saavutetaan tämä sama vaikutus faasimuutosmateriaalista lämmönsiirtofluidiin. Tämän järjestelyn kaavio on esitetty kuvassa 6.4.



Kuva 6.4 Usean faasimuutosmateriaalin käyttö lämmönvarausyksikössä [36]

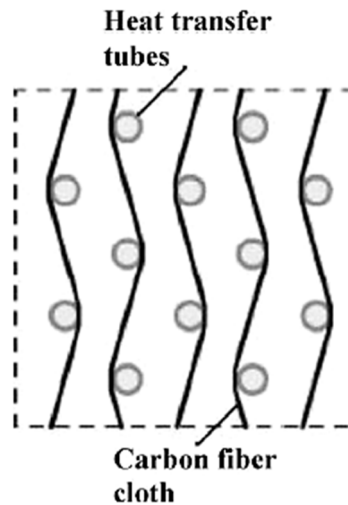
Cui et al. [37] vertailivat yhden ja kolmen faasimuutosmateriaalin järjestelmää. Vertailussa havaittiin, että varausprosessin lopussa nestemäisen faasin osuus yhden materiaalin järjestelmällä oli 0,68 ja kolmen materiaalin järjestelmällä 0,74. Myös jähmettymisprosessi havaittiin toimivan paremmin kolmen materiaalin järjestelmällä. Vaikka useiden faasimuutosmateriaalien käyttö vaikuttaakin tehokkaalta keinolta lisätä lämmönsiirron tehokkuutta, on järkevämpää käyttää tätä keinoa yhdessä rivoituksen kanssa. Tällöin ripoja voidaan samalla hyödyntää faasimuutosmateriaalien erotteluun toisistaan. [36]

Faasimuutosmateriaalien lämmönjohtavuuden lisääminen on ilmeinen tapa tehostaa lämmönsiirtoa. Lämmönjohtavuutta lisäävät tavat voidaan jakaa ryhmiin jotka ovat:

- Faasimuutosmateriaalin impregnoiminen huokoiseen korkean johtavuuden materiaaliin (esimerkiksi paisutettu grafiitti tai alumiini).
- Korkean johtavuuden partikkelien dispergointi faasimuutosmateriaaliin.
- Metallirakenteiden asettaminen faasimuutosmateriaaliin.
- Korkean johtavuuden ja alhaisen tiheyden materiaalien käyttö (esimerkiksi hiilikuidut)

Nämä menetelmät lisäävät hyvin faasimuutosnopeutta, mutta saattavat johtaa puhtaan faasimuutosmateriaalin varastokapasiteetin vähenemiseen. Tämän takia on erittäin tärkeää määrittää lisättävien materiaalien optimaalinen massa- tai tilavuusosuus. Hiilikuidut ovat hyviä materiaaleja niiden hyvän yhteensopivuuden takia. Esimerkiksi alumiinia tai kuparia ei voi käyttää suolahydraattien kanssa. Myöskään kuparia tai nikkeliä ei voida käyttää parafiinien kanssa. Hiilikuiduilla on hyvän lämmönjohtavuuden ja alhaisen tiheyden lisäksi erinomainen korroosionkestävyys. Tutkimusten mukaan jopa yhden massaprosentin osuuksilla voidaan saavuttaa 23 %:n vähennys jähmettymisajassa. Lisäksi varastokapasiteetissa ei havaita vähentymistä. Hiilikuitujen käytössä erittäin tärkeäksi seikaksi muodostuu tasaisen jakauman aikaansaaminen. Lämmönjohtavuus saattaa kasvaa jopa kolminkertaiseksi, jos hiilikuidut saadaan aseteltua optimaalisesti faasimuutosmateriaaliin. Vaikka hiilikuidut ovatkin kalliita, on säästöjä mahdollista saavuttaa järjestelmän pienemmän koon ansiosta. Saman lämpötehon tuottava perinteinen järjestelmä, jossa ei ole käytetty lämmönsiirtoa tehostavia menetelmiä on huomattavasti suurikokoisempi kuin hiilikuituja hyväksikäyttävä järjestelmä. Nakaso et al.[38]

kokeilivat uutta tapaa hyödyntää hiilikuituja. Tekniikassa käytettiin hiilikuiduista valmistettuja kankaita, jotka venytettiin lämmönsiirtopintojen päälle. Kuvassa 6.5 on esitetty kaavio tästä.



Kuva 6.5 Hiilikuitukankaat kiinnitettyinä lämmönsiirtoputkien päälle [36]

Hiilikuitukankaat, joilla on korkea neliömassa voivat toimia myös samalla ripoina. Tulosten perusteella käytettäessä kuitukankaita, joiden tilavuusosuus on 0,42 %, saavutetaan sama lämpöteho kuin käytettäessä hiilikuitukimppuja, joiden tilavuusosuus on 0,75 %.

Neljäs vaihtoehto lämmönsiirron tehostamiselle oli faasimuutosmateriaalin mikrokapselointi. Kappaleessa 5 on kerrottu enemmän mikrokapseloinnista ja tässä kohtaa on selvitetty lähinnä sen vaikutusta lämmönsiirtoon. Mikrokapseloidusta faasimuutosmateriaalilta voidaan odottaa parempaa suorituskykyä lämmönsiirron suhteen, koska pienet faasimuutosmateriaalihiukkaset tarjoavat suuremman lämmönsiirtopinta-alan tilavuusyksikköä kohden ja sitä kautta suuremman lämmönsiirtonopeuden. Mikrokapselointia käsittelevissä tutkimuksissa ei ole kuitenkaan usein vertailtu mikrokapseloidun faasimuutosmateriaalin ja puhtaan faasimuutosmateriaalin lämmönsiirron tehokkuutta. Hawlader et al. [39] suosittelivat mikrokapseloidun parafiinivahan käyttöä puhtaan parafiinivahan sijasta suuremman lämmönsiirtopinta-alan perusteella. Özonur et al. [40] vertailivat mikrokapseloidun rasvahapposeoksen ja puhtaan rasvahapposeoksen lämmönsiirtoa. Tulosten perusteella lämmönsiirto tehostui mikrokapseloidulla materiaalilla ainoastaan lämmön varaamisen aikana. Puhtaalla rasvahapolla lämpö siirtyi taas jähmetymisen aikana mikrokapseloitua rasvahappoa nopeammin. Tutkimuksessa käytettiin molemmille materiaaleille samaa lämpötila-aluetta. Puhtaalla rasvahapposeoksella sulaminen oli tapahtunut jo huoneenlämpötilassa ja mikrokapseloidulla materiaalilla sulaminen tapahtui vasta lämmittämisen aikana. Tällöin suoraa arvioita mikrokapseloinnin vaikutuksesta lämmönsiirtoon faasimuutoksen aikana ei tutkimuksesta saada. On myös ehdotettu, että mikrokapselointi saattaa heikentää luonnollisen konvektion vaikutusta. Tätä perustellaan mikrokapselien jäykkyydellä. Jos tavalliset halvat faasimuutosmateriaalivaihtoehdot halutaan korvata kalliimmilla mikrokapseloiduilla materiaaleilla, on

niiden lämmönsiirrosta saatava parempaa tietoa. Tutkimuksissa tulisi vertailla erityisesti puhtaan ja mikrokapseloidun materiaalin lämmönsiirtoa faasimuutoksen aikana. [36]

7 NYKYINEN TILA JA TEOLLISUUS

Faasimuutosmateriaalien tutkimus on lisääntynyt hyvin paljon viime vuosina, koska energiatehokkuus on nykypäivänä erittäin tärkeää. Lisäksi kallistuva sähkön hinta ja ympäristökysymykset ovat vaikuttaneet halukkuuteen löytää toimivia ratkaisuja muun muassa aurinkoenergian varastointiin. Tutkimusta tarvitaan edelleen ja olisikin tärkeää saada kansainvälinen standardi faasimuutosmateriaalien ominaisuuksien määrittämiseen. Monista materiaalivaihtoehdoista ja kaupallisista tuotteista on vaikeaa saada tarkkoja termofysikaalisia ominaisuuksia tällä hetkellä.

Faasimuutosmateriaalien markkinat olivat vuonna 2009 noin 300 miljoonaa dollaria ja niiden odotetaan kasvavan vuoteen 2015 mennessä noin 1,5 miljardiin dollariin. Maailmanlaajuisesti markkinat ovat keskittyneet Eurooppaan, jonka osuus kokonaismarkkinoilla on 42,2 %. Tällä hetkellä faasimuutosmateriaalien markkinoilla arvoltaan suurin osuus on parafiinipohjaisilla materiaaleilla, mutta suolahydraattipohjaiset materiaalit johtavat markkinoita volyymien perusteella. Rakennukset ja rakentaminen muodostavat tällä hetkellä suurimman osuuden faasimuutosmateriaalien sovelluksista, joka aiheutuu kevytrakenteisen arkkitehtuurin jäädytystarpeesta. Vaikka rakennusteollisuudella onkin nyt suurin osuus sovelluksista, odotetaan tekstiileiltä suurinta kasvua vuoteen 2015 mennessä. Tässä luvussa on tarkasteltu tutkimuksen kehittymistä viime vuosina sekä esitelty merkittävimmät yritykset alalla. [41]

7.1 Tutkimus

Faasimuutosmateriaalien tärkeimmät vaihtoehdot ovat tällä hetkellä suurimmaksi osin selvillä ja materiaaleista on suhteellisen helppo selvittää suuntaa antavasti niiden lämmön varastointikyky sekä muut oleelliset termofysikaaliset ominaisuudet. Silti näissäkin tiedoissa on useiden materiaalien kohdalla puutteita ja esimerkiksi lämpökonduktanssin arvot eri lämpötiloilla olisi hyvä tietää. Uuden tyyppiset materiaalit, joita on kehitetty, ovat lähinnä yhdistelmämaterialleja, joista haetaan parempaa materiaalin faasimuutoskäyttäytymistä. Tällaisia ovat esimerkiksi erilaiset muotopysyvät materiaalit. Vaikka näiden uusien materiaalien ominaisuudet olisivatkin paremmat käytössä, muodostuu hinta usein niiden käytön esteeksi. Lisäksi näitä uusia materiaaleja ei valmisteta tällä hetkellä teollisessa mittakaavassa ja tulokset on saatu ainoastaan laboratoriotason tutkimuksissa. Suurin osa nykyisestä tutkimuksesta keskittyy olemassa olevien materiaalien ongelmakohtien ratkaisuun ja ominaisuuksien parantamiseen. Suurin näistä on lämmönsiirron tehokkuus. Faasimuutoksesta johtuviin ongelmiin on taas haettu ratkaisua erilaisista kapselointimenetelmistä. Myös erilaisia sovelluskohteita on tutkittu ja faasimuu-

tosmateriaalien käytön parantamista niissä. Näihin sisältyvät erilaisten rakenteellisten ratkaisujen kehittäminen.

7.2 Yritykset

USA:ssa vuoteen 1990 mennessä ainoastaan 12 yritystä valmisti lämmön varastointituotteita. Useimmat näiden yritysten tuotteista oli tarkoitettu vain lyhyt aikaiseen käyttöön ja niille luvattiin käyttöä noin 1-2 vuotta. Nykyisin faasimuutosmateriaalien ympärillä toimivien yritysten määrä ei ole lisääntynyt merkittävästi, mutta niiden tuotetarjonta on monipuolisempaa ja tuotteet ovat pitkäkestoisempia [11]. Yritysten tarjontaan kuuluu itse materiaalien lisäksi muun muassa erilaiset kapselit, varastosäiliöt, lämmönsiirtoa edistävät ratkaisut ja suunnittelupalvelut. Alalla on yritysten joukossa tapahtunut myös jonkin verran liiketoiminnan lopettamista. Osa yrityksistä, joita on aiemmissa tutkimuksissa esitelty, ei enää tämän selvityksen tekohetkellä ollut olemassa.

Parafiineihin keskittyneistä yrityksistä suurin on saksalainen Rubitherm. Sen pääasiallisia tuotteita ovat faasimuutosmateriaalien valmistus ja niiden muokkaaminen. Näiden lisäksi se tarjoaa valmiiksi integroituja moduuleita ja työskentelee mukana eri faasimuutosmateriaaleihin liittyvissä projekteissa. Yritys on jakanut materiaalinsa kahteen osastoon. Nämä ovat raat faasimuutosmateriaalit sekä kantaja-aineeseen sidotut materiaalit. Raakamateriaalien puolella Rubitherm tarjoaa kahta materiaalityyppiä, jotka ovat nimetty RT:ksi ja SP:ksi. RT faasimuutosmateriaalit ovat parafiiniseoksia ja niiden toimintalämpötila voidaan valita väliltä -10 – 100 °C. SP materiaalit ovat seos suolahydraatteja ja orgaanisia yhdisteitä. Nämä seokset ovat todettu kestäviksi syklisessä rasituksessa eikä niiden ominaisuuksissa tapahdu heikentymistä ajan kuluessa. Taulukossa 4.2 on eritelty kaupallisten parafiineihin pohjautuvien faasimuutosmateriaalien ominaisuuksia ja siitä on löydettävissä monta RT-sarjan materiaalia. Rubithermin SP-materiaalivalikoima ei ole aivan yhtä hyvä kuin RT:n puolella ja toimintalämpötila voidaan valita vain väliltä 21 – 30 °C. Erilaisilla lisäaineilla voidaan tuotetta muokata asiakkaan tarpeisiin. Tämän lisäksi materiaali voidaan prosessoida pidättävään tai absorboivaan rakenteeseen kuten erilaisiin vaahtoihin. Tällöin komposiittiteheydeksi voidaan saavuttaa 1,0 kg/l tai enemmän. Rubithermin sidotut faasimuutosmateriaalit ovat nimeltään PX, GR ja uusi PK. PX on RT-materiaaleihin pohjautuva jauhe, joka sisältää faasimuutosainetta noin 60 %. Materiaalin faasimuutoslämpötila on valittavissa samoista lämpötiloista joita RT-materiaalit tarjoavat. Koska jauhe pysyy pehmeänä ja se liikkuu vapaasti, on tuote erityisesti suunnattu mukavuutta vaativiin kohteisiin. Yritys nimittääkin jauhetta kuivaksi nesteeksi ja sillä voidaan täyttää lähes kaiken tyyppisiä geometrioita. Tällöin ei aiheudu nesteiden käsittelyn haittoja. Jauhe pysyy kuivana sekä faasimuutoslämpötilan ala- että yläpuolella. GR on Rubithermin granulaattimuodossa oleva sidosmateriaali. Se sisältää noin 35 % RT tyyppistä faasimuutosmateriaalia. Materiaali pysyy makroskooppisesti kiinteässä muodossa faasimuutoksessa. Parafiiniseos on sidottu sekundääriseen kantavaan rakenteeseen ja pysyy näin granulaatin sisällä. Tämä pois-

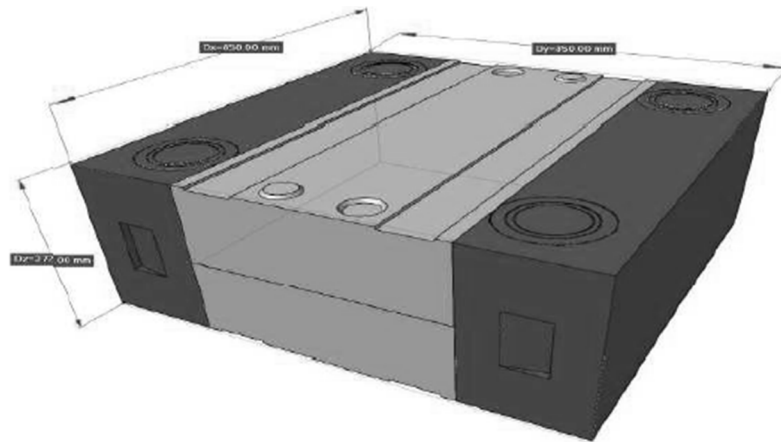
taa myös faasimuutoksessa tapahtuvat tilavuuden muutokset. Sovellukset, joihin jäykkä ja tasomainen rakenne ei käy, ovat erinomaisia kohteita granulaattimuodossa olevalla faasimuutosmateriaalille. Tällä hetkellä materiaalin suurimmat sovelluskohteet ovat vesipohjaisia lattian alla olevia lämmitysjärjestelmiä sekä elintarvikkeiden kuljetuksissa käytettävät latentit lämpövarastot. Rubitherm kehittää tällä hetkellä uuden tyyppistä PK nimistä faasimuutosmateriaaliseen, jota voidaan käyttää suoraan vedessä tai muissa jäähdytysnesteillä toimivissa järjestelmissä. Näin pystytään välttämään huonon lämmönsiirtymisen aiheuttamat ongelmat. Seos voidaan valmistaa käyttämällä ristosilloitettua rakennetta, johon faasimuutosmateriaali on sidottu. Ulkoinen rakenne pysyy samana faasimuutoslämpötilan molemmiin puolin ja sillä on vain pieni tilavuuden laajeneminen perinteisiin faasimuutosmateriaaleihin verrattuna. Rubitherm valmistaa myös valmiita faasimuutosmateriaalilla täytettyjä monikäyttöisiä moduuleja. Nämä CSM paneelit ovat valmistettu alumiinista ja ne ovat päällystetty ruosteenestoaineilla. Paneelit voidaan täyttää Rubithermin tarjoamalla RT tai SP materiaaleilla. Paneelien päähyödyt ovat joustava tilavuus ja vapaavalintainen paksuus, vapaavalintainen faasimuutosmateriaali, stabiili ja kestävä rakenne, erinomainen lämmönsiirto alumiinin ansiosta, tiiviys ja vuotamattomuus, korroosionkesto sekä helposti ja nopeasti puhdistettava sileä metallipinta (ideaali lämmitys-, ilmanvaihto- ja ilmastointijärjestelmiin).

Taulukko 7.1 CSM paneelien ominaisuuksia [14]

CSM paneeli (konaispaksuus)	Massa SP täytteen kanssa (kg)	Energian va- rastointi SP 22 (Wh)	Energian va- rastointi SP 29 (Wh)	Massa RT täytteen kanssa (kg)	Energian va- rastointi RT (Wh)	Energian varastointi RT HC (Wh)
CSM 5/5 (10mm)	1,4	40	50	0,9	24	35
CSM 10/0 (10mm)	1,5	45	56	1,0	27	39
CSM 10/5 (15mm)	2,3	80	99	1,5	49	70
CSM 10/10 (20mm)	3,3	121	149	2,0	73	105

Taulukossa 7.1 on annettu päätiedot eri paneelivaihtoehdoista. Energian varastointikyky riippuu valitusta sovelluslämpötilasta, joten taulukossa annetut RT ja RT HC arvot ovat keskiarvoja. Rubitherm myy myös kompakteja varastoyksiköitä, jotka voidaan täyttää 50:llä CSM 10/5 paneelilla. Kuvassa 7.1 on tällaisen varastoyksikön 3D-malli. Tavallisen version energian varastointikyky SP22 materiaalilla on noin 4000Wh. Laajennettuun malliin mahtuu 100 paneelia ja sen varastointikyky on siten noin 8000Wh. Koska tämän varaston rakenne on modulaarinen, on mahdollista pinota näitä yksiköitä monta kappaletta järjestelmään.

Yhden yksikön mitat ovat 950mm x 1112mm x 360mm. Laajennetun yksikön pituus on 950mm sijasta 1400mm. Tavallisen yksikön täysi paino SP täytteellä on noin 110kg. RT täytteellä paino on vain 65kg.

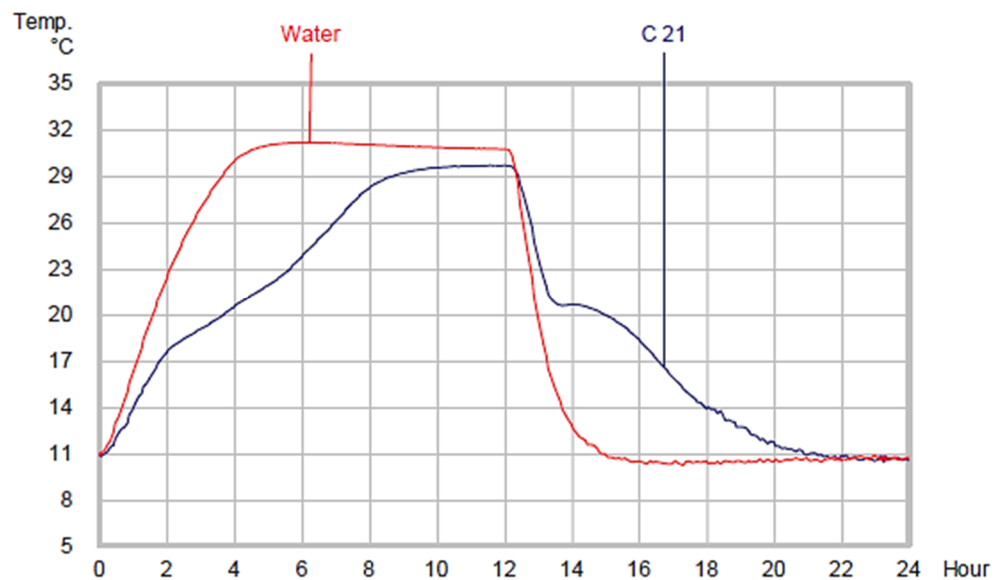


Kuva 7.1 3D-malli Rubithermin varastoyksiköstä [14]

Varastoyksikölle suositeltu ilmavirta on 230–420 m³/h ja yksikön lämminsiirtopinta-ala on kokonaisuudessaan 12,04 m². Suuremmilla ilman virtausnopeuksilla on suositeltu käyttämään useita varastoyksiköitä rinnan, jotta järjestelmän kapasiteetti olisi suurempi. Rubitherm on myös osallistunut Berliinin kasvitieteellisen puutarhan kasvihuoneen varastotornin rakentamiseen. Päivällä auringon tuottama lämpö varastoituu faasimuutosmateriaalia sisältäviin paneeleihin ja yön aikana lämpö vapautuu kasvialueelle. [14]

Epäorgaanisia suoloja hyödyntäviä yrityksiä löytyy jo huomattavasti enemmän. Näitä ovat muun muassa ruotsalainen Climator, australialainen TEAP energy ja englantilainen EPS ltd. Climator perustettiin vuonna 1979 ja sen toimialaan kuuluu faasimuutosmateriaalien tutkimus ja niiden tuottaminen. Yritys myy materiaaliaan ClimSel nimellä ja se pohjautuu hydraattisuoloihin. Kaikki Climatorin faasimuutosmateriaalit ovat kapseloitu, jolloin lämmönsiirtyminen on pääasiassa niistä riippuvaa. Tuotteen sovelluksiin kuuluvat esimerkiksi rakennukset ja niiden lämpötilan säätö, kuljetuksien lämpötilan säätö, funktionaaliset vaatteet ja lääketieteelliset kuljetukset. ClimSel kehitettiin alun perin päivällä varastoituvan lämmön käyttöön yöllä, mutta energian alhainen hinta 80-luvun alussa ja lämpöjärjestelmien kehittymättömyys olivat syynä, ettei suurta läpimurtoa syntynyt tuolloin. Climatorin faasimuutosmateriaaleja on käytetty monissa yksittäisissä projekteissa, joissa on ollut tarkoituksena vähentää rakennuksen energian käyttöä jäädytykseen tai lämmitykseen. Koska rakennusstandardeja ei ole vielä olemassa erilaisille faasimuutosmateriaalien integroinnille, on Climator ollut itse johtavassa roolissa näissä eri rakennusprojekteissa. Muutama vuosi sitten Climator tarkensi uudelleen toimialaansa tutkimukseen, faasimuutosmateriaalien valmistamiseen ja tiiviiseen yhteistyöhön muiden toimijoiden kanssa, jolloin pääsy uusille markkinoille on ollut helpompaa.

Kuvaajassa 7.1 on vertailtu vettä ja Climatorin Climsel C21 materiaalia. Sen pääainesosat ovat natriumsulfaatti, vesi ja lisäaineet. Testissä huoneen lämpötila on muutettu 10:stä 31 °C:een 60 W teholla. Faasimuutosmateriaalia oli 0,7 litraa pussin sisällä.



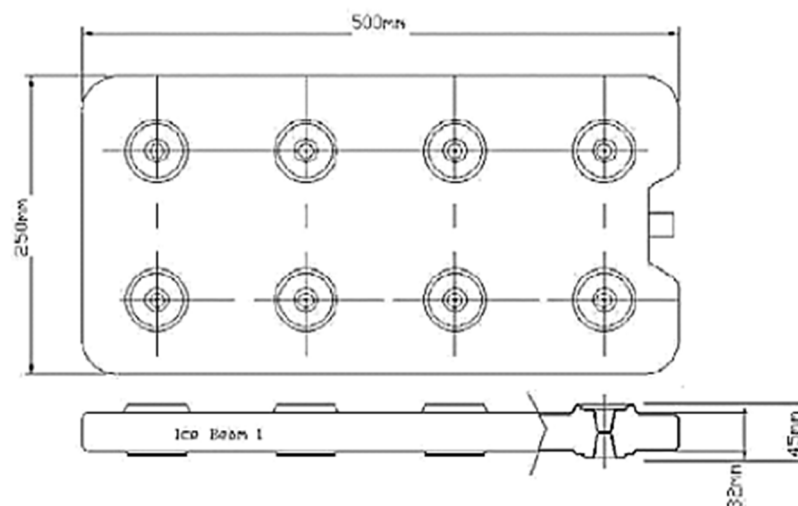
Kuvaaja 7.1 Climatorin Climsel C21 käyttäytyminen veteen verrattuna [42]

Kuljetuksissa voidaan veden sijasta käyttää esimerkiksi noin 7C sulamispisteen ClimSeliä, jolloin lääkkeillä voidaan välttää tarpeettoman alhaiseen lämpötilaan altistuminen. Lisäksi ei ole vaaraa siitä, että kuljetettava tuote pääsisi kiteytymään. Myös kuivajäää voidaan korvata elintarvikkeiden kuljetuksissa käyttämällä sopivaa materiaalivaihtoehtoa. Tämä on kuivajäästä ympäristöystävällisempi vaihtoehto eikä aiheuta rajoitteita kuljetukselle. Climatorin materiaaleja voidaan käyttää vaatteissa ruumin lämpötilan tasamiseen. Tämä on erityisesti tarpeellista esimerkiksi palomiehillä tai terästehtaiden työntekijöillä. [42]

Ranskalainen Cristopia Energy Systems on osa CIAT ryhmää, ja se valmistaa lämpöenergian varastointijärjestelmiä, jotka ovat pääasiassa jäähdytyskäyttöön tarkoitettuja. Cristopian valmistamat tankit koostuvat tilavuudeltaan 60 % polymeerikapsleista ja loput 40 % on varattu lämmönsiirtonesteelle. Polymeerikapselit on valmistettu muottiinpuhaltamalla ja ne ovat täytetty sovellukseen sopivalla faasimuutosmateriaalilla. Kapselien materiaalina on polyolefiinien seos ja niiden sisään jätetään ilmatasku, jotta faasimuutosmateriaalilla on varaa kasvaa tilavuudeltaan hieman. Nämä kapselit kelpaavat eliniältään lämmön varastointisovellukseen ja ne eivät reagoi faasimuutosmateriaalin tai lämmönsiirtofluidin kanssa. Cristopian käyttämät faasimuutosmateriaalit ovat pääosin eutektisia suoloja. Kapselien täyttämä tankki voi olla esimerkiksi lieriömäinen ja sen sisällä kiertää fluidi, jotta lämmönsiirto olisi riittävän tehokasta. Yritys on valmistanut järjestelmiään moniin kohteisiin ympäri maailmaa onnistuneesti. [30]

EPS ltd on Iso-Britanniassa vuonna 1996 perustettu yritys. Sen pääasiallinen toiminta kohdistuu lämmön varastointiin, jäätuottamisjärjestelmiin, lämmönsiirtofluideihin, elintarvikkeiden jäähdytykseen, prosessijäähdytykseen, ilmastointiin ja suunnittelu- ja sovelluskonsultointiin. Yrityksen tarjoamiin faasimuutosmateriaaleihin kuuluvat

eutektiset suolat, suolahydraatit, orgaaniset ja kiinteä-kiinteä-materiaalit. Näitä materiaaleja sekä niille soveltuvia säiliöitä yritys myy PCM products ltd nimen alla. Yrityksen laaja materiaalarjonta perustuu siihen, että eri lämpötiloille on tarjolla omat materiaalityypinsä. Alle nollan celsiusen lämpötiloihin suositellaan eutektisia seoksia. Lämpötilavälille 0 – 100 °C on vaihtoehtoina joko suolahydraatit tai sitten orgaaniset materiaalit. Yrityksen orgaaniset materiaalit ovat suurimmaksi osin vahoja. Korkeille lämpötiloille EPS ltd tarjoaa suoloja, joiden sulamislämpötila voidaan valita väliltä 100 – 900 °C. Nämä ovat tarkoitettu yleensä lämpösuojaussovelluksiin. Tämä on suhteellisen uusi luokka faasimuutosmateriaalien joukossa eikä kaikille tämän ryhmän materiaalien ominaisuuksista ole vielä tietoa saatavilla. Kiinteä-kiinteä tyyppiset materiaalit ovat käytettävissä lämpötilavälillä 22 – 180 °C. Lisäksi EPS ltd tarjoaa erilaisia kapseleita, levyjä ja pusseja, joissa faasimuutosmateriaaleja voidaan käyttää. Perustyyppistä säiliötä myydään flatICE container nimellä ja sen sisälle mahtuu 3 litraa faasimuutosmateriaalia. Se on valmistettu korkean tiheyden polyeteenistä muottiinpuhallus menetelmällä. Säiliöt voidaan pinota päällekkäin, jolloin niiden väliin jää pieni rako. Ilma tai lämmönsiirtoneste pääsee kulkemaan raosta ja näin saadaan lämmönsiirtopinta-alaa nostettua. Kuvassa 7.2 on nähtävillä flatICE säiliön rakenne.



Kuva 7.2 FlatICE faasimuutosmateriaalisäiliö [43]

TubeICE säiliöt ovat toimintaperiaatteeltaan samanlaisia kuin flatICE säiliöt, mutta ovat rakenteeltaan putkimaisia. Muotonsa ansiosta ne voidaan pinota suorakaiteen muotoisiin tai sylinterimäisiin varastoihin. Yritys on asentanut järjestelmiään moniin kohteisiin Iso-Britanniassa ja monissa muissa maissa. [43; 44]

BASF on tunnettu kemikaaliyritys ja se on tuonut markkinoille uuden faasimuutosmateriaalin nimellä Micronal. Kehityksessä on ollut mukana monia yrityksiä ja instituutioita ja tuloksena oli mikrokapseloitu faasimuutosmateriaali. Näiden etuna on suuri pinta-ala tilavuuteen nähden. Faasimuutosmateriaalina toimii vahaseos, joka on polymeeristä koostuvan mikrokapselin ytimessä. Materiaalin sulamislämpö on noin 110 kJ/kg ja lämpökonduktanssi riippuu ympäröivästä rakennusmateriaalista. Koska kapse-

lin koko on 2-20 μm ja polymeerikuori hyvin elastinen, on materiaali lähes tuhoutumaton. BASF toimittaa Micronalia joko vesiemulsiona, jossa kiinteää ainetta on 42 %, tai sitten kuivana jauheena. Lisäksi on saatavilla valmiita levyjä, joissa Micronal on valmiiksi sisällä. BASF on tehnyt yhteistyötä myös saksalaisen Ilkazellin kanssa ja valmistanut jäähdytysratkaisuja faasimuutosmateriaalin avulla. Micronalia on käytetty materiaalina esimerkiksi monissa toimistorakennuksissa. [45]

Saksalainen Dörken on yritys, joka toimii katto- ja suojaustuotteiden parissa. Faasimuutosmateriaalituotettaan Dörken myy Delta PCM nimellä. Materiaalina toimii hydraattisuola, joka on alumiinipaneelin sisällä. Tarjolla on kaksi eri lämpötilavaihtoehtoa, joista toinen on 24 °C ja toinen 28 °C. Ensimmäisen vaihtoehdon sulamislämpö on 158 kJ/kg ja toisen 188 kJ/kg. [46]

Yksi tekstiilisovelluksiin keskittyneistä yrityksistä on kansainvälinen Outlast Technologies. Yritys hyödyntää NASA:n kehittämää faasimuutosmateriaalitekniikkaa, jota on käytetty avaruuspuvuissa. Faasimuutosmateriaali on mikrokapseloitu, jonka ansiosta sillä on hyvä kestävyys erilaisissa sovelluksissa. Yritys kutsuu kapseloitua faasimuutosmateriaaliaan Thermocule nimellä. Thermoculea voidaan käyttää kankaiden päällystämiseen tai se voidaan sisällyttää suoraan kuituihin. Mahdollisia kuituvaihtoehtoja ovat akryyli-, viskoosi- ja polyesterikuitu. Tekstiilien mahdollisia käyttökohteita ovat vuodevaatteet, vaatteet, kengät ja istuimet. [47]

Varsinaisten materiaalivalmistajien lisäksi on olemassa yrityksiä, jotka ovat keskittyneet ohjelmistoihin ja suunnitteluun. Yksi tällainen on saksalainen Valentin, joka valmistaa PCM express nimistä ohjelmaa. Ohjelma on tarkoitettu rakennusten suunnitteluun ja simulointiin, joissa käytetään faasimuutosmateriaaleja. Ohjelman avulla voidaan mitoitaa tarvittava PCM-järjestelmä sekä laskea sen taloudellisuus. Tiedoista löytyvät muun muassa huoneen lämpötila eri ulkolämpötiloissa, lämpötilojen frekvenssijakauma huoneessa, faasimuutosmateriaalien vaikutus, lämmitys- ja jäähdytysenergiat, asiakkaille tarkoitettu tietoraportti sekä asiantuntijoille tarkoitettu raportti järjestelmän vaatimuksesta ja tuloksista. Yksi ohjelman tavoitteista on nopeuttaa faasimuutosmateriaalien kasvua markkinoilla. Valentinin ohjelmistotarjonnasta löytyy lisäksi aurinkoenergiajärjestelmien suunnitteluun soveltuvia ohjelmia. [48]

8 FAASIMUUTOSMATERIAALIEN SOVELLUKSET

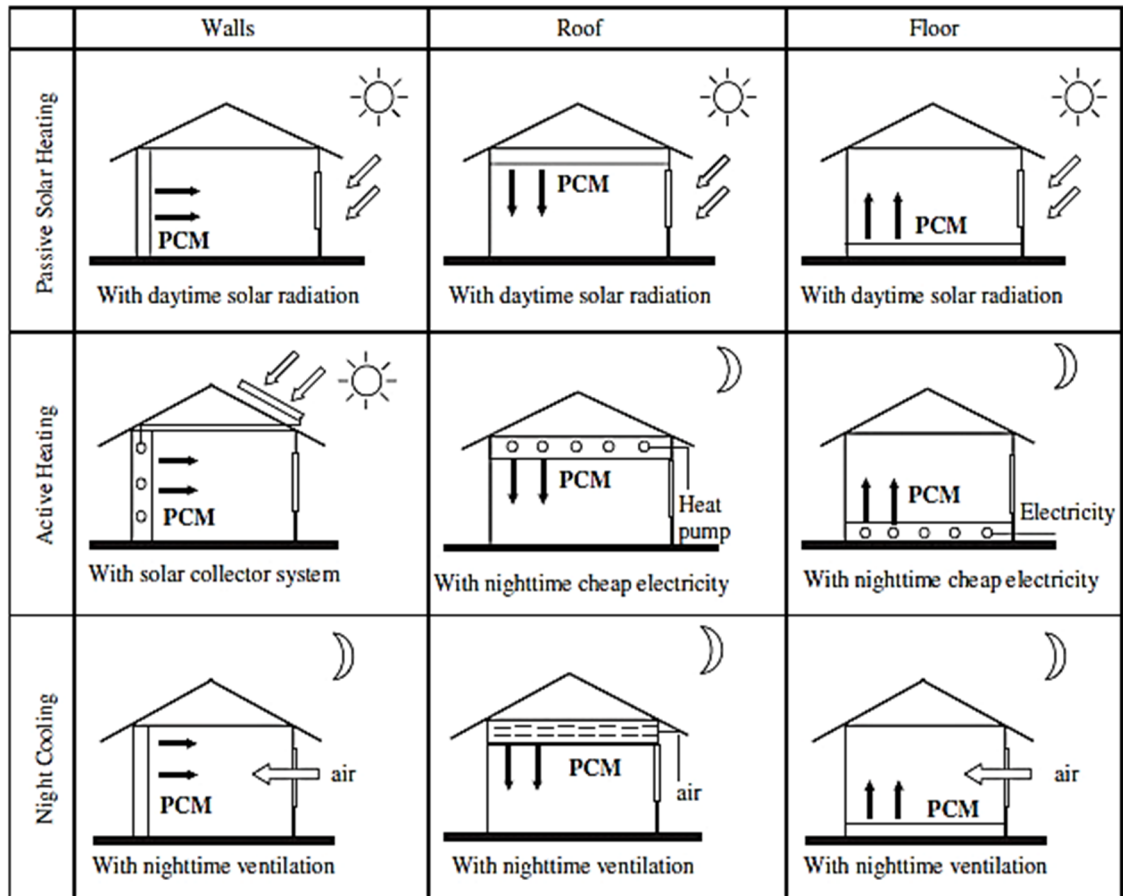
Faasimuutosmateriaaleille löytyy monia sovelluksia, joissa tarvitaan lämpötilan tasaimista tietyille alueelle. Suurimmat näistä ovat huoneilman jäähdyttäminen tai lämmittäminen. Tällä hetkellä faasimuutosmateriaaleja kokeillaan koko ajan uusissa käyttökohdeissa ja niiden ominaisuuksia yritetään muokata niihin soveltuviksi. Tunnettuja kohteita ovat esimerkiksi elintarvike- ja lääkekuljetukset. Uusia sovellusalueita ovat muun muassa elektroniikkakomponenttien jäähdyttäminen, tekniset tekstiilit, polttomoottorien jäähdyttäminen ja niiden esilämmitys, avaruudessa käytettävät järjestelmät sekä ruoan valmistukseen tarkoitetut aurinkokattilat. Tässä kappaleessa esitetään faasimuutosmateriaalien pääsovelluskohteita ja niistä tehtyjä tutkimuksia.

8.1 Rakennukset

Faasimuutosmateriaalien käyttö lämmön varastointiin rakennuksissa oli yksi ensimmäisistä tutkituista sovelluksista ja se on edustaa edelleen suurinta osaa sovelluksiin keskittyvistä tutkimuksista. Tämä johtuu siitä, että nykypäivän arkkitehtuuri suosii kevyitä rakenteita, jonka vuoksi lämpötilat vaihtelevat huomattavasti rakennusten sisällä ilman erillisiä jäähdytys- tai lämmitysjärjestelmiä. Ennen rakennusten todella massiiviset rakenteet estivät suuret lämpötilan vaihtelut. Faasimuutosmateriaaleja hyödynnettäessä rakennuksen latenttinen lämpövarasto voidaan toteuttaa joko passiivisena tai aktiivisena.

Tällä hetkellä faasimuutosmateriaaleja on jo sovellettu onnistuneesti eri rakennusprojekteissa ja tulokset ovat lupaavia. Uutena mielenkiinnon kohteena rakennusten sovelluksissa on faasimuutosmateriaalin impregnoiminen huokosiin rakenteisiin, kuten esimerkiksi kipsilevyyn. Tällöin saadaan kasvatettua levyn termistä massaa. Kaiken kaikkiaan voidaan sanoa, että rakennuksissa voidaan käyttää faasimuutosmateriaaleja hyväksi kolmella eri tavalla. Nämä ovat passiivinen lämpöenergian varastointi seinissä ja muissa rakenteissa, aktiivinen lämmitys (aurinkoenergialla tai yösähköllä) ja huoneilman jäähdytys. Rakenteisiin integroitaessa on otettava huomioon materiaalien turvallisuus. Esimerkiksi tulipalotilanteessa tietyt materiaalit saattavat edesauttaa palamista. Lisäksi myrkyllisyys voi aiheuttaa ongelmia. [8; 16; 49]

Kuvassa 8.1 voidaan nähdä eri vaihtoehdot faasimuutosmateriaalien hyödyntämiselle rakennuksissa. Aurinkoenergia voidaan varastoida passiivisesti joko seiniin, kattoon tai sitten lattiaan.



Kuva 8.1 Faasimuutosmateriaalien hyödyntämistavat rakennuksissa [49]

Aktiiviset järjestelmät voidaan toteuttaa joko sähkön tai aurinkokeräinten avulla. Yön aikana lämpö voidaan poistaa faasimuutosmateriaalista, jolloin taas päiväsaikaan PCM-elementeillä on jäähdyttävä vaikutus. Yöllä tapahtuva ”kylmävarastointi” voidaan saavuttaa luonnollisella ilmanvaihdolla tai tuulettimien avulla.

8.1.1 Lämpöenergian latenttinen varastointi aktiivisesti ja lämpövarastoyksiköt

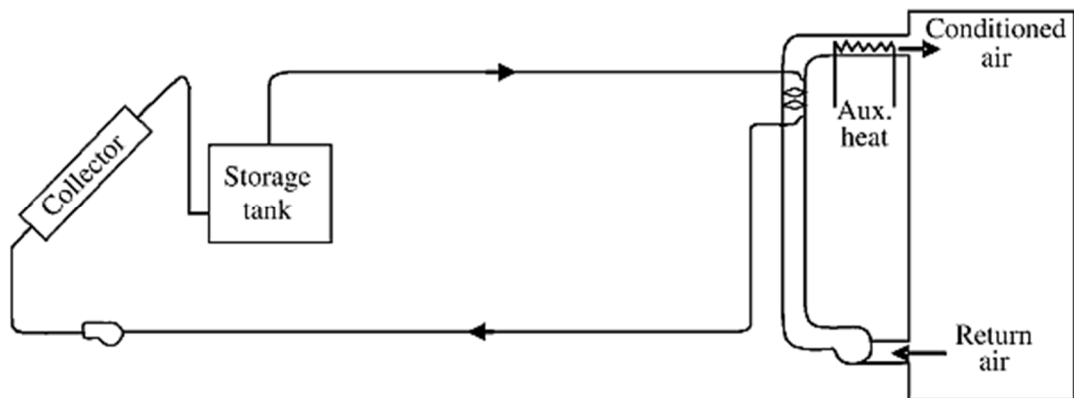
Lämpövarastoyksikkö tai lyhennettynä TES-yksikkö, on tarkoitettu lämmön varastointiin, jotta se voidaan myöhemmin hyödyntää lämpötilan vaihtuessa. Lämpöenergia voidaan tuoda yksikköön esimerkiksi aurinkopaneeleista. Lisäksi on mahdollista käyttää yö sähköä, jolloin lämmittämisen kustannukset tulevat halvemmaksi myös sähkönkulutuksen huippuaikoina. TES-yksiköt toimivat myös jäähdytysratkaisun päivän kuumimpina aikoina. Näitä on rakennettu erityisesti Keski- ja Etelä-Euroopassa sijaitseviin toimistorakennuksiin.

Yksi ensimmäisistä yrityksistä hyödyntää faasimuutosmateriaaleja aurinkoenergian avulla tapahtuvassa lämmityksestä tapahtui Doverissa USA:ssa, jossa Telkes ja

Raymond rakennuttivat 135 m² pinta-alaltaan olevan talon. Aurinkoenergia talteen ottamiseen käytettiin 18:aa aurinkopaneelia. Lämpöenergia johdettiin ilmakehän pitkin tuulettimien avulla kolmeen lämpövarastoon, jotka oli sijoitettu huoneiden sivuille. Lämpövarastot sisälsivät 5 tynnyriä, jotka olivat täytetty natriumsulfaattidekahydraatilla. Yhteensä tätä faasimuutosmateriaalia oli 21 tonnia ja sen lämmön varastointikyky oli 11 GJ, joka vastaa noin 12 päivän lämmityskuormaa huoneen lämpötilan ja 32 °C:n välillä (materiaalin sulamislämpötila). Talo valmistui 1948 ja järjestelmä toimi onnistuneesti kaksi vuotta. Lämpötila pysyi 21 °C:ssa ilman erillisiä lämmittäjiä. Koe kuitenkin päättyi epäonnistumiseen suolan hajoamisen takia. Tuohon aikaan menetelmää ongelman poistamiseksi ei ollut vielä kehitetty.

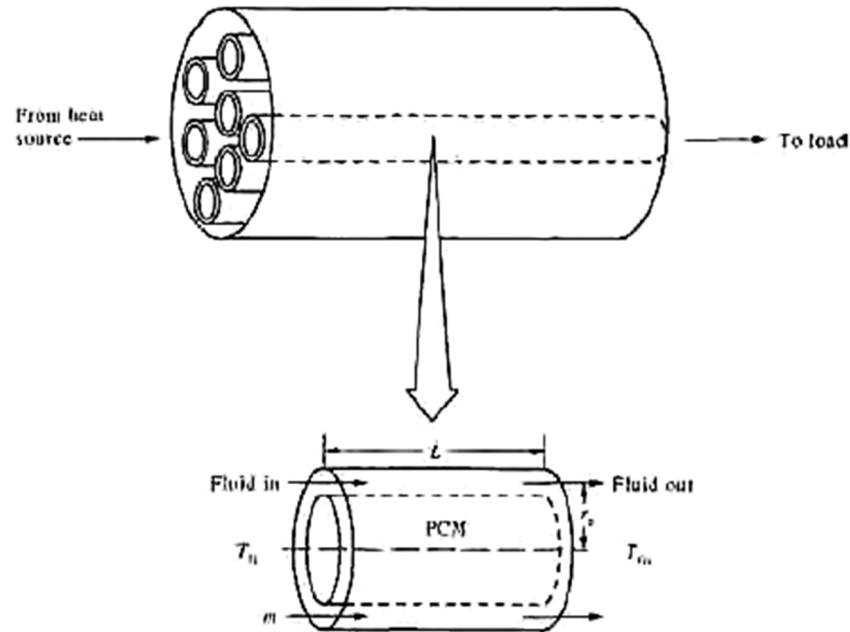
Seuraavaksi vastaavaa koetta yritettiin vuonna 1957, mutta myös se epäonnistui faasimuutosmateriaalin heikentymisen takia. Myöhemmin vuosina 1978 ja 1979 Jurinak ja Kalik [50] tutkivat Sharman ja Sagarin [20] mukaan faasimuutosmateriaalien tehokkuutta ilmalla toimivia aurinkolämmittäjiä järjestelmiä. Lopputuloksena oli, että faasimuutosmateriaali tulisi valita latentin lämmön sijasta sulamislämpötilan mukaan. Lisäksi tilavuusvaatimus on noin puolet vesitankilla toimivista järjestelmistä, jos faasimuutosmateriaalina käytetään Na₂SO₄·10H₂O:ta. Tämän jälkeen vuonna 1979 Klein ja Beckman [51] esittivät Sharman ja Sagarin [20] mukaan tutkimuksen, jossa simuloitiin kiertävää suljettua aurinkolämmittäjistä järjestelmää. Järjestelmä oli suunniteltu monille sovelluksilla, joita olivat esimerkiksi tilan lämmittäminen ja ilmastointi. Tällä suunnitelmalla pystyttiin arvioimaan aktiivisen PCM-järjestelmän pitkäaikaista toimintaa.

Kuvassa 8.2 nähdään yksinkertaistettu malli järjestelmästä, joka ottaa lämpöenergiaa auringosta ja hyödyntää PCM-varastoa.



Kuva 8.2 Yksinkertainen malli aurinkolämmittäisestä järjestelmästä [20]

Lämpöenergia voidaan kuljettaa järjestelmässä fluidin avulla. Kuvan esimerkissä fluidin tuoma lämpö siirretään ilmakehään, josta lämmin ilma johdetaan edelleen huoneeseen. Ilmakehässä on lisäksi ulkoinen lämmitin siltä varalta, ettei PCM-varastosta saatava lämpö riitä. Kuvassa 8.3 on yksi esimerkki PCM-varastosta. Faasimuutosmateriaali sijaitsee sauvojen sisällä ja lämpöenergiaa kuljettava fluidi virtaa niiden suuntaisesti. Sauvat ovat erillään toisistaan, jotta lämpöä siirtävä fluidi toimisi mahdollisimman tehokkaasti.

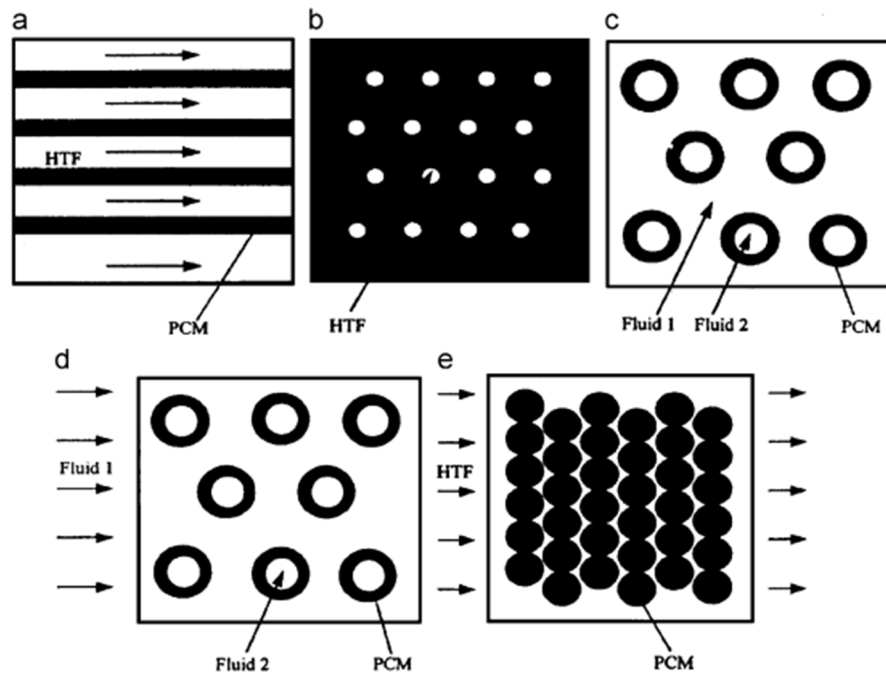


Kuva 8.3 Esimerkki putkityyppisen PCM-varaston toiminnasta [20]

Vaatimukset faasimuutosmateriaalin säiliölle ovat seuraavat:

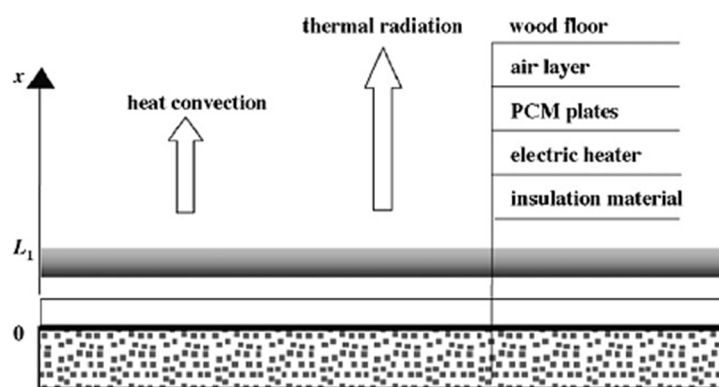
1. Riittävä lujuus, riittävä joustavuus, korroosion kesto ja terminen stabiilisuus
2. Toimii suojana faasimuutosmateriaalin ja ympäristön välillä
3. Tarjoaa riittävän pinnan lämmönsiirrolle
4. Tarjoaa rakenteellisen vakauden ja helpon käsiteltävyyden

Kuvassa 8.4 on esitelty mahdollisia PCM-varaston rakenteita. Suurimmat eroavuudet näissä vaihtoehdoissa ovat faasimuutosmateriaalin säilönnässä sekä lämmönsiirtofluidin virtauksessa. Kohdassa a faasimuutosmateriaali on litteiden paneelien sisällä. Kohdassa b on kuori ja putki tyyppinen rakenne, jossa on sisäinen virtaus. Kohdassa c on kuori ja putki tyyppinen rakenne rinnakkaisella virtauksella. Kohta d on muuten sama, mutta virtaus on poikkisuuntainen. Kohdassa e faasimuutosmateriaali on alustalla pakattuna pallomaisiin kapseluihin. Faasimuutosmateriaali on myös mahdollista pakata bulkkina varastoon samankaltaisesti kuin perinteiset lämpövarastoyksiköt. Tällöin on kuitenkin huolehdittava riittävästä lämmönsiirrosta, jotta faasimuutosmateriaalien suurempi lämmön varastointikyky saataisiin hyödynnettyä täysin. Bulkkivarastoinnissa lämmönsiirtopinta-ala on pienempi, jolloin on hyödynnettävä esimerkiksi rivoitusta, faasimuutosmateriaalin joukkoon lisättäviä suuren lämmönjohtavuuden partikkeleita, metallirakenteita, kuituja tai suoran kontaktin lämmönvaihtajia. Myös mekaaninen sekoitus on mahdollista, mutta tällöin liikkuvat osat tekevät järjestelmästä monimutkaisemman. [5]



Kuva 8.4 Tyypillisten PCM-varastojen rakenteita [5]

Aktiivinen PCM-järjestelmä voidaan rakentaa myös lämmittämään lattiaa. Tällöin joko aurinkopaneeleista kerätty tai sähköisillä lämmittimillä tuotettu lämpö vietään lattian alla olevaan PCM-kerrokseen. Kuvassa 8.5 on kaavio lattian alla olevasta sähköisestä lämmitinjärjestelmästä. Faasimuutosmateriaalina ovat muotostabiloidut levyt. Rakenteeseen kuuluvat polystyreenieriste, sähkölämmittimet, faasimuutosmateriaali, ilmakerros ja puulattia. Sähkölämmittimet sulattavat faasimuutosmateriaalin yöllä, jolloin sähkön hinta on alhaisempi. Päivällä lämmittimet kytketään pois päältä, jolloin PCM-kerros jähmettyy hiljalleen ja vapauttaa varastoituneen lämmön.

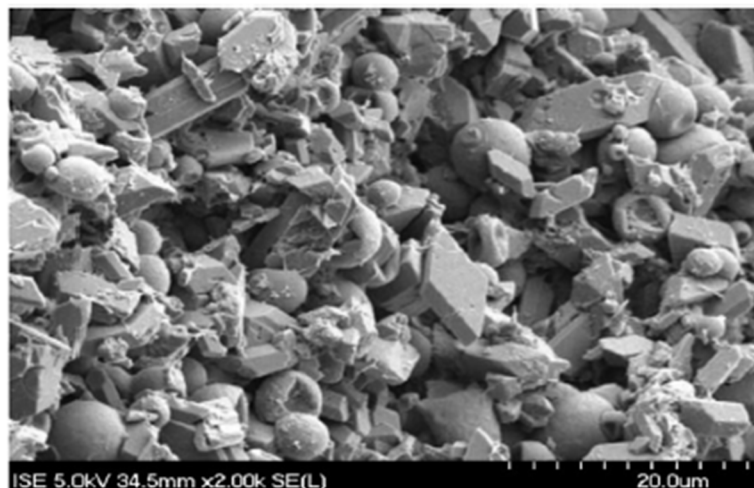


Kuva 8.5 Aktiivinen sähköllä toimiva lattian PCM-lämmitysjärjestelmä [16]

Esimerkiksi Kiinan monissa kaupungeissa yönsähkön hinta on 1/3 - 1/5 päiväsähkön hinnasta, jolloin lämmitysajan siirtäminen mahdollistaa suuret taloudelliset säästöt. Tämä auttaa myös sähkövoimaloita energiankulutuksen tasaamisella. [16]

8.1.2 Passiivinen lämpövaraus seinissä ja rakenteissa

Passiivinen lämpövaraus faasimuutosmateriaalien avulla on idealtaan hyvin yksinkertainen. Sen tarkoituksena on tasata lämpötilaa, jotta esimerkiksi huoneen lämpötila olisi mukavuudeltaan mahdollisimman hyvä. Passiivisessa lämpövarauksessa ei ole tarvetta erillisille lämmönkuljetusjärjestelmille ja faasimuutosmateriaali varastoi lämmön esimerkiksi auringon säteilystä tai lämpimästä ilmasta. Faasimuutosmateriaali on integroitu rakenteisiin ja se voi sijaita esimerkiksi seinissä, katossa ja lattiassa. Useissa tutkimuksissa on selvitetty mahdollisuuksia impregnoida faasimuutosmateriaali kipsiseinään tai muihin rakennusmateriaaleihin. Tärkein seikka impregnoinnissa on saada faasimuutosmateriaali kapseloitua niin, että se ei häiritse rakennusmateriaalin normaalia ”toimintaa”. Osa tutkimuksista on epäonnistunut tilanteissa, joissa on käytetty suuria säiliöitä tai makrokapselointia. Tällöin lämmönsiirto on ollut riittämätöntä, kun materiaalin olisi pitänyt luovuttaa lämpö (faasimuutosmateriaali kiinteytyi ainoastaan reunoilta). Lisäksi nämä tavat vaativat enemmän työtä, jotta materiaali saadaan integroitua rakenteisiin ja asennus on siten myös kalliimpaa. Mikrokapseloinnin avulla voidaan välttää näitä vaikeuksia. Faasimuutosmateriaali voidaan mikrokapseloida ohuella polymeerikalvolla, jolla on korkea molekyylimassa (polymeerin on oltava yhteensopiva sekä faasimuutosmateriaalin että rakennemateriaalin kanssa). Mikrokapseloidun faasimuutosmateriaalin lisääntynyt lämmönvaihtopinta-ala mahdollistaa erittäin hyvän lämmönsiirron eikä erillisiä suojauksia tarvita kuten makrokapseloinnissa. Mikrokapselointi mahdollistaa lisäksi faasimuutosmateriaalin helpon ja taloudellisen lisäyksen rakennusmateriaaleihin. Huonona puolena se saattaa vaikuttaa negatiivisesti rakenteen mekaaniseen kestävyys-teen. Kuvassa 8.6 on SEM-kuva mikrokapseloidusta faasimuutosmateriaalista kipsilaastin seassa. Mikrokapselit ovat kooltaan noin 8 µm ja ovat sekoittuneet tasaisesti kipsiki-
teiden väliin.

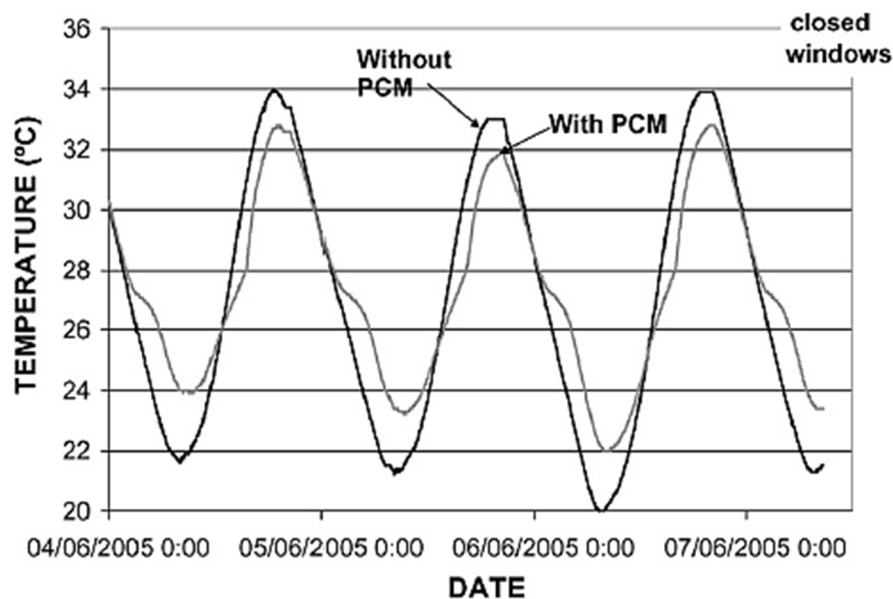


Kuva 8.6 Mikrokapseloitu faasimuutosmateriaali kipsilaastin seassa [49]

Hawlder et al. [39] tutkivat Zhang et al. [49] mukaan eri parametrien vaikutusta mikrokapseloidun parafiinivahan ominaisuuksiin ja toimintakykyyn. DSC:n avulla saadut tulokset näyttivät, että koaservaatiolla tai suihkukuivatuksella valmistetuilla kapseleilla

oli noin 145–240 kJ/kg lämpöenergian varastointikyky. Tämä tulos on varsin riittävä aurinkoenergian varastointiin. [49; 52]

Cabeza et al.[52] tutkimuksessaan testasivat mikrokapseloitua faasimuutosmateriaalia betoniseinässä. Tarkoituksena oli näyttää, että tämä onnistuu heikentämättä seinän ominaisuuksia sekä mahdollistaa korkeat energian säästöt jäähdytyksessä. Kokeessa oli käytetty kahta identtistä betonikoppia. Toisessa näistä oli käytetty tavallista betonia ja toisessa oli käytetty faasimuutosmateriaalilla impregnoitua betonia. Faasimuutosmateriaalina käytettiin BASF:n kehittämää mikrokapseloitua Micronal-materiaalia, jonka sulamislämpötila on 26 °C, ja jonka sulamislämpö on 110 kJ/kg. Tutkimuksessa selvisi, että muokatun betonin puristuslujuus oli noin 25 MPa ja vetohalkaisulujuus noin 6 MPa (28 päivän jälkeen). Nämä arvot ovat riittävät, jotta betonia voidaan käyttää rakenteellisina osina. Rakennetut kopit olivat identtiset lukuun ottamatta faasimuutosmateriaalin aiheuttamaa eroa. Faasimuutosmateriaali sisällytettiin etelä- ja länsiseinään sekä kattoon. Koppien koot olivat 2 m × 2 m × 3 m ja paneelien paksuus 0,12 cm. Lisäksi rakennuksissa oli ikkunat seuraavanlaisesti: Yksi 1,7 m × 0,6 m ikkuna itä- ja länsiseinässä sekä neljä 0,75 m × 0,4 m kokoista ikkunaa eteläseinässä. Koppien ovet olivat sijoitettu pohjoisseinälle. Rakennuksia ei eristetty mitenkään, koska ainoastaan faasimuutosmateriaalin vaikutus haluttiin testata. Lämpötilasensorit asennettiin jokaiseen seinään sekä keskelle huonetta. Kuvaajassa 8.1 on mitatut lämpötilatiedot molempien rakennusten eteläseinältä ikkunoiden ollessa suljettuna.



Kuvaaja 8.1 Lämpötilat mitattuna eteläseinästä [52]

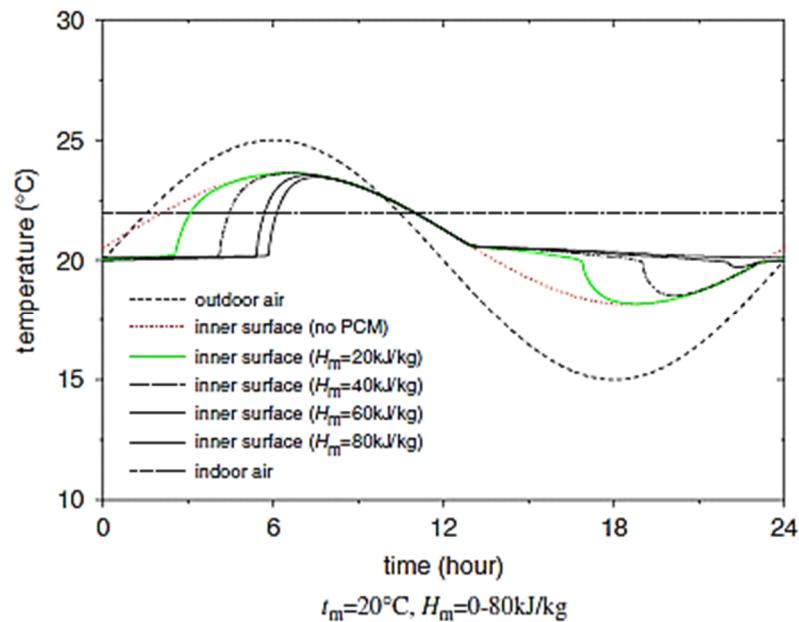
Kuvaajasta voidaan päätellä kolme tärkeää asiaa:

1. Koppi, jossa ei ollut käytetty faasimuutosmateriaalia, oli 1 °C korkeampi maksimilämpötila ja 2 °C alhaisempi minimilämpötila.
2. Seinässä, jossa käytettiin faasimuutosmateriaalia, maksimilämpötila saavutettiin 2 tuntia myöhemmin (lämpöhitaus on tällöin korkeampi).

3. Lämpöhitaus havaitaan jälleen iltpäivällä ja aamulla, joka aiheutuu faasimuutosmateriaalin jähmettymisestä ja sulamisesta.

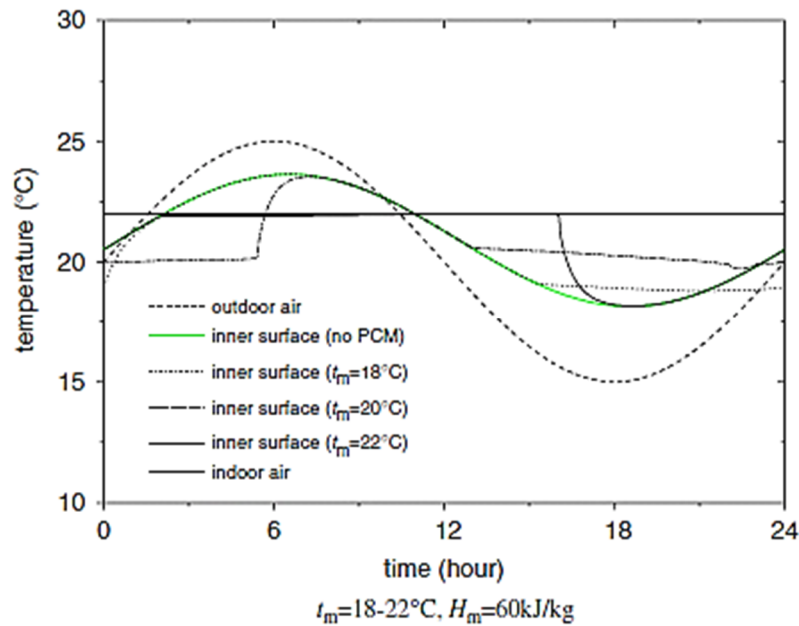
Havaittu lämpöhitaus on erittäin hyödyllinen esimerkiksi toimistorakennuksissa, jolloin ”lämpöaallon” 2 tunnin viivästyminen mahdollistaa sähkön säästön ilmastoinnin takia. Seinien lämpötiloja verrattiin myös sääasemalta saatuihin lämpötiloihin. Näistä saadusta tuloksista huomioitiin erityisesti seinien lämpötilaerot. Kun ilman suurin lämpötila oli 32 °C, saavutti normaali betoniseinä 39 °C lämpötilan. Faasimuutosmateriaalia sisältävän seinä saavutti lämpötilan 36 °C. Tällöin eroa seinien välillä oli 3 °C. Sama havaittiin myös minimilämpötiloilla. Kaikki testit suoritettiin myös ikkunat auki, jolloin simuloitiin vapaata jäähtymistä (”kylmän” varastoitumista yön aikana). Saaduista mittaustuloksista havaittiin, että faasimuutosmateriaali toimi joka syklillä. [52]

Zhang et al. [49] tutkivat faasimuutosmateriaalilla täytetyn seinälevyn käyttäytymistä lämpötilan vaihdellessa. Ulkoilman oletettiin noudattavan sinimuotoista käyrää lämpötilavälillä 15 – 25 °C ja sisäilman lämpötila pidettiin vakiona 22 °C:ssa. Seinän paksuus oli 2 cm ja sen lämpökonduktanssi oli 0,2 W/m·K. Kuvaajasta 8.2 nähdään seinän lämpötilan muutokset eri sulamislämmön arvoilla.



Kuvaaja 8.2 Sisäseinän lämpötilan muutokset erilaisilla faasimuutosmateriaalin sulamislämmön arvoilla [49]

Kuvaajasta voidaan havaita, että faasimuutosmateriaali pystyy pidättämään lämpötilan lähellä sen sulamislämpötilaa. Suuremmilla sulamislämmöillä faasimuutosmateriaali pystyy viivästyttämään lämpötilan muuttumista enemmän. Jos faasimuutosmateriaalin aiheuttama viivästyminen lämpötilanmuutoksessa on tarpeeksi pitkäkestoinen, voidaan huoneen lämpötila säilyttää mukavuusalueella. Kuvaajassa 8.3 on faasimuutosmateriaalin sulamislämpö pidetty vakiona 60 kJ/kg:ssa, mutta sen sulamislämpötilaa on muutettu. Muut testin arvot ovat muuten samat kuin kuvaajassa 8.2 käytetyt.



Kuvaaja 8.3 Sisäseinän lämpötila erilaisilla faasimuutosmateriaalin sulamislämpötilan arvoilla [49]

Kanadalaisessa Concordia-yliopiston rakennustekniikan keskuksessa on myös tehty paljon faasimuutosmateriaaleihin liittyvää tutkimusta. Näihin tutkimuksiin kuuluivat muun muassa erilaisten faasimuutosmateriaalien vertaileminen sekä niillä täytettyjen rakenteiden testaaminen. Faasimuutosmateriaalilla täytettyä ja tavallista seinälevyä vertailtaessa havaittiin seuraavat seikat:

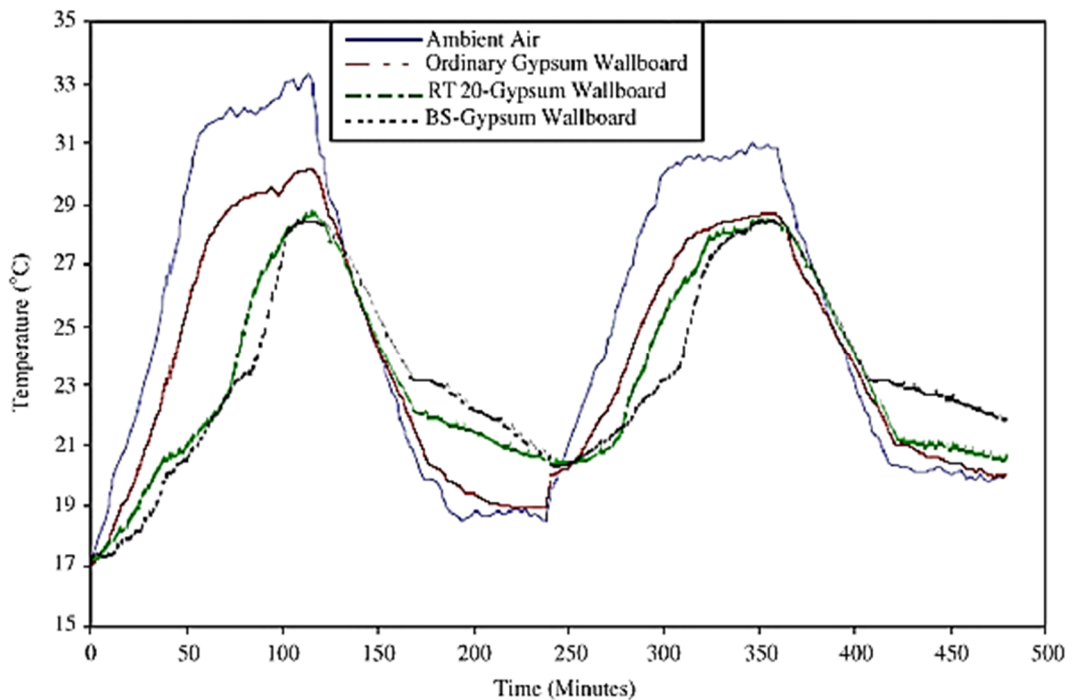
- Faasimuutosmateriaalilla täytetty seinä mahdollistaa 11-kertaisen energian varastointikyvyn.
- Ero lämpökonduktanssissa on $\pm 15\%$ riippuen faasimuutosmateriaalista.
- Taivutuslujuus ja yleinen kestävyys olivat samankaltaiset jäädytys-sulamissyklin jälkeen.
- Palonopeus oli faasimuutosmateriaaliseinässä hieman nopeampi kuin tavallisesti, mutta yleisellä tasolla tulenkestävyys on silti erinomainen.
- Seinällä oli täysi yhteensopivuus kiinnikkeiden, maalien ja tapettien kanssa.

Testissä käytetty faasimuutosmateriaali oli butyylistearaatin ja butyylipalmiaatin seos. Täytetty seinä sisälsi tätä faasimuutosmateriaalia 20 – 25 % seinän kokonaismassasta. [11]

Khudair et al. [53] tutkivat Kenisarinin ja Mahkamovin [11] mukaan myös faasimuutosmateriaalilla kyllästettyjen kipsilevyjen termistä suorituskykyä. Kokeissa kipsilevy upotettiin sulaan faasimuutosmateriaaliin ja pidettiin siellä useita minutteja. Käytetty kipsilevy oli kooltaan 100 mm × 100 mm × 10mm ja testatut faasimuutosmateriaalit oli parafiinipohjainen RT20 sekä butyylistearaatti. Valmiissa levyissä RT20:n massaosuus oli 23,2 % ja butyylistearaatin kohdalla 22 %. Näiden levyjen lämpöominaisuuksia verrataan kipsilevyyn, jota ei kyllästetty.

Seinälevyjen lisäksi faasimuutosmateriaali voidaan integroida kattorakenteisiin tai kattoon lisättäviin levyihin. Lämpösykli toteutettiin viemällä lämmintä ja kylmää ilmaa

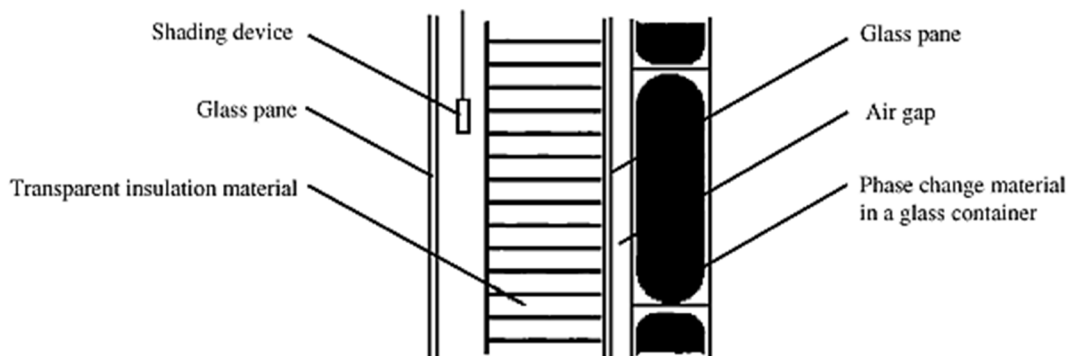
levyn yhdelle puolelle. Lämpimän ilman lämpötila oli 30–33 °C ja kylmän ilman lämpötila 17–20 °C, jolloin saatiin aikaan täydellinen sulaminen ja jäähmettyminen. Kuvassa 8.4 nähdään eri seinien käyttäytyminen syklin aikana.



Kuvaaja 8.4 Kipsiseinien käyttäytyminen termisessä syklistä [11]

Kokeessa ei huomattu, että faasimuutosmateriaali olisi lähtenyt irtoamaan seinälevystä, eikä energian varastointikapasiteetissa havaittu heikentymistä.

Yksi erikoisemmista seinärakenteiden sovelluksista on Manzin tutkimuksessa [54] esitetty valo läpäisevä seinä. Seinä koostuu läpinäkyvästä eristysmateriaalista sekä läpikuultavasta hydraattisuolasta. Faasimuutosmateriaali sijoitettiin kaupallisesti saatavilla oleviin lasisäiliöihin. Tällöin osa auringosta tulevasta säteilystä voidaan käyttää valaisuun. Kuvassa 8.7 on kaavio tästä prototyypistä.



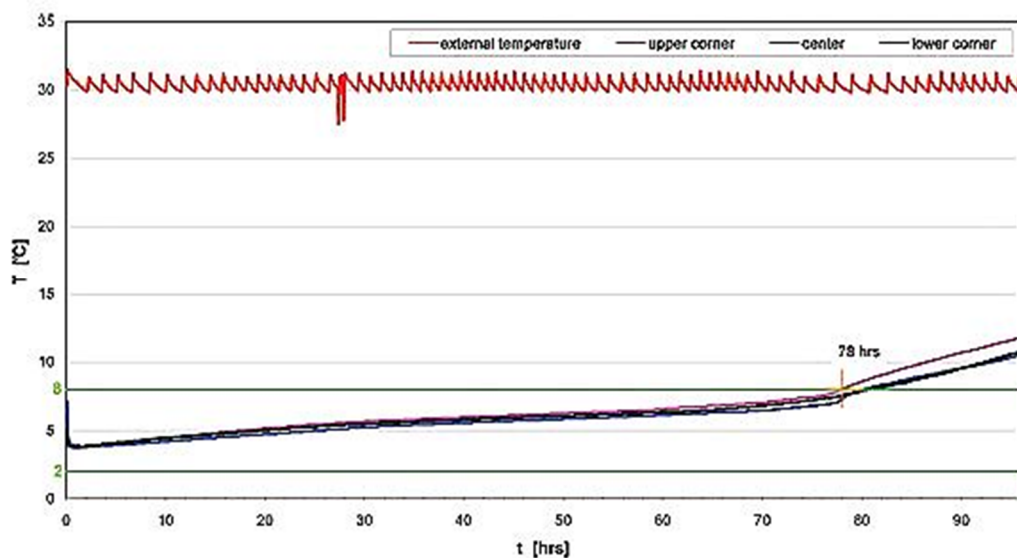
Kuva 8.7 Kaavio valoaläpäisevästä seinärakenteesta [54]

Alhaisissa lämpötiloissa hydraattisuola on kiinteässä kiteisessä muodossa, jolloin valon osuessa siihen se siroaa hajavaloksi. Faasimuutosmateriaaliin varastoitunut aurinkoenergia voidaan käyttää tilan lämmittämiseen. Lämpö siirtyy huoneeseen varastosäiliön sisäpinnalta konvektion sekä infrapunasäteilyn avulla. Toisella puolella sijaitseva

eristekerros vähentää lämpöhäviöitä ulkopuolelle. Jotta kesällä välttyttäisiin liian suurilta lämmöiltä, asennettiin seinän ulkokerrokseen hyvin auringonvaloa heijastava kierrekaihdin. Yöllä kierrekaihdin voidaan sulkea, jotta lämmityskausina lämpöhäviöitä voidaan vähentää. Faasimuutosmateriaalina käytettiin kaupallisesti saatavilla olevaa kalsiumkloridiheksahydraattia, jonka massasta on noin 5 % lisäaineita. Tutkimuksen tekijät olivat sitä mieltä, että rakennettu seinä toimi hyvin. Huonona puolena valitulla faasimuutosmateriaalilla tapahtui kiinteässä tilassa auringon säteilyn takaisinsirontaa, jolloin valon- ja lämmönsaanti heikentyi jonkin verran.

8.2 Lämpöherkkien materiaalien kuljetukset ja säilytys

Yleensä elintarvikkeita kuljettaessa on huolehdittava oikeasta lämpötilasta, jotta välttyttäisiin pilaantumiselta. Lisäksi pakasteet on kuljetettava niin, että ne eivät pääse sulamaan. Tilanne on myös sama, kun kuljetetaan lämpötilalle herkkiä lääkkeitä. Näissä molemmissa tapauksissa on mahdollista soveltaa faasimuutosmateriaaleja. Sovelluskohde on hyvin toimiva ja siksi tämän parissa työskenteleviä yrityksiä löytyykin monta. Toimijoita ovat muun muassa va-Q-tec AG, Rubitherm, Sofrigam, TCP reliable, PCM Thermal Solutions ja Biotrans. Yritysten tarjoamat ratkaisut koostuvat usein eristävästä säiliöstä ja niiden sisällä olevista pienemmistä pakkauksista, jotka sisältävät faasimuutosmateriaalia. Faasimuutosmateriaali voi olla myös paneeleissa, jotka ovat eristävän säiliön reunoilla tai pohjalla. Kuvaajassa 8.5 on lämpötiläkäyrät va-Q-tecin tarjoamasta va-Q-box kuljetussäiliöstä.

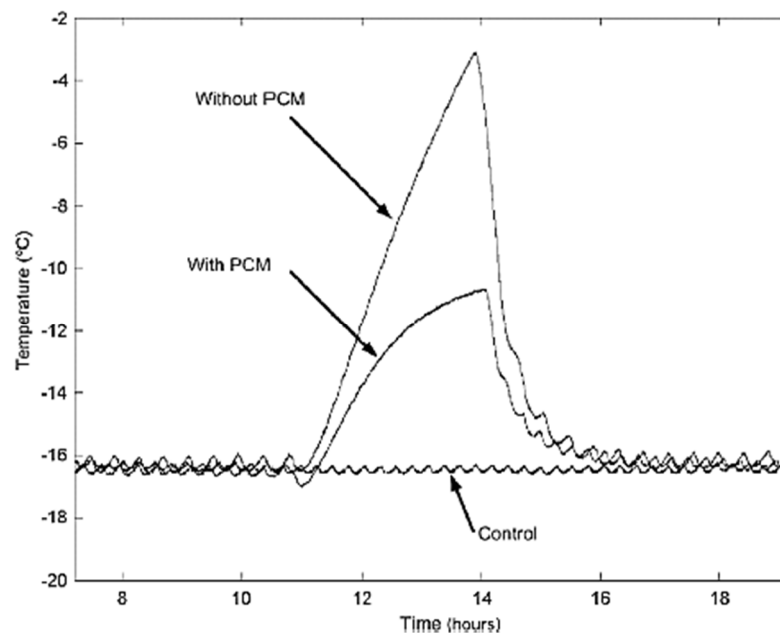


Kuvaaja 8.5 va-Q-box säiliön lämpötila ajan kuluessa [55]

Säiliö on ulkopuolelta laajennettua polypropeeni vaahtomuovia (EPP) ja sisäpuoli polypropeenia. Kuvaajan esimerkissä oli käytetty yrityksen omia faasimuutosmateriaalipakkauksia. Näitä oli 10 kappaletta ja niiden koko oli 10 litraa. Käytetyn faasimuutosmateriaalin sulamislämpötila oli 4 celsiusta. Lisäksi säiliössä oli täytteenä 2 kg lääkepulloja.

Ulkoisen lämpötilan ollessa koko ajan 30 °C huomataan että tuotteiden lämpötila pysyy kolmen vuorokauden ajan lämpötilavälillä 2 - 8 °C. Säiliön sisämitat ovat 343 mm x 343 mm x 256 mm ja siinä on mahdollista käyttää myös eri sulamislämpötilan faasimuutosmateriaaleja. [55]

Kuljetusten lisäksi faasimuutosmateriaalit soveltuvat myös erilaisiin kylmävarastoihin käytettäväksi. Niistä on apua erityisesti tilanteissa, jossa sähkön tai energian saanti keskeytyy. Tällöin faasimuutosmateriaalit auttavat pitämään lämpötilan alhaisena kunnes jäähdyttimet alkavat jälleen toimia. Gin ja Farid [56] tutkivat lämpötilan vaihtelun vaikutuksia jäätelöön ja lihaan ja selvittivät miten faasimuutosmateriaalit ovat apuna kylmävarastoissa. Kokeissa käytetty faasimuutosmateriaali oli veden ja ammoniumkloridin eutektinen seos, jonka sulamispiste oli -15,4 °C. Materiaali oli pakattu 10 mm paksujen alumiinilevyjen sisään. Testattavat elintarvikkeet olivat kaksi 1 litran jäätelöä sekä 28 1 cm³ kokoisia lihakuutioita. Jäätelön käyttäytymistä analysoitiin sen kiteiden koon avulla. Kun jäätelöä pidetään lämpötilassa -16 °C, sen kiteiden koko ei muutu juuri lainkaan. Tällöin kiteiden koko oli 40–50 µm. Kokeet suoritettiin niin että ensimmäisenä päivänä jäähdytys lopetettiin kolmeksi tunniksi. Seuraavana päivänä jäähdytys oli pois päältä 2 tuntia. 2 viikon jälkeen jäätelökiteiden koko oli 70–80 µm. Vastaavassa kokeessa, jossa faasimuutosmateriaali oli käytössä, kiteiden koko säilyi 40–50 µm:ssä. Pakastimen lämpötila ilman faasimuutosmateriaalia kävi -3 °C:ssa jäähdyttämisen lakattua. Faasimuutosmateriaalien kanssa lämpötila kävi vain -11 °C:ssa. Tämä nähdään alla olevassa kuvaajassa 8.6.



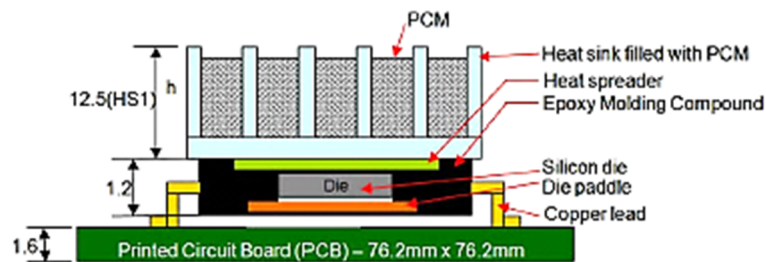
Kuvaaja 8.6 pakastimen lämpötila jäähdytyksen keskeytyessä [56]

Lihan säilyvyyttä testattiin sen veden tihkumisen häviön avulla. Tuoreen lihan tihkumisen häviö on noin 6 %. Ilman faasimuutosmateriaalia kahden viikon jälkeen tihkumisen häviö oli 17 %. Faasimuutosmateriaalin kanssa häviö nousi ainoastaan 10 %:iin. Pakastimen toimiessa täysin kahden viikon ajan häviö oli 11 %. [56]

8.3 Elektroniikka

Elektroniikka on yksi lupaavista faasimuutosmateriaalien sovelluskohteista. Erityisesti erilaisten mobiililaitteiden jäähdyttämistä on tutkittu paljon. Faasimuutosmateriaalit ovat hyvin soveltuvia mobiililaitteille, koska niiden käyttö on luonteeltaan vaihtelevaa. Laitteiden ollessa lepotilassa, faasimuutosmateriaalilla on mahdollisuus luovuttaa lämpö ja on siten valmis taas seuraavaan käyttökertaan. Tämän lisäksi pienillä laitteilla ei ole mahdollista käyttää esimerkiksi perinteisiä konvektioon perustuvia jäähdytysratkaisuja, koska ne vaativat paljon tilaa ja yleensä myös aktiivisen ilmanvaihdon. Faasimuutosmateriaaliin perustuva lämpökaivo voidaan rakentaa esimerkiksi kapseloimalla kiinteä faasimuutosmateriaali ohuen metallin sisään. Jotta jäähdytys toimisi optimaalisesti, ei laitteen käyttöä tulisi jatkaa sen vaiheen jälkeen, jossa faasimuutosmateriaali on vaihtanut faasia täysin. Lämmön varastointikyvyn lisäksi erittäin tärkeä materiaaliominaisuus tässä sovelluksessa on lämmönjohtuminen. Materiaalin on kyettävä siirtämään lämpöä tehokkaasti laitteen käytön aikana sekä laitteen ollessa lepotilassa, jottei laite pääsisi ylikuumentamaan, ja jotta jähmettyminen ja lämmön luovutus tapahtuisi riittävän nopeasti.

Kandasamy et al. [57] tutkivat faasimuutosmateriaalin käyttöä elektronisten komponenttien jäähdytyslevyssä. Kuvassa 8.8 on kaavio kokeessa olleesta järjestelystä. Faasimuutosmateriaalina käytettiin parafiinivahaa, jonka sulamislämpötila oli noin 55 °C. Kokeessa komponentille syötetty teho oli välillä 2–6 W.



Kuva 8.8 Faasimuutosmateriaalilla kyllästetty jäähdytyslevy [57]

Elektroniikassa jäähdytyksessä tulisi välttää suuria lämpötiloja ja suosia järjestelmän lämpötilan pitämistä pidemmän aikaa alhaisessa lämpötilassa. Kokeessa todettiin, että tämä on mahdollista käytetyn faasimuutosmateriaalin avulla. Tutkimuksessa tehtiin myös kolmiulotteinen simulaatio ja siitä saadut numeeriset tulokset sopivat hyvin yhteen kokeellisen osuuden kanssa. [57; 58]

Pelkän jäähdytyksen lisäksi faasimuutosmateriaaleja voidaan hyödyntää elektronisten laitteiden lämpötilasuojauksessa. Aster on yritys, joka on keskittynyt insinööri-tekniikkaan. Yritys tarjoaa myös faasimuutosmateriaaleihin perustuvia ratkaisuja televiestinnässä käytettävän elektroniikan suojaamiseen. Esimerkiksi lähetystornien luona sijaitsevat suojarakennukset ovat käytännöllinen kohde faasimuutosmateriaaleille. [59] Elektroniikan suojausta tarvitaan myös avaruudessa käytettävissä järjestelmissä. Esimerkiksi satelliitteihin kohdistuu suuria lämpötilan muutoksia avaruudessa, jolloin ne ovat käyttökelpoinen kohde faasimuutosmateriaaleille. Lisäksi satelliiteilla voidaan

hyödyntää lämpösähkögeneraattoreita, jolloin faasimuutosmateriaali toimisi niiden voimanlähteenä. [20]

Faasimuutosmateriaaleja on mahdollista käyttää myös elektronisten komponenttien ja jäähdytyslevyjen välissä. Tällöin materiaalin sulaessa saadaan komponentin ja jäähdytyslevyn väliin parempi kosketuspinta, joka on hyödyllinen lämmönsiirtymisen kannalta. Tällaisessa sovelluksessa ei materiaalin lämmön varastointiominaisuuksilla ole juuri väliä ja lämmönsiirron tehokkuus on erittäin tärkeässä asemassa. Tällaiset faasimuutosmateriaalit on valmistettu korvaamaan erilaisia rasvoja sekä pii- ja hopeatahnoja, joita on perinteisesti käytetty lämmönsiirron rajapintoina tällaisissa sovelluksissa. Yhdysvalloissa sijaitseva Bergquist on yksi tällaisten faasimuutosmateriaalien valmistajista. [60]

8.4 Tekstiilit

Tekstiilit ja vaatetus ovat yksi selkeistä faasimuutosmateriaalien sovelluskohteista lämmönsäätelyn takia. Vaatteiden pääasiallisena tarkoituksena on toimia suojana erilaisten ympäristöjen epäsopeisiin lämpötiloihin. Tämä tapahtuu luomalla vakaa mikroilmasto ihmisen ihon ja vaatekerroksen välille, jotta kehon lämmönsäätelyjärjestelmä toimii normaalisti ulkoisen lämpötilan tai fyysisen aktiivisuuden muuttuessa. Kun vaatekappaleeseen lisätään termoaktiivisia materiaaleja (esimerkiksi faasimuutosmateriaalia) puskuroimaan lämpötilan muutoksia, saadaan vaatteelle ylimääräisiä lämpöominaisuuksia tavallisten eristävien ominaisuuksien lisäksi. Faasimuutosmateriaaleilla on tällöin mahdollista absorboida lämpöä kehosta korkean aktiviteetin aikana tai korkean lämpötilan ympäristöstä. Kylmissä ympäristöissä ne toimivat toiseen suuntaan ja jakavat sekä vapauttavat lämpöä. Vaatesovelluksiin soveltuvat faasimuutosmateriaalien faasimuutoslämpötilan tulisi olla noin 18 – 35 °C välillä, jolloin ne toimivat ihmisen mukavuusalueella. Parafiinivahat käyvät hyvin tekstiilisovelluksiin, koska niillä on korkea sulamislämpö, sopiva sulamislämpötila, kemiallinen inerttiys sekä ne ovat myrkyttömiä. Muita mahdollisia materiaalityyppejä ovat polyeteeniglykolit, rasvahapot sekä näiden johdannaiset. Tällä hetkellä lämpövarasto- ja lämmönsäätötekstiilien valmistus pitää sisällään seuraavat menetelmät:

- Mikrokapseloidun faasimuutosmateriaalin sisällyttäminen kuituihin, kankaisiin ja vaahtoihin
- Kuitujen märkä- tai sulakehruu erilaisilla faasimuutosmateriaaleilla
- Faasimuutosmateriaalien sekoittaminen sideaineeseen, joilla päällystetään kangas
- Vaahtojen impregnoiminen faasimuutosmateriaalilla

Materiaalivalinnan ja valmistusmenetelmien lisäksi vaatteiden valmistuksessa on otettava myös muita seikkoja huomioon, jonka takia faasimuutosmateriaalien käyttö tässä sovelluskohteessa on erityisen hankalaa. Lämmönjohtavuus, ilman ja veden läpäisy, paksuus, joustavuus sekä mekaaninen kestävyys ovat vaatteilla ominaisuuksia, joista on

vaikea tinkiä. Esimerkiksi faasimuutosmateriaalin lisäys kuituihin, kankaisiin tai vaahtoon lisää syntyvän tekstiilirakenteen massaa sekä vähentää sen lujuutta ja joustavuutta. [19]

Faasimuutosmateriaaleilla muokattuja tekstiileitä on mahdollista käyttää muun muassa avaruuspuvuissa ja niiden hanskoissa, urheilu- ja liikuntavaatteissa, patjoissa ja tyynyissä sekä kengissä. Näiden tekstiilien markkinat suuntautuvat yhä enemmässä määrin kohti kuluttajatuotteita. Esimerkiksi markkinoilta löytyy jo kaupallisia kuitukankaita, joihin on sisällytetty mikrokapseloitua faasimuutosmateriaalia. [61]

9 YHTEENVETO

Tässä työssä selvitettiin kirjallisuuslähteiden perusteella erilaisten faasimuutosmateriaalien toimintaperiaatteita, ominaisuuksia, faasimuutosmateriaalien käytön edellytyksiä, faasimuutosmateriaaliteollisuuden nykytilaa sekä tärkeimpiä sovelluskohteita.

Käytetyimmät materiaalityypit tällä hetkellä koostuvat suolahydraateista sekä parafiineista ja parafiinivahoista. Suolahydraateilla on ryhmistä paras lämpöenergian varauskyky, mutta erilaiset ongelmat rajoittavat niiden käyttöä. Parafiinit eivät pysty varastoimaan lämpöenergiaa yhtä paljon kuin suolahydraatit, mutta niiden muut ominaisuudet soveltuvat erinomaisesti faasimuutosmateriaalien sovelluksiin. Muita hyviä materiaalivaihtoehtoja ovat rasvahapot sekä erilaiset yhdistelmäaerogelit, joissa on usein polymeerejä mukana. Näissä komposiiteissa polymeeri toimii yleensä rakenteen kantavana osana, jonka sisällä on varsinainen faasimuutosmateriaali.

Polymeerejä käytetään myös faasimuutosmateriaalien kapseloinnissa, joka on usein välttämättömyys materiaalien toiminnalle. Kapselointi voidaan toteuttaa pääasiassa joko makro- tai mikrokapseloimalla. Makrokapseloinnissa on mahdollista käyttää myös metallisia säiliöitä ja yleisen määritelmän mukaan niiden halkaisija on yli 1 cm. Mikrokapseloiden koot vaihtelevat yleensä muutamasta mikrometrinä millimetriin. Kapseloinnin tarkoituksena on muun muassa estää sulan faasimuutosmateriaalin pois pääsy rakenteesta.

Yksi tärkeimmistä faasimuutosmateriaalien parannuskohteista on lämmönsiirto. Lämmönsiirron tehokkuus on erityisen tärkeää, jos halutaan saavuttaa nopea lämpöenergian varaus ja purkaminen. Tällöin myös energiatehokkuus kasvaa. Mahdollisia lämmönsiirtoa parantavia menetelmiä ovat varastosäiliöiden rivoitus, teräsrenkaiden tai korkean johtavuuden partikkelien lisääminen materiaaliin, usean eri sulamislämpötilan faasimuutosmateriaalien yhtäaikainen käyttö sekä mikrokapselointi.

Faasimuutosmateriaaliteollisuus ei ole tällä hetkellä kovin laaja-alainen, mutta sille odotetaan voimakasta kasvua lähivuosina. Tällä hetkellä teollisuus on keskittynyt lähinnä rakentamiseen sekä lämpöherkkien materiaalien kuljettamiseen. Alalla toimivia yrityksiä ei ole kovin paljon ja niiden joukossa on tapahtunut jonkin verran vaihtuvuutta. Suurimmat varsinaiset materiaalien ja erilaisten järjestelmien toimittajat tällä hetkellä ovat Rubitherm, Climator, Cristopia ja EPS Ltd.

Yleisimmät sovellukset ovat huoneilman lämpötilan tasaaminen ja lämpöherkkien materiaalien kuljetukset. Faasimuutosmateriaalien hyödyntäminen rakennuksissa voidaan toteuttaa joko aktiivisilla järjestelmillä tai passiivisesti, jolloin materiaali integroidaan rakenteisiin. Uusia sovelluskohteita löytyy tekstiileistä sekä elektroniikasta. Erityisesti tekstiileiltä odotetaan suurta kasvua faasimuutosmateriaalien markkinoilla.

Faasimuutosmateriaalien tutkimus on ollut käynnissä jo pidemmän aikaa ja sen tulokset alkavat näkymään hiljalleen erilaisissa rakennusprojekteissa sekä uusissa sovel-luskohteissa. Faasimuutosmateriaalien toimivuus on osoitettu useissa projekteissa ym-päri maailmaa ja niiden avulla on mahdollista saavuttaa huomattavat energiasäästöt. Vaikka faasimuutosmateriaalien käyttö ei ole tehnyt vielä suurta läpimurtoa yleisessä rakentamisessa tai muissa sovelluksissa, ennustetaan niiden käytölle suurta kasvua lähi-tulevaisuudessa. Tämän mahdollistaminen vaatii standardien luomista materiaaliominaisuuksien mittaamiselle sekä faasimuutosmateriaalien hyödyntämiselle rakennuksissa. Faasimuutosmateriaalit ovat hyvä apuväline rakennusten energiatehokkuuden lisäämi-seen ja oikeanlaisella suunnittelulla niitä voidaan hyödyntää onnistuneesti.

LÄHTEET

- [1] Harold C. Weber, William A. Steele. 2008. Heat. AccessScience. McGraw-Hill Companies. Saatavissa: <http://www.accessscience.com>
- [2] Paul J. Bender. 2008. Internal energy. AccessScience. McGraw-Hill Companies. Saatavissa: <http://www.accessscience.com>
- [3] Mary Anne White. 2008. Heat storage systems. AccessScience. McGraw-Hill Companies. Saatavissa: <http://www.accessscience.com>
- [4] Enthalpy of fusion and enthalpy of vaporization [WWW]. [viitattu 2.3.2012]. Saatavissa: <http://chemed.chem.wisc.edu/chempaths/GenChem-Textbook/Enthalpy-of-Fusion-and-Enthalpy-of-Vaporization-842.html>
- [5] Regin, A., Solanki, S.C. & Saini, J.S. 2007. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews [verkkolehti]. 12(2008), pp. 2438-2458. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.009>
- [6] Khudhair, A.M. & Farid, M.M. 2007. Use of phase change materials for thermal comfort and electrical energy peak load shifting: experimental investigations. Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol. I – Vol. V). Berlin Heidelberg 2009, Springer. pp. 283—288. Saatavissa: <http://www.springerlink.com/content/k835805866461358/>
- [7] Lázaro, A., Günther, E., Mehling, H. & Hiebler, S. 2006. Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials. Measurement Science and Technology [verkkolehti]. 17 (2006), pp. 2168-2174. Saatavissa: <http://iopscience.iop.org/0957-0233/17/8/016>
- [8] Zalba, B., Marín, J., Cabeza, F., Mehling, H. 2002. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. Applied Thermal Engineering [verkkolehti]. 23(2003), pp. 251—283. Saatavissa: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00192-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00192-8)
- [9] Holman, J.P. Heat Transfer 8th ed. McGraw-Hill Companies 1997. 696 p.
- [10] Lienhard IV, J. & Lienhard V, J. 2011. A heat transfer textbook. Cambridge, Massachusetts. Phlogiston Press. 755p. Saatavissa: <http://web.mit.edu/lienhard/www/ahtt.html>

- [11] Kenisarin, M., Mahkamov, K. 2006. Solar energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [verkkolehti]. 11(2007), pp. 1913—1965. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.005>
- [12] Paraffin hydrocarbon. [WWW]. [viitattu 5.3.2012]. Saatavissa: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/442584/paraffin-hydrocarbon>
- [13] Cabeza, L.F., Castell, A., Barreneche, C., Gracia, A.de & Fernández, A.I. 2010. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [verkkolehti]. 15(2011), pp. 1675—1695. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.018>
- [14] Rubitherm GmbH. [WWW]. [viitattu 20.4.2012]. Saatavissa: <http://www.rubitherm.de/english/index.htm>
- [15] Anneken, D., Both, S., Christoph, R., Fieg, G., Steinberner, U. & Westfechtel, A. 2006. Fatty Acids. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Saatavissa: doi:10.1002/14356007.a10_245.pub2
- [16] Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R. & Buddhi, D. 2007. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [verkkolehti]. 13(2009), pp. 318—345. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>
- [17] Saturated fatty acids. [WWW]. [viitattu 10.3.2012]. Saatavissa: <http://www.cyberlipid.org/fa/acid0001.htm#1>
- [18] Sari, A. 2005. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability. *Applied Thermal Engineering* [verkkolehti]. 25(2005), pp. 2100—2107. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.01.010>
- [19] Sarier, N. & Onder, E. 2012. Organic phase change materials and their textile applications: An overview. *Thermochimica Acta* [verkkolehti]. 54pp. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.013>
- [20] Sharma, S.D. & Sagara, K. 2005. Latent heat storage materials and systems: a review. *International Journal of Green Energy* [verkkolehti]. 2(2005), pp. 1—56. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1081/GE-200051299>

- [21] Zhou, X.-M. 2008. Preparation and Characterization of PEG/MDI/PVA Copolymer as Solid-Solid Phase Change Heat Storage Material. *Journal of Applied Polymer Science* [verkkolehti]. 113(2009), pp. 2041—2045. Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.29923/pdf>
- [22] Peurla, A. 2008. Lämpövaraajien materiaalikehitys. Tampereen Teknillinen Yliopisto. 88p.
- [23] Kenisarin, M. & Kenisarina, K. 2012. Form-stable phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [verkkolehti]. 16(2012), pp. 1999—2040. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.015>
- [24] Wang, Y., Xia, T., D., Feng, H., X. & Zhang, H. 2011. Stearic acid/polymethylmethacrylate composite as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage. *Renewable energy* [verkkolehti]. 36(2011), pp. 1814—1820. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2010.12.022>
- [25] Sari, A. & Karaipekli, A. 2009. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [verkkolehti]. 93(2009), pp. 571—576. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.057>
- [26] Krupa, I., Miková, G. & Luyt, A. 2007. Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends. *European Polymer Journal* [verkkolehti]. 43(2007), pp. 4695—4705. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.022>
- [27] Sari, A. 2004. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties. *Energy conversion and management* [verkkolehti]. 45(2004), pp. 2033—2042. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2003.10.022>
- [28] Sari, A., Akcay, M., Soylak, M. & Onal, A. 2005. Polymer-stearic acid blends as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 64(2005), pp. 991—996. Saatavissa: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/5380/1/JSIR%2064%2812%29%20991-996.pdf>
- [29] Chen, C., Wang, L. & Huang, Y. 2008. A novel shape-stabilized PCM: Electrospun ultrafine fibers based on lauric acid/polyethylene terephthalate composite. *Materials Letters* [verkkolehti]. 62(2008), pp. 3515—3517. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.03.034>

- [30] Cristopia Energy Systems. [WWW]. [viitattu 15.4.2012]. Saatavissa: <http://www.cristopia.com/cristopia/indexCristopia.html>
- [31] Mehling, H. & Cabeza, L.F. 2007. Phase change materials and their basic properties. *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption* [verkkolehti]. 234(2007), pp. 257—277. Saatavissa: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-5290-3_17
- [32] Zhang, H. & Wang, X. 2009. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [verkkolehti]. 332(2009), pp. 129—138. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.09.013>
- [33] Agyenim, F., Hewitt, N., Eamis, P. & Smyth, M. 2010. A review of materials, heat transfer and phase change formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [verkkolehti]. 14(2010), pp. 615—628. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.015>
- [34] Velraj, R., Seeniraj, R., V., Hafner, B., Faber, C. & Schwarzer, K. 1998. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy* [verkkolehti]. 65(1999), pp. 171—180. Saatavissa: [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00128-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00128-5)
- [35] Mettawee, E.-B., S. & Assassa, G., M., R. 2006. Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy* [verkkolehti]. 81(2007), pp. 839—845. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2006.11.009>
- [36] Jegadheeswaran, S. & Pohekar, S., D. 2009. Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [verkkolehti]. 13(2009), pp. 2225—2244. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.024>
- [37] Cui, H., Yuan, X. & Hou, X. 2003. Thermal performance analysis for a heat receiver using multiple phase change materials. *Applied Thermal Engineering* [verkkolehti]. 23(2003), pp. 2353—2361. Saatavissa: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311\(03\)00210-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311(03)00210-2)
- [38] Nakaso, K., Teshima, H., Yoshimura, A., Nogami, S., Hamada, Y. & Fukai, J. 2008. Extension of heat transfer area using carbon fiber cloths in latent heat thermal energy storage tanks. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [verkkolehti]. 47(2008), pp. 879—885. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.02.001>

- [39] Hawlader, M.N.A., Uddin, M.S. & Khin, M.M. 2003. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied Energy* [verkkolehti]. 74(2003), pp. 195—202. Saatavissa: [http://dx.doi.org/10.1016/S0306-2619\(02\)00146-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0306-2619(02)00146-0)
- [40] Özonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H.Ö. & Evliya, H. 2005. Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material. *International Journal of Energy Research* [verkkolehti]. 30(2006), pp. 741—749. Saatavissa: doi: 10.1002/er.1177
- [41] Advanced Phase Change Material (PCM) Market: Global Forecast. 2010. [WWW]. [viitattu 20.4.2012]. Saatavissa: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/pcm-market-250.html>
- [42] Climator. [WWW]. [viitattu 20.4.2012]. Saatavissa: <http://www.climator.com/en/home/>
- [43] PCM Products Ltd. [WWW]. [viitattu 23.4.2012]. Saatavissa: <http://www.pcmproducts.net/home.htm>
- [44] Environmental Process Systems Ltd. [WWW]. [viitattu 23.4.2012]. Saatavissa: <http://www.epsLtd.co.uk/home.htm>
- [45] Micronal PCM, BASF. [WWW]. [viitattu 25.4.2012]. Saatavissa: http://www.micronal.de/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_290810
- [46] Delta PCM, Dörken. [WWW]. [viitattu 25.4.2012]. Saatavissa: <http://www.doerken.de/bvf-en/produkte/pcm/index.php>
- [47] Outlast Technologies. [WWW]. [viitattu 21.5.2012]. Saatavissa: <http://www.outlast.com/en/>
- [48] PCM Express, Valentin software. [WWW]. [viitattu 25.4.2012]. Saatavissa: <http://www.valentin.de/en/products/pcm/58/pcm-express>
- [49] Zhang, Y., Zhou, G., Lin, K., Zhang, Q. & Di, H. 2006. Application of latent heat thermal energy storage in buildings: State-of-the-art and outlook. *Building and environment* [verkkolehti]. 42(2007), pp. 2197—2209. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.07.023>

- [50] Jurinak, J.J. & Khalik, S.I. 1978. Properties optimization for phase change energy storage in air based solar heating systems. *Solar Energy* [verkkolehti]. 21(5), pp. 377—383. Saatavissa: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X\(78\)90169-X](http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X(78)90169-X)
- [51] Klein, S.A. & Beckman, W.A. 1979. A general design method for closed loop solar systems. *Solar Energy* [verkkolehti]. 22(3), pp. 269—282. Saatavissa: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X\(79\)90142-7](http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X(79)90142-7)
- [52] Cabeza, L.F., Castellón, C., Nogués, M., Medrano, M., Leppers, R. & Zubillaga, O. 2006. Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings. *Energy and buildings* [verkkolehti] 39(2007), pp. 113—119. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.03.030>
- [53] Khudhair, A., Farid, M., Ozkan, N. & Chen, J. 2003. Thermal Performance and mechanical testing of gypsum wallboard with latent heat storage. *Proceedings of the EM4 Indore workshop IEA ECES IA annex 17, 21-24 April 2004, Indore, India.*
- [54] Manz, H., Eglolf, P.W., Suter, P. & Goetzberger, A. 1997. TIM-PCM external wall system for solar space heating and daylighting. *Solar energy* [verkkolehti]. 61(6), pp. 369—379. Saatavissa: [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X\(97\)00086-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X(97)00086-8)
- [55] va-Q-tec. [WWW]. [viitattu 28.4.2012]. Saatavissa: <http://www.va-q-tec.com/en/Products-70,2752.html>
- [56] Gin, B. & Farid, M. 2010. The use of PCM panels to improve storage conditions of frozen food. *Journal of Food Engineering* [verkkolehti]. 100(2010), pp. 372—376. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.04.016>
- [57] Kandasamy, R., Wang, X. & Mujumdar, A.S. 2007. Transient cooling of electronics using phase change material (PCM)-based heat sinks. *Applied Thermal Engineering* [verkkolehti]. 28(2008), pp. 1047—1057. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.06.010>
- [58] Kandasamy, R., Wang, X. & Mujumdar, A.S. 2006. Application of phase change materials in thermal management of electronics. *Applied Thermal Engineering* [verkkolehti]. 27(2007), pp. 2822—2832. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.12.013>
- [59] Aster Telecom Shelters. [WWW]. [viitattu 4.5.2012]. Saatavissa: http://aster.in/pes/telecom_shelters.html

[60] The Bergquist Company. [WWW]. [viitattu 5.5.2012]. Saatavissa:
<http://www.bergquistcompany.com/>

[61] Mondal, S. 2007. Phase change materials for smart textiles – An overview. Applied Thermal Engineering [verkkolehti]. 28(2008), pp. 1536—1550. Saatavissa:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.08.009>