

dr inż. Michał Musiał^{1*)}

ORCID: 0000-0002-8001-5733

prof. dr hab. inż. Lech Lichotał¹⁾

ORCID: 0000-0002-1241-1056

prof. CSc. Ing. Dusan Katunsky²⁾

ORCID: 0000-0002-6436-5792

Modeling the thermal behavior of phase-change materials in a thermal energy storage system

Modelowanie funkcjonowania cieplnego materiałów zmiennofazowych w zasobniku ciepła

DOI: 10.15199/33.2026.05.02

Abstract. The article presents an analysis of the accuracy of a computational model for the thermal behavior of three various phase-change materials belonging to the group of saturated aliphatic hydrocarbons and their derivatives. The analysis included empirical studies of the phase change enthalpy values of these three materials differing in the number and sharpness of peaks. The model was verified using empirical results and the quasi-Newton method. The results for the slope coefficient and the coefficient of determination between the calculated and empirical values are 1,05 and 0,99%, respectively.

Keywords: heat storage modeling; phase-change materials; thermal energy storage.

Streszczenie. W artykule przedstawiono analizę dotyczącą poprawności modelu obliczeniowego, funkcjonowania cieplnego trzech różnych materiałów zmiennofazowych w przypadku grupy nasyconych węglowodorów alifatycznych i ich pochodnych. Analiza obejmowała badania empiryczne wartości entalpii przemiany fazowej tych trzech materiałów różniących się liczbą oraz ostrością pików. Weryfikacji modelu za pomocą wyników empirycznych dokonano przy użyciu metody quasi-Newtona. Wyniki współczynnika kierunkowego oraz determinacji wielkości obliczeniowych i empirycznych wynoszą 1,05 i 0,99%.

Słowa kluczowe: modelowanie magazynowania ciepła; materiały zmiennofazowe; magazyn ciepła.

The increase of thermal capacity is currently one of the passive approaches to reducing the heating and cooling demand of buildings. This can be achieved either through sensible heat storage within the specific heat capacity of the storage medium, or by utilizing phase transitions. In latent heat storage systems, phase-change materials (PCMs) of various chemical compositions and physical properties are employed, enabling isothermal heat storage within a desired temperature range. Organic compounds commonly used as PCMs in construction and building heating systems include saturated aliphatic hydrocarbons and their derivatives, such as alcohols, carboxylic acids, and esters [1]. Their enthalpy of melting/solidification ranges from 90 to 280 J/g, while their thermal conductivity in the solid state is $\lambda = 0.1 \div 0.3$ W/m·K. Moreover, they exhibit suitable physical properties under conditions of repeated heating and cooling cycles. However, a significant drawback of these materials is their relatively low autoignition temperature, typically between 150 and 180°C, as well as their low thermal conductivity in the solid state, which considerably limits the efficiency of heat recovery from storage. Inorganic phase-change materials are used less frequently; examples include salt hydrates of light

Zwiększenie pojemności cieplnej jest obecnie jednym ze sposobów biernego wpływu na zmniejszenie zapotrzebowania na ciepło i chłód budynków. Może to odbywać się przez magazynowanie ciepła w zakresie ciepła właściwego ośrodka magazynującego, jak i wykorzystując przemianę fazową. W systemach zmiennofazowych magazynów ciepła wykorzystywane są materiały zmiennofazowe (ang. *phase-change materials* PCM) o różnej budowie chemicznej i właściwościach fizycznych, lecz umożliwiające izotermiczne magazynowanie ciepła w pożądanym zakresie temperatury. Jako materiały zmiennofazowe stosowane w budownictwie oraz systemach ogrzewczych budynków wykorzystywane są związki organiczne, takie jak: alifatyczne węglowodory nasycone oraz ich alkohole, kwasy karboksylowe, estry [1]. Ich entalpia topnienia/krzepnięcia wynosi 90 ÷ 280 J/g, a przewodność cieplna w stanie stałym $\lambda = 0,1 \div 0,3$ W/m · K. Ponadto mają odpowiednie właściwości fizyczne w przypadku ich intensywnego nagrzewania i schładzania. Niewątpliwą wadą tych materiałów jest ich stosunkowo niska temperatura samozapłonu wynosząca 150 ÷ 180°C oraz mała przewodność cieplna materiału zmiennofazowego w stanie stałym, co powoduje istotne ograniczenia w odzyskiwaniu magazynowanego ciepła. Rzadziej stosowane są nieorganiczne materiały zmiennofazowe, np. hydraty soli metali lekkich oraz mieszaniny eutektyczne [2]. W tym przypadku, izotermiczne magazynowanie ciepła związane jest z wiązaniem w strukturze soli wody krystalizacyjnej. Nieorganiczne ma-

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury

²⁾ Technical University of Košice, Faculty of Civil Engineering

*) Correspondence address: mmusial@prz.edu.pl

metals and eutectic mixtures [2]. In these systems, isothermal heat storage is associated with the binding of water of crystallization within the salt structure. Inorganic PCMs of this type are characterized by melting/solidification enthalpy values ranging from 100 to 350 J/g, thermal conductivity in the solid state of $\lambda = 0.3 - 1.1$ W/m·K, and high resistance to autoignition [3]. However, they are sensitive to intensive heating and cooling cycles. Additionally, during heat absorption, the water of crystallization tends to separate from the solid salt phase. For most salt hydrates, the reverse process (heat release), involving the reabsorption of crystallization water, is significantly hindered by the sedimentation of solid salt particles. As a result, this process is often irreversible, and phase-change materials exhibiting such behavior are referred to as incongruent.

Another group of phase-change materials consists of eutectic compounds and mixtures, which are characterized by variability in the number of phases in which they can exist under the same conditions of component concentration, pressure, and temperature. These changes result from the spatial arrangement of individual components relative to one another, forming structures with higher or lower internal energy. For this reason, this group of phase-change materials is rarely used directly as a component of structural elements or building equipment.

An important property of phase-change materials is their ability to transfer heat in the solid state. In the case of organic PCMs, their thermal conductivity in the solid phase (0.1 – 0.3 W/m·K) significantly limits the recovery of previously stored heat [3]. This effect is particularly evident in large-scale thermal energy storage units. When the thickness of the PCM layer exceeds approximately 1.5 cm, overheating of the liquid phase occurs during heating, leaving deeper layers unmelted. During heat release, the inner layers of the molten PCM become surrounded by an increasingly thick solid layer, which generates progressively higher thermal resistance. For this reason, organic phase-change materials are often modified using materials with high thermal conductivity, such as copper shavings or powder [4], aluminum [5], graphene, activated carbon [6], nanoparticles [7], fullerenes, or zeolites [8].

In the construction sector, phase-change materials can be applied either directly or in the form of macro-packages, capsules, microcapsules, or as additives to polymer coatings [9]. The method of application depends primarily on the location and type of use of the material. Examples include glazing coatings, admixtures for mortars [10], concretes [11], gypsum [12], or components of thermal energy storage systems and photovoltaic installations. The chosen form of the phase-change material directly affects both its heat storage capacity and the efficiency of heat distribution. Coated granulates or microgranulates, which are convenient to use, typically contain about 40 – 60% of pure phase-change material. As a result, the effective enthalpy of phase transition of such granulates ranges from 90 to 130 J/g. Significantly higher enthalpy values of melting/solidification are exhibited by phase-change materials in their bulk (unencapsulated) form; however, their practical application is limited by the need to ensure adequate sealing

Materiały zmiennofazowe z tej grupy cechują się wartościami entalpii topnienia/krzepnięcia wynoszącymi 100 ÷ 350 J/g oraz przewodnością cieplną w stanie stałym $\lambda = 0,3 - 1,1$ W/m·K i dużą odpornością na samozapłon [3]. Są one jednak wrażliwe na intensywne nagrzewanie i schładzanie. Ponadto w trakcie pochłaniania ciepła powodują oddzielanie wody krystalizacyjnej od części stałej soli. W przypadku większości hydratów soli proces odwrotny (oddawania ciepła), związany z powrotnym wiązaniem wody krystalizacyjnej, jest znacznie utrudniony przez sedimentację stałych cząstek soli. Z tego względu często proces ten jest nieodwracalny, a materiały zmiennofazowe posiadające takie właściwości nazywane są kongruentnymi.

Inną grupą materiałów zmiennofazowych są związki i mieszaniny eutektyczne, które charakteryzują się zmiennością liczby faz, w której mogą występować w tych samych warunkach stężenia poszczególnych składników, ciśnienia oraz temperatury. Zmiany te są wynikiem ułożenia poszczególnych składników względem siebie w taki sposób, że tworzą one układy przestrzenne o większej lub mniejszej energii wewnętrznej. Z tego względu ta grupa materiałów zmiennofazowych rzadko stosowana jest bezpośrednio jako komponent elementu konstrukcji lub wyposażenia budynku.

Istotną właściwością materiałów zmiennofazowych jest ich zdolność do przekazywania ciepła w stanie stałym. W przypadku organicznych materiałów zmiennofazowych ich przewodność cieplna w stanie stałym (0,1 – 0,3 W/m·K) znacznie ogranicza odbiór zmagazynowanego wcześniej ciepła [3]. Jest to widoczne przede wszystkim w dużych akumulatorach ciepła. Gdy warstwa materiału zmiennofazowego przekracza 1,5 cm, to podczas nagrzewania dochodzi do przegrzania jego ciekłej fazy, pozostawiając nieroztopione głębsze warstwy. Podczas oddawania ciepła wewnętrzne warstwy roztopionego materiału zmiennofazowego są otaczane coraz jego grubszą warstwą w stanie stałym, która jednocześnie generuje coraz większy opór cieplny. Z tego względu organiczne materiały zmiennofazowe często są modyfikowane przy użyciu materiałów o dużej przewodności cieplnej, takich jak: opiłki lub proszek miedzi [4], aluminium [5], grafen, węgiel aktywny [6], nanocząstki [7], fulereny czy zoolit [8].

W budownictwie materiały zmiennofazowe można stosować w formie bezpośredniej lub w postaci dużych pakietów, kapsułek, mikrokapsułek lub jako dodatek do powłok polimerowych [9]. Forma aplikacji uzależniona jest przede wszystkim od miejsca i rodzaju wykorzystania materiału. Może to być np. powłoka przeszklenia, dodatek do zapraw [10], betonów [11], gipsu [12] czy element instalacji magazynów ciepła lub instalacji fotowoltaicznej. Skutkiem wyboru formy materiału zmiennofazowego jest jego potencjał do magazynowania ciepła oraz efektywność jego dystrybucji. Wygodne do stosowania powlekanie granulaty lub mikrogranulaty zawierają średnio 40 ÷ 60% czystego materiału zmiennofazowego, co powoduje, że realna entalpia przemiany fazowej granulatu wynosi 90 ÷ 130 J/g. Dużo większą wartością entalpii topnienia/krzepnięcia cechują się materiały zmiennofazowe w stanie wolnym, których znacznym ograniczeniem stosowania jest zapewnienie wymaganej szczelności w stanie ciekłym. Należy podkreślić, że organiczne materiały

in the liquid state. It should be emphasized that organic phase-change materials demonstrate high stability of physicochemical properties even after several thousand phase-change cycles [13]. Taking into account the characteristics of PCM groups, their physical properties, and the context of their application in construction, the authors undertook an attempt to verify the equations of the finite difference method for three selected materials.

One of the main challenges in modeling the thermal performance of organic phase-change materials in building heat storage systems is accurately representing the variability of heat capacity as a function of temperature. This issue is particularly relevant for organic PCMs and their eutectic mixtures, as they may exhibit different temperature ranges of phase transition as well as varying numbers of peaks [2, 14]. In this context, a distinction can be made between high-purity PCMs, characterized by a single peak and a narrow temperature range of occurrence (e.g., $1 \div 2^\circ\text{C}$), eutectic mixtures, and PCMs containing impurities, which are often characterized by a greater number of peaks (e.g., $2 - 3$) and a much wider temperature range (e.g., $10 \div 15^\circ\text{C}$). Significant differences in the physical properties of organic PCMs lead to difficulties in accurately representing heat transfer processes as well as the charging and discharging behavior of PCM-based thermal energy storage systems. Among the main methods used to model the thermal dynamics of PCMs in both liquid and solid states are the finite difference method [2, 14], the finite element method (FEM) [6, 15, 16], the finite volume method [15], and computational fluid dynamics (CFD) modeling [17, 18]. Considering these aspects, as well as the fact that the vast majority of existing studies are case studies focusing on the analysis of a single PCM for model development, the authors identified a research gap related to the calibration and validation of complex heat transfer models for multiple PCMs. Based on the conducted literature review, the authors aim to demonstrate that the analysis of the capability to accurately reproduce thermal performance constitutes a novel contribution compared to existing review articles in this field.

Materials and Methods

As part of the conducted empirical study, three organic phase-change materials were analyzed (Figure 1): the commercially available RT21 and RT28HC, as well as a self-prepared eutectic mixture of propyl palmitate and butyl stearate (PP + SB) in a 1 : 1 mass ratio, whose properties are described in detail in [19]. The phase transition enthalpy of the mixture was 182 J/g within the temperature range of $17 \div 29^\circ\text{C}$. This substance does not react with most common construction materials, such as cement, concrete, steel, gypsum, wood, or polymer coatings. At the same time, it is characterized by a higher autoignition temperature than RT21 and RT28 (approximately 180°C). The empirical investigations were carried out using three identical thermal energy storage units in the form of cuboid containers (dimensions: $5 \times 10 \times 63 \text{ cm}$) made of 2 mm thick aluminum sheet. The containers were coated with a black matte paint to enhance their ability to absorb

zmiennofazowe cechują się dużą niezmiennością właściwości fizykochemicznych nawet po kilku tysiącach przemian fazowych [13]. Uwzględniając przedstawioną charakterystykę grup PCM, ich cechy fizyczne oraz kontekst stosowania w budownictwie, autorzy podjęli próbę weryfikacji równań metody różnic skończonych w przypadku trzech wybranych materiałów.

Jednym z głównych problemów dotyczących modelowania funkcjonowania cieplnego organicznych materiałów zmiennofazowych w budowlanych akumulatorach ciepła jest odwzorowanie zmienności pojemności cieplnej w funkcji temperatury. Szczególnie dotyczy to organicznych PCM oraz ich mieszanin eutektycznych, ponieważ mogą one cechować się różnym zakresem temperatury występowania przemiany fazowej oraz różną liczbą pików [2, 14]. W tym kontekście różnic można PCM o dużej czystości, które charakteryzują się jednym pikiem i wąskim zakresem temperatury jego występowania, np. $1 \div 2^\circ\text{C}$, mieszaniny eutektyczne oraz PCM z zanieczyszczeniami często charakteryzujące się większą liczbą pików, np. $2 - 3$ i dużo szerszym zakresem temperatury, np. $10 \div 15^\circ\text{C}$. Duże różnice dotyczące właściwości fizycznych organicznych PCM powodują trudności we właściwym odwzorowaniu procesu dystrybucji ciepła oraz ładowania i rozładowania akumulatorów PCM. Wśród głównych metod modelowania dynamiki cieplnej PCM w stanie ciekłym i w stanie stałym stosowane są metody różnic skończonych [2, 14], metody elementów skończonych MES [6, 15, 16], objętości skończonych [15] oraz modelowania mechaniki płynów CFD [17, 18]. Uwzględniając wymienione aspekty oraz że dotychczasowe prace naukowe w przeważającej większości stanowią studium przypadku z analizą właściwości jednego PCM do opracowania modelu, autorzy dostrzegli lukę w badaniach dotyczących dopasowania modelu złożonej wymiany ciepła względem kilku PCM. Na podstawie wykonanego przeglądu stanu wiedzy, autorzy postanowili wykazać, że analiza możliwości odwzorowania funkcjonowania cieplnego stanowi nowość w dotychczasowych artykułach przeglądowych z tego obszaru tematycznego.

Materiały i metoda badań

W ramach przeprowadzonych badań empirycznych analizowano trzy organiczne materiały zmiennofazowe (rysunek 1): dostępne na rynku RT21, RT28HC oraz samodzielnie wykonaną mieszaninę eutektyczną palpitynianu propylu i stearyninu butylu (PP + SB) w proporcjach wagowych 1 : 1, której właściwości szczegółowo opisano w [19]. Entalpia przemiany fazowej mieszaniny wynosiła 182 J/g w temperaturze $17 \div 29^\circ\text{C}$. Jest to substancja niereagująca z większością typowych materiałów budowlanych, takich jak cement, beton, stal, gips, drewno, powłoki polimerowe. Jednocześnie cechuje się wyższą temperaturą samozapłonu niż RT21 i RT28 (ok. 180°C). Badania empiryczne przeprowadzono w przypadku trzech identycznych akumulatorów ciepła w formie prostokątnej skrzynki (o wymiarach $5 \times 10 \times 63 \text{ cm}$) z blachy aluminiowej o grubości 2 mm. Skrzynka została pokryta czarną, matową powłoką malarską, zwiększającą zdolność akumulatora ciepła do absorpcji energii promieniowania słonecznego. Akumula-

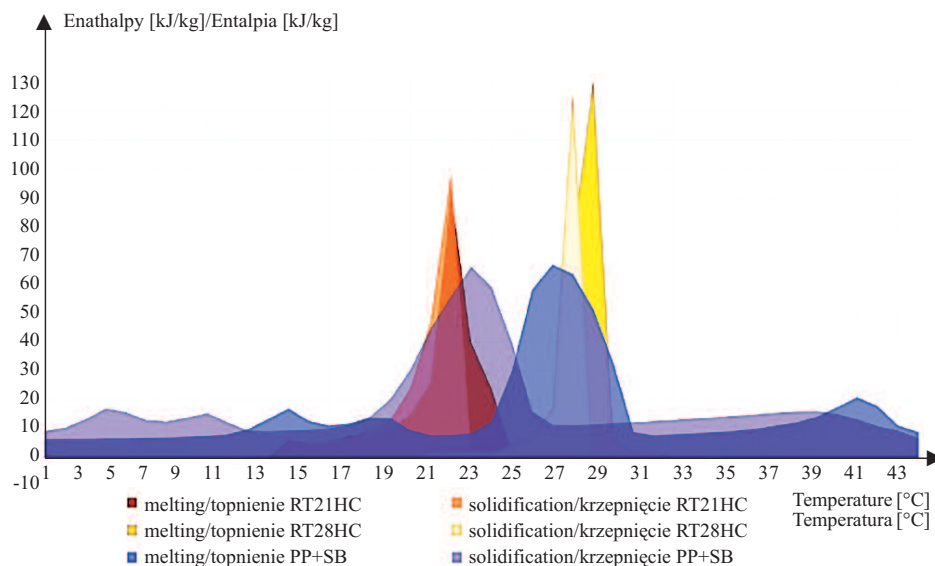


Fig. 1. Comparison of calorimetric curves of the analyzed phase change materials

Rys. 1. Wykresy kalorymetryczne analizowanych materiałów zmiennofazowych

solar radiation. The units were designed to allow filling and emptying with phase-change materials in the liquid state. The prepared storage units were placed near south-facing windows (at windowsill height) in office rooms.

The study was conducted over a two-month period during spring. The experimental setup included a DSC MicroCal apparatus, PT1000 temperature sensors, and a Comet MS6D data logger. Temperature measurements during the heating and cooling processes of the phase-change materials were recorded at ten-minute intervals. A summary of the variation in melting and solidification enthalpy values for the individual PCMs is presented in Figure 1.

Modeling

The temperature distribution at individual nodes of the discretized mesh of the thermal energy storage unit with phase-change materials was determined using the equations of unsteady heat conduction in an explicit formulation of the finite difference method [20], implemented in the MATLAB environment. The model accounted for the placement of the heat storage unit on an interior window sill. The application of the complex heat transfer model included heating of the storage unit by indoor air, absorbed solar radiation, and the progressively heated window pane. The calculations were based on an energy balance of the heat fluxes within the storage unit. The complex heat transfer model incorporates conduction, convection, and radiation phenomena, which were described using Equation (1) [2, 14]:

$$q_T = q_k + q_r = \frac{(\theta_i - \theta_j)\lambda_r}{d} + h_r(\theta_i - \theta_j) \quad [\text{W/m}^2] \quad (1)$$

where:

q_T – heat flux density transferred by radiation and convection [$\text{W/m}^2\text{K}$];

q_r – radiative heat flux density [$\text{W/m}^2\text{K}$];

tor został wykonany w taki sposób, aby umożliwić jego napełnianie i opróżnianie materiałami zmiennofazowymi w stanie ciekłym.

Gotowe akumulatory zostały umieszczone przy oknach o ekspozycji południowej (na wysokości parapetu) w pomieszczeniach biurowych. Badania prowadzono w okresie wiosennym przez dwa miesiące. W trakcie badań wykorzystano aparat DSC Microcal, czujniki temperatury PT1000 oraz rejestrator Comet MS6D. Rejestracja pomiarów temperatury podczas nagrzewania i chłodzenia materiałów zmiennofazowych była wykonywana z dziesięciominutowym krokiem czasowym. Zestawienie zmienności entalpii topnienia i krzepnięcia poszczególnych PCM zaprezentowano na rysunku 1.

Modelowanie

Wyznaczenie zmienności temperatury poszczególnych punktów siatki dyskretnej akumulatora ciepła z materiałami zmiennofazowymi odbyło się z wykorzystaniem równań niestacjonarnego przepływu ciepła w układzie jawnym, metody różnic skończonych [20] w środowisku Matlab. Model uwzględnił umieszczenie akumulatora ciepła na wewnętrznym parapecie okiennym. Zastosowanie modelu złożonej wymiany ciepła obejmowało nagrzewanie akumulatora ciepła zarówno od powietrza wewnętrznego, absorbowanego promieniowania słonecznego oraz nagrzewanej w czasie szyby okiennej. Obliczenia bazowały na bilansowaniu strumieni energii cieplnej akumulatora. Model złożonej wymiany ciepła obejmuje uwzględnienie zjawiska przewodzenia, konwekcji oraz promieniowania, które były modelowane przy użyciu równania (1) [2, 14]:

$$q_T = q_k + q_r = \frac{(\theta_i - \theta_j)\lambda_r}{d} + h_r(\theta_i - \theta_j) \quad [\text{W/m}^2] \quad (1)$$

gdzie:

q_T – gęstość strumienia ciepła przenieszonego przez promieniowanie i konwekcję [$\text{W/m}^2\text{K}$];

q_k – convective heat flux density [W/m²·K];
 λ_r – effective thermal conductivity of the fluid [W/m·K];
 $\theta_{i,j}$ – temperatures i,j [°C];
 h_r – radiative heat flux [W/m²].

Heat transfer by convection and radiation within the phase-change material was accounted for using the Jacob correlation (2 ÷ 5), according to [2, 14]:

$$\frac{\lambda_r}{\lambda} = F(\text{Gr}, \text{Pr}) = \begin{cases} 1 & \text{for } \text{Gr} < 10^3 \\ 18 \cdot 10^{-2} (\text{Gr})^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\delta}{H}\right)^{\frac{1}{9}} & \text{for } 2 \cdot 10^4 < \text{Gr} < 2 \cdot 10^5 \\ 65 \cdot 10^{-3} (\text{Gr})^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\delta}{H}\right)^{\frac{1}{9}} & \text{for } 2 \cdot 10^5 < \text{Gr} < 11 \cdot 10^6 \end{cases} \quad (2)$$

where:

δ, H – the width and height of the air cavity above the heat storage unit, respectively [m];

Gr – Grashof number (dimensionless quantity).

$$\text{Gr} = \frac{\beta \cdot g \cdot l^3 \cdot \Delta\theta}{\nu^2} \quad (3)$$

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} \quad (4)$$

where:

a – temperature equalization coefficient [m²/s];

β – coefficient of thermal expansion of air [1/°C];

g – gravitational acceleration [m/s²];

ν – kinematic viscosity of air [m²/s];

$\Delta\theta$ – the difference in air temperature between points at different elevations (separated by a distance l) [°C];

Pr – Prandtl number (dimensionless quantity).

$$h_r = \frac{q_{i-j}}{\theta_i - \theta_j} = \varepsilon_{i-j} \cdot C_0 \cdot \varphi_{i-j} \left[\frac{\left(\frac{\theta_i}{100}\right)^4 - \left(\frac{\theta_j}{100}\right)^4}{\theta_i - \theta_j} \right] \quad (5)$$

where:

ε_{i-j} – effective emissivity (dimensionless quantity);

φ_{i-j} – angular radiation coefficient [W/m²] so-called view factor;

C_0 – blackbody radiation coefficient [W/m²·K⁴];

$\theta_{i,j}$ – temperature at nodes i,j [°C].

The calculations were performed on a two-dimensional (2D) discrete grid, where the third dimension is the time step, according to Equation (6) and [2, 14]:

$$T_{x,y}^{t+1} = \frac{\Delta t}{C_{w,x,y} \cdot \rho_{x,y}} \cdot \left(\frac{T_{x,y-1}^t - T_{x,y}^t}{R_{x,y-1 \leftrightarrow x,y}} + \frac{T_{x,y+1}^t - T_{x,y}^t}{R_{x,y \leftrightarrow x,y+1}} + \frac{T_{x-1,y}^t - T_{x,y}^t}{R_{x-1,y \leftrightarrow x,y}} + \frac{T_{x+1,y}^t - T_{x,y}^t}{R_{x+1,y \leftrightarrow x,y}} \right) + T_{x,y}^t \quad (6)$$

where:

Δt – time step [h];

$C_{w,x,y}$ – specific heat capacity [J/kg·K];

$\rho_{x,y}$ – density [kg/m³];

$T_{x,y}$ – temperature [°C];

$R_{x,y}$ – thermal resistance [m²·K/W].

The variability of the heat capacity of the PCM as a function of temperature was accounted for by using a temperature-dependent specific heat capacity of the PCM, according to Equation (7) [2, 14]:

$$C_{w,x,y,\text{PCM}} = \begin{cases} m_s \cdot C_{w,s} \cdot (T_T - T_0) & \text{if } T_{\text{PCM}} > T_T \\ m_T \cdot \Delta H_T & \text{if } T_{\text{PCM}} = T_T \\ m_l \cdot C_{w,l} \cdot (T_1 - T_T) & \text{if } T_{\text{PCM}} < T_T \end{cases} \left[\frac{W \cdot s}{K} \right] \quad (7)$$

q_r – gęstość strumienia ciepła przenieszonego przez promieniowanie [W/m²·K];
 q_k – gęstość strumienia ciepła przenieszonego przez konwekcję [W/m²·K];
 λ_r – zastępczy współczynnik przewodzenia ciepła płynu [W/m·K];
 $\theta_{i,j}$ – temperatury i,j [°C];
 h_r – strumień ciepła od promieniowania [W/m²].

Wymianę ciepła przez konwekcję i promieniowanie wewnątrz materiału zmiennofazowego uwzględniono, wykorzystując zależność Jacoba (2 ÷ 5), zgodnie z [2, 14]:

$$\frac{\lambda_r}{\lambda} = F(\text{Gr}, \text{Pr}) = \begin{cases} 1 & \text{for } \text{Gr} < 10^3 \\ 18 \cdot 10^{-2} (\text{Gr})^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\delta}{H}\right)^{\frac{1}{9}} & \text{for } 2 \cdot 10^4 < \text{Gr} < 2 \cdot 10^5 \\ 65 \cdot 10^{-3} (\text{Gr})^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\delta}{H}\right)^{\frac{1}{9}} & \text{for } 2 \cdot 10^5 < \text{Gr} < 11 \cdot 10^6 \end{cases} \quad (2)$$

gdzie:

δ, H – odpowiednio szerokość i wysokość przestrzeni powietrznej nad akumulatorem ciepła [m];

Gr – liczba podobieństwa Grashofa (wielkość bezwymiarowa).

$$\text{Gr} = \frac{\beta \cdot g \cdot l^3 \cdot \Delta\theta}{\nu^2} \quad (3)$$

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} \quad (4)$$

gdzie:

a – współczynnik wyrównywania temperatury [m²/s];

β – współczynnik rozszerzalności cieplnej powietrza [1/°C];

g – przyspieszenie grawitacyjne [m/s²];

ν – kinetyczny współczynnik lepkości powietrza [m²/s];

$\Delta\theta$ – różnica temperatury powietrza między punktami o różniącej się wysokości (oddalonymi od siebie o odległość l) [°C];

Pr – liczba podobieństwa Prandla (wielkość bezwymiarowa).

$$h_r = \frac{q_{i-j}}{\theta_i - \theta_j} = \varepsilon_{i-j} \cdot C_0 \cdot \varphi_{i-j} \left[\frac{\left(\frac{\theta_i}{100}\right)^4 - \left(\frac{\theta_j}{100}\right)^4}{\theta_i - \theta_j} \right] \quad (5)$$

gdzie:

ε_{i-j} – zastępcza emisyjność (wielkość bezwymiarowa);

φ_{i-j} – kątowy współczynnik promieniowania [W/m²] tzw. współczynnik konfiguracji;

C_0 – współczynnik promieniowania ciała doskonale czarnego [W/m²·K⁴];

$\theta_{i,j}$ – temperatura punktów i,j [°C].

Obliczenia wykonano w układzie dwuwymiarowej siatki dyskretnej 2D, gdzie trzecim wymiarem jest krok czasowy, zgodnie z wzorem (6) oraz [2, 14]:

$$T_{x,y}^{t+1} = \frac{\Delta t}{C_{w,x,y} \cdot \rho_{x,y}} \cdot \left(\frac{T_{x,y-1}^t - T_{x,y}^t}{R_{x,y-1 \leftrightarrow x,y}} + \frac{T_{x,y+1}^t - T_{x,y}^t}{R_{x,y \leftrightarrow x,y+1}} + \frac{T_{x-1,y}^t - T_{x,y}^t}{R_{x-1,y \leftrightarrow x,y}} + \frac{T_{x+1,y}^t - T_{x,y}^t}{R_{x+1,y \leftrightarrow x,y}} \right) + T_{x,y}^t \quad (6)$$

gdzie:

Δt – krok czasowy [h];

$C_{w,x,y}$ – ciepło właściwe [J/kg·K];

$\rho_{x,y}$ – gęstość [kg/m³];

$T_{x,y}$ – temperatura [°C];

$R_{x,y}$ – opór ciepła [m²·K/W].

Zmienność pojemności cieplnej PCM w funkcji temperatury uwzględniono przez zmienną wartość ciepła właściwego PCM zgodnie z wzorem (7) [2, 14]:

$$C_{w,x,y,\text{PCM}} = \begin{cases} m_s \cdot C_{w,s} \cdot (T_T - T_0) & \text{if } T_{\text{PCM}} > T_T \\ m_T \cdot \Delta H_T & \text{if } T_{\text{PCM}} = T_T \\ m_l \cdot C_{w,l} \cdot (T_1 - T_T) & \text{if } T_{\text{PCM}} < T_T \end{cases} \left[\frac{W \cdot s}{K} \right] \quad (7)$$

where:

- T_T – phase-change temperature of the PCM [°C];
- T_0 – initial temperature of the PCM [°C];
- $C_{w,s,l}$ – specific heat capacity of the PCM in the solid and liquid states, respectively [J/kg·K];
- $m_{s,l}$ – mass of the PCM in the solid and liquid states, respectively [kg];
- m_T – mass of the PCM during the phase transition [kg];
- ΔH_T – latent heat of phase transition of the PCM [J/g].

Phase-change processes were modelled using a temperature-dependent function for all analysed PCMs, derived from calorimetric measurements obtained with a DSC apparatus. Determination of the enthalpy variation at individual nodes of the discrete mesh over successive time steps made it possible to identify whether the PCM was undergoing melting or solidification. These values were obtained through iterative calculations implemented in a MATLAB loop. Accordingly, it was possible to define the phase boundary between the solid and liquid states of the PCM at each time step, in accordance with the Stefan problem formulation described in [21]. This enabled the determination of enthalpy values at individual PCM nodes over successive time steps. The calculations were carried out according to Equations (8 – 9) [2, 14].

$$\Delta H_T = H_{x,y}^{t+1} - H_{x,y}^t \left[\frac{W \cdot s}{g} \right] \quad (8)$$

$$\Delta H_T^{t+1} = \begin{cases} \int_{T=0}^{T^{t+1}} h(t)_1 dt - \int_{T=0}^{T^t} h(t)_1 dt & \left| \begin{matrix} h(t)_1 \\ T^{t+1} > T^t \end{matrix} \right. \\ \int_{T=0}^{T^{t+1}} h(t)_2 dt - \int_{T=0}^{T^t} h(t)_2 dt & \left| \begin{matrix} h(t)_2 \\ T^{t+1} \leq T^t \end{matrix} \right. \end{cases} \left[\frac{W \cdot s}{g} \right] \quad (9)$$

where:

- ΔH_T^{t+1} – enthalpy change of the phase transition of the PCM at time t+1 [J/g];
- H_{xy}^{t+1} – enthalpy of phase transition of the PCM at time t+1;
- H_{xy}^t – enthalpy of phase transition of the PCM at time t [J/g];
- T^{t+1} – temperature at time t+1 [°C]; T^t – temperature at time t [°C].

The presented approach enables the determination of temperature-dependent enthalpy values of phase-change materials, both in cases where the phase transition process occurs non-uniformly and when it takes place over a very wide temperature range.

Results

The obtained empirical results of the temperature distribution over time at selected nodes of the PCM discrete mesh enabled model verification. The results confirmed a satisfactory agreement between the calculated and experimental values. Examples of the correspondence between the theoretical and empirical results for all three analysed PCMs, for node 2,3 of the discrete mesh and randomly selected time intervals, are presented in Figure 2.

The presented temperature distribution results demonstrated satisfactory agreement between the empirical and theoretical values. In order to perform a more detailed model validation, the deviations between the results were analysed using the quasi-Newton method. This approach enabled the determination of the minimum sum of squared differences between the experimental and theoretical values, according to Equation (10), as well as the coefficients of determination (11) [2, 14].

gdzie:

- T_T – temperatura zmiany stanu skupienia PCM [°C];
- T_0 – początkowa temperatura PCM [°C];
- $C_{w,s,l}$ – ciepło właściwe PCM odpowiednio w stanie stałym i stanie ciekłym [J/kg·K];
- $m_{s,l}$ – masa PCM odpowiednio w stanie stałym i w stanie ciekłym [kg];
- m_T – masa PCM w trakcie przemiany fazowej [kg];
- ΔH_T – wartość entalpii przemiany fazowej PCM [J/g].

Procesy zmiany stanu skupienia modelowano, wykorzystując funkcję zależną od temperatury wszystkich analizowanych PCM, które uzyskano dzięki otrzymanym wynikom badań kalorymetrycznych materiałów w aparacie DSC. Wyznaczenie zmiany wartości entalpii poszczególnych punktów siatki dyskretnej w kolejnych krokach czasowych pozwoliły określić, czy dochodzi do topnienia, czy krzepnięcia PCM. Wyznaczenie tych wartości było możliwe dzięki obliczeniom wykonanym w pętli w środowisku Matlab. Z tego względu możliwe było wyznaczenie granicy między stanami skupienia PCM w poszczególnych krokach czasowych zgodnie z rozwiązaniem problemu Stefana opisanym w [21]. Pozwoliło to na ustalenie wartości entalpii poszczególnych punktów PCM w kolejnych krokach czasowych. Obliczenia te wykonano zgodnie z wzorami (8 – 9) [2, 14]:

$$\Delta H_T = H_{x,y}^{t+1} - H_{x,y}^t \left[\frac{W \cdot s}{g} \right] \quad (8)$$

$$\Delta H_T^{t+1} = \begin{cases} \int_{T=0}^{T^{t+1}} h(t)_1 dt - \int_{T=0}^{T^t} h(t)_1 dt & \left| \begin{matrix} h(t)_1 \\ T^{t+1} > T^t \end{matrix} \right. \\ \int_{T=0}^{T^{t+1}} h(t)_2 dt - \int_{T=0}^{T^t} h(t)_2 dt & \left| \begin{matrix} h(t)_2 \\ T^{t+1} \leq T^t \end{matrix} \right. \end{cases} \left[\frac{W \cdot s}{g} \right] \quad (9)$$

gdzie:

- ΔH_T^{t+1} – zmiana entalpii przemiany fazowej PCM w chwili t+1 [J/g];
- H_{xy}^{t+1} – wartość entalpii przemiany fazowej PCM w chwili t+1 [J/g];
- H_{xy}^t – wartość entalpii przemiany fazowej PCM w chwili t [J/g];
- T^{t+1} – temperatura w chwili t+1 [°C]; T^t – temperatura w chwili t [°C].

Przedstawione podejście pozwala określać zmienną od temperatury wartość entalpii materiałów zmiennofazowych, zarówno gdy proces przemiany fazowej zachodzi nierównomiernie oraz gdy zachodzi w bardzo szerokim zakresie temperatury.

Wyniki

Uzyskane wyniki empiryczne rozkładu temperatury w czasie, wybranych punktów siatki dyskretnej PCM umożliwiły weryfikację modelu. Wyniki potwierdziły satysfakcjonującą zgodność wartości obliczonych z empirycznymi. Przykłady dopasowania wyników teoretycznych i empirycznych wszystkich trzech analizowanych PCM w przypadku punktu 2,3 siatki dyskretnej, w przypadku losowo wybranych odcinków czasu, zaprezentowano na rysunku 2.

Zaprezentowane wyniki rozkładów temperatury dowiodły satysfakcjonującej zgodności wyników empirycznych i teoretycznych. W celu dokładniejszej weryfikacji modelu dokonano analizy odchylenia wyników przy użyciu metody quasi-Newtona. Pozwoliła ona na wyznaczenie minimalnej sumy kwadratów różnic wielkości empirycznych i teoretycznych zgodnie z równaniem (10) oraz wartości współczynników determinacji (11) [2, 14]:

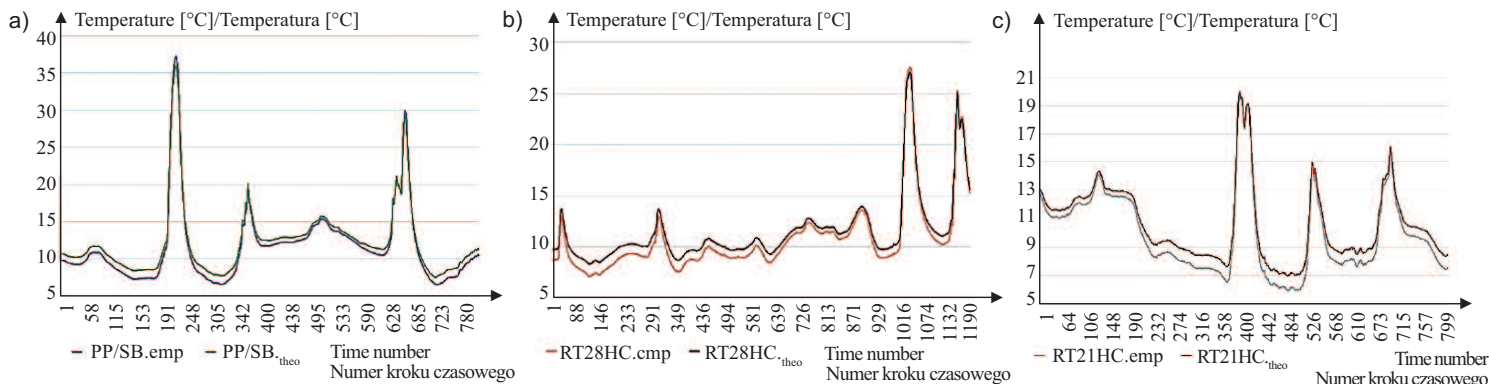


Fig. 2. Distribution of empirical and calculated temperatures for: a) PCM PP/SB; b) PCM RT28HC; c) PCM RT21HC
 Rys. 2. Rozkład temperatury empirycznej i obliczonej w przypadku: a) PCM PP/SB; b) PCM RT28HC; c) PCM RT21HC

$$\min v = \sum_{t=1}^n [T_{emp}(t) - T_{theo}(t)]^2 \text{ [}^\circ\text{C]} \tag{10}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{t=1}^n (\hat{v}_t - \bar{v})^2}{\sum_{t=1}^n (v_t - \bar{v})^2} \text{ [-]} \tag{11}$$

$$\min v = \sum_{t=1}^n [T_{emp}(t) - T_{theo}(t)]^2 \text{ [}^\circ\text{C]} \tag{10}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{t=1}^n (\hat{v}_t - \bar{v})^2}{\sum_{t=1}^n (v_t - \bar{v})^2} \text{ [-]} \tag{11}$$

where:

- v_t – current value of variable y at time t [°C];
- \hat{v}_t – theoretical value of the explanatory variable [°C];
- \bar{v} – calculated value of the explanatory variable [°C];
- R^2 – coefficient of determination (dimensionless quantity);
- $T_{emp}(t)$ – temperature obtained from experimental (empirical) measurements [°C];
- $T_{theo}(t)$ – temperature obtained from the computational model [°C].

gdzie:

- v_t – aktualna wartość zmiennej y w czasie t [°C];
- \hat{v}_t – wartość teoretyczna zmiennej objaśniającej [°C];
- \bar{v} – wielkość obliczeniowa zmiennej objaśniającej [°C];
- R^2 – współczynnik determinacji (wielkość bezwymiarowa);
- $T_{emp}(t)$ – temperatura pozyskana z badań empirycznych [°C];
- $T_{theo}(t)$ – temperatura otrzymana z modelu obliczeniowego [°C].

The obtained results of the dispersion between theoretical values and those derived from the model, together with the determined slope coefficients and coefficients of determination, are presented in Figure 3.

The distributions of calculated and experimentally measured temperature values exhibit a uniform distribution and are similar in terms of the trend line. The determined coefficients of determination and the slope coefficient „a”, close to unity, indicate a very good fit of the model for all three analysed phase-change materials.

Otrzymane wyniki rozrzutów wielkości teoretycznych i uzyskanych z modelu, wraz z wyznaczeniem wartości współczynników kierunkowych oraz współczynników determinacji zamieszczono na rysunku 3.

Rozkłady wartości temperatury obliczeniowej oraz mierzonej empirycznie cechują się równomiernym rozkładem oraz są zbliżone dla linii trendu. Wyznaczone wartości współczynników determinacji oraz współczynnika kierunkowego „a”, zbliżone do jedności świadczą o bardzo dobrym dopasowaniu modelu do wszystkich trzech analizowanych materiałów zmiennofazowych.

Conclusions

The obtained results confirmed the validity of applying an unsteady heat transfer model based on the finite difference method for predicting temperature changes in organic phase-change materials. The method relies on a temperature-

Wnioski

Otrzymane wyniki dowiodły zasadności stosowania modelu niestacjonarnego przepływu ciepła, metody różnic skończonych do przewidywania zmian temperatury organicznych ma-

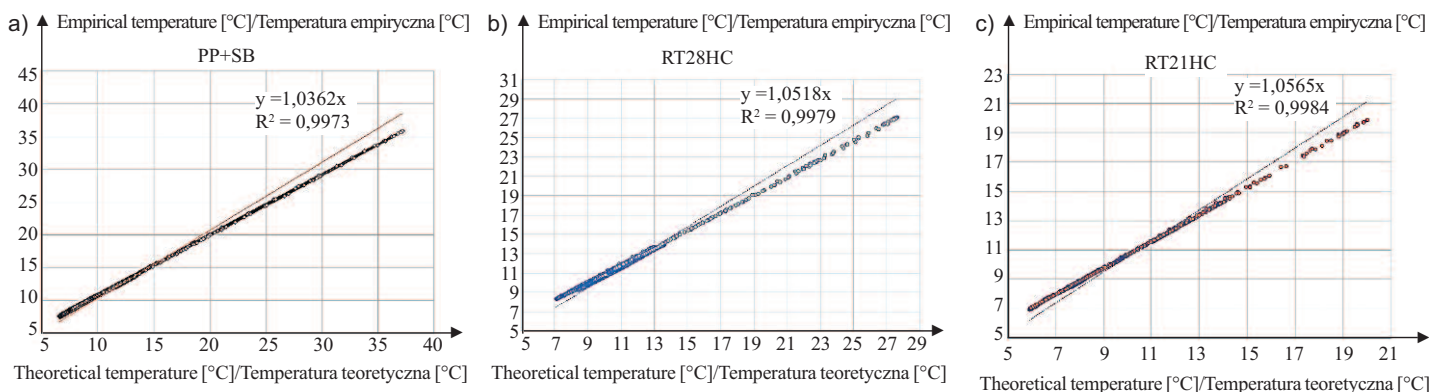


Fig. 3. Scatter plots of theoretical and calculated values for: PCM PP/SB (a); PCM RT28HC (b); PCM RT21HC (c)
 Rys. 3. Rozrzuty wielkości teoretycznych i obliczeniowych w przypadku: PCM PP/SB (a); PCM RT28HC (b); PCM RT21HC (c)

-dependent enthalpy value of the PCM, which varies with its current temperature. The comparison of empirical and theoretical results demonstrated a satisfactory qualitative agreement in temperature values for all three analysed phase-change materials. Additionally, the obtained slope coefficients ($a = 1.0362 - 1.0565$) and coefficients of determination ($R^2 = 0.9979 - 0.9984$) indicate a very good fit of the model to the validated data. These results justify the application of the presented computational model in analysing the thermal behaviour of organic phase-change materials, both high-purity substances and eutectic mixtures.

The heating and cooling of the PCMs were analysed at an intensity of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. This heating rate is theoretical and does not occur in real building systems; therefore, more intensive heating and cooling processes of phase-change materials require additional verification.

The analysed phase-change materials are mixtures of saturated hydrocarbons and carboxylic acid esters and exhibit high thermal stability over multiple phase-transition cycles.

Future research directions include extending model validation to a broader group of phase-change materials, including inorganic PCMs, as well as verifying the model under conditions of PCM overheating and subcooling.

Received: 30.12.2025

Revised: 10.02.2026

Published: 21.05.2026

materiałów zmiennofazowych. Metoda bazuje na zmiennej wartości entalpii zastosowanego PCM, która zależy od jego aktualnej temperatury. Zestawienie wyników empirycznych i teoretycznych dowiodło satysfakcjonującego pod względem jakościowym dopasowania wartości temperatury, wobec wszystkich trzech analizowanych materiałów zmiennofazowych. Dodatkowo otrzymane wartości współczynników kierunkowych $a = (1,0362 - 1,0565)$ oraz współczynników determinacji $R^2 = (0,9979 - 0,9984)$ świadczą o bardzo dobrym dopasowaniu modelu w przypadku weryfikowanych danych. Osiągnięte rezultaty uzasadniają stosowanie omawianego modelu obliczeniowego w analizowaniu funkcjonowania cieplnego organicznych materiałów zmiennofazowych cechujących się zarówno dużą czystością, jak i mieszanin eutektycznych.

Analiza nagrzewania i chłodzenia PCM była wykonywana w intensywności $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Przyjęta intensywność nagrzewania jest teoretyczna i nie występuje w obiektach budowlanych. Z tego względu intensywniejszy proces nagrzewania i chłodzenia materiałów zmiennofazowych wymaga dodatkowej weryfikacji.

Analizowane materiały zmiennofazowe są mieszaninami węglowodorów nasyconych i estrów kwasów karboksylowych i cechują się dużą stabilnością cieplną przy wielu cyklach przemiany fazowej.

Przyszłe kierunki badań obejmują weryfikację modelu obliczeniowego z większą grupą materiałów zmiennofazowych w tym nieorganicznych materiałów zmiennofazowych, weryfikację modelu w warunkach przegrzania i przechłodzenia PCM zmiennofazowych.

Artykuł wpłynął do redakcji: 30.12.2025 r.

Otrzymano poprawiony po recenzjach: 10.02.2026 r.

Opublikowano: 21.05.2026 r.

Literatura

- [1] Gowreesunker BL, Stankovic SB, Tassou SA, Kyriacou PA. Experimental and numerical investigations of the optical and thermal aspects of a PCM-glazed unit, *Energy Build.* 2013; <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.02.032>.
- [2] Lichołai L., Musiał M., Experimental analysis of the functioning of a window with a phase change heat accumulator, *Materials*2020, 13 (6) 3647, <https://doi.org/10.3390/ma13163647>
- [3] Vogel AI. *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe: Warszawa, Polska, 2006.
- [4] Li, WQ; Li, YX; Yang, TH; Zhang, TY; Qin, F. Eksperymentalne badanie pasywnego chłodzenia, magazynowania ciepła i termoelektrycznego zbierania z pianki metalowej PCM wspomaganą rurą cieplną. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2023, 201, 123651.
- [5] Xu C, Zhang H, Fang G. Review on thermal conductivity improvement of phase change materials with enhanced additives for thermal energy storage. *J. Energy Storage* 2022, 51, 104568.
- [6] Wang L, Kan A, Yu W. Melting behaviour and heat transfer performance in a modified PCM-filled enclosure with fins under hypergravity conditions, *Int. Commun. Heat Mass Transfer.* 2022, 138, 106415, <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstrans-569fer.2022.106415>.
- [7] Liu Y, Zheng R, Li J. High latent heat phase change materials (PCMs) with low melting temperature for thermal management and storage of electronic devices and power batteries: Critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022, 168, 112783.
- [8] Chao J, Xu J, Bai Z, Wang P, Wang R, Li T. Integrated heat and cold storage enabled by high-energy-density sorption thermal battery based on zeolite/MgCl₂ composite sorbent. *J. Energy Storage* 2023, 64, 107155.
- [9] Abhinand S, Sharma A, Kothadia HB. Analiza wydajności topnienia PCM w systemie magazynowania energii cieplnej wspomaganym żebrami – badanie numeryczne. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 2023, 144, 106747.
- [10] Cabeza LF, Medrano M, Castellón C, Castell A, Solé C, Roca J, Nogués M. Thermal energy storage with phase change materials in building envelopes. *Contrib. Sci.* 2007, 3, 501.
- [11] Cabeza LF, Castellón C, Nogués M, Medrano M, Leppers R, Zubillaga O. Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings. *Energy Build.* 2007, 39, 113.
- [12] Jaworski M, Abeid S. Thermal conductivity of gypsum with incorporated phase change material (PCM) for building applications. *J. Power Technol.* 2011, 91, 49.
- [13] Xu C, Zhang H, Fang G. Review on thermal conductivity improvement of phase change materials with enhanced additives for thermal energy storage. *J. Energy Storage.* 2022; <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104568> 564.
- [14] Musiał M, Lichołai L. The Impact of a mobile shaking system and a Phase-Change Heat Store on the Thermal Functioning of a Transparent Building Partition, *Materials.* 2021; <https://doi.org/10.3390/ma14102512>.
- [15] Surya A, Prakash R, Nallusamy N. Heat transfer enhancement and performance study on latent heat thermal energy storage system using different configurations of spherical PCM balls. *J Energy Storage.* 2023, 72: 108643.
- [16] Ryms M, Januszewicz K, Haustejn E, Kazimierski P, Lewandowski WM. Thermal properties of a cement composite containing phase change materials (PCMs) with post-pyrolytic char obtained from spent tyres as a carrier. *Energy.* 2022, 239, 121936.
- [17] Zhang XY, Ge YT, Burra PY. Experimental investigation and CFD modelling analysis of finned-tube PCM heat exchanger for space heating, *Appl. Therm. Eng.* 2024; <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2024.122731>.
- [18] Liu Y, Zheng R, Li J. High latent heat phase change materials (PCMs) with low melting temperature for thermal management and storage of electronic devices and power batteries: Critical review, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2022; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112783> 567.
- [19] Musiał M. Wykorzystanie organicznych estrów alifatycznych do otrzymania korzystnej energetycznie mieszaniny eutektycznej. *Przemysł Chemiczny.* 2018. DOI: 10.15199/62.2018.11.7
- [20] Pogorzelski JA. *Fizyka cieplna budowli*, PWN, Warszawa, Polska, 1976.
- [21] Stefan J. On the theory of ice formation, particularly ice formation in the polar sea. *Wiedemann Ann Phys. u. Chem.* 1891, 42, 269-286 (in German).