

Phase change materials for thermal energy storage – current trends and advances

Materiały zmiennofazowe do magazynowania ciepła – aktualne kierunki rozwoju



DOI: 10.15199/62.2026.9.7

A review, with 114 refs., of the state of the art in PCMs (phase change materials) highlights key development directions for PCM-based technologies. Materials with melting temp. below 100°C, essential for thermal management in buildings and electronics, were discussed, emphasizing their high market readiness and summarizing the solns. offered by leading manufacturers. Additionally, PCMs for medium-temp. applications (above 100°C), which are critical for integrating thermal energy storage (TES) with renewable energy sources (RES) and industrial waste heat recovery, were analyzed. A significant comm. gap was identified in this temp. range, driven by limited thermal and cyclic stability as well as low thermal cond. The role of modern databases in designing novel structures was examined, along with the potential of advanced multifunctional composites that eliminate leakage during phase change, improve thermal cond., and enhance thermal stability to ensure higher efficiency in modern thermal storage systems.

Keywords: heat storage, phase change materials, composite phase change materials, heat storage from renewable energy sources

Przegląd literaturowy przedstawiający aktualny stan wiedzy dotyczący materiałów zmiennofazowych PCM (*phase change materials*) oraz najważniejsze kierunki rozwoju technologii wykorzystujących PCM. Omówiono materiały o T_f poniżej 100°C, istotne dla stabilizacji temperatury w budynkach i urządzeniach elektronicznych, wskazując na ich znaczącą dojrzałość rynkową oraz przybliżając ofertę wiodących producentów gotowych rozwiązań. Analizie poddano materiały do średnitemperaturowych zastosowań (powyżej 100°C), istotnych w kontekście integracji technologii wykorzystania ciepła TES (*thermal energy storage*) z odnawialnymi źródłami energii oraz odzysku przemysłowego ciepła odpadowego. Zidentyfikowano istotną lukę w ofercie materiałów dostępnych komercyjnie, wynikającą z ograniczonej stabilności termicznej i cyklicznej materiałów pracujących w tym przedziale temperatur oraz ich niskiej przewodności cieplnej. Jako rozwiązanie tych problemów wskazano rolę nowoczesnych baz danych w projektowaniu nowych materiałów oraz omówiono potencjał multifunkcyjnych zaawansowanych kompozytów, które skutecznie eliminują problemy z wyciekami podczas topnienia, niską przewodnością i stabilnością termiczną oraz zapewniają efektywniejszą pracę nowoczesnych magazynów ciepła.

Słowa kluczowe: magazynowanie ciepła, materiały zmiennofazowe, kompozytowe materiały zmiennofazowe, magazynowanie energii z OZE

Dynamiczny rozwój technologii wykorzystujących odnawialne źródła energii (OZE) stanowi obecnie jeden z priorytetowych kierunków badań oraz kluczowy element strategii dekarbonizacji i zrównoważonego zarządzania energią. Potwierdzają to globalne prognozy, wg których

do 2050 r. energia słoneczna ma odpowiadać nawet za 56% światowej produkcji energii elektrycznej¹⁾. Tak duży udział źródeł zależnych od warunków pogodowych, zależących od pory dnia czy roku, stawia przed systemami magazynowania energii wyzwanie utrzymania stałych dostaw energii.



Mgr inż. Magdalena GWÓDZ (ORCID: 0000-0003-4492-0514) jest doktorantką w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. W ramach pracy naukowej zajmuje się opracowaniem zrównoważonych materiałów zmiennofazowych do magazynowania ciepła, opartych na prekursorach pochodzenia naturalnego. Specjalność – inżynieria chemiczna.



Inż. Aleksandra DUDEK w roku 2026 ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Obecnie uczęszcza na studia II stopnia na kierunku technologia chemiczna w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii tej samej uczelni. Specjalność – inżynieria chemiczna.

Głównym ograniczeniem OZE jest bowiem czasowe niedopasowanie podaży energii do jej popytu. W okresach wysokiej produkcji energii, gdy warunki wiatrowe lub nasłonecznienie są szczególnie sprzyjające, nadwyżki energii mogą prowadzić do przeciążenia sieci elektroenergetycznej. Jeśli energia ta nie zostanie zmagazynowana, jej potencjał pozostaje niewykorzystany i bezpowrotnie utracony. Z kolei w okresach niedoboru energii pochodzącej z OZE konieczne jest zwiększanie mocy konwencjonalnych, wysokoemisyjnych źródeł, takich jak elektrownie węglowe i gazowe. Ze względu na fakt, że ok. połowa światowego końcowego zużycia energii jest przeznaczana na potrzeby ogrzewania i chłodzenia²⁾, technologie magazynowania ciepła TES (*thermal energy storage*) stają się kluczowym elementem nowoczesnych systemów energetycznych. TES umożliwiają magazynowanie ciepła pozyskanego z różnych źródeł, wykorzystując 3 mechanizmy uwzględniające przemiany fizyczne lub chemiczne materiałów^{3, 4)}. Zalicza się do nich magazynowanie ciepła jawnego, ciepła utajonego oraz magazynowanie termochemiczne. Wśród nich znaczącą rolę odgrywają magazyny ciepła wykorzystujące ciepło utajone w materiałach zmiennofazowych PCM (*phase change materials*). Materiały te wykorzystują dużą entalpię przemiany fazowej, najczęściej związanej z procesami topnienia i krzepnięcia, co pozwala na osiągnięcie znacznie większej gęstości magazynowania energii w porównaniu z systemami magazynującymi ciepło jawne, wykorzystującymi skały, cegły, żwir czy wodę^{3, 5)}. Ponadto przemiana ta zachodzi w wąskim zakresie temperatur, co umożliwia stabilizację termiczną pracy układu oraz ograniczenie strat egzergetycznych.

Efektywne wykorzystanie PCM w systemach TES wymaga precyzyjnego dopasowania ich właściwości fizykochemicznych do warunków pracy układu. Temperatura pracy tych materiałów jest definiowana przez temperaturę topnienia (T_f), natomiast ich zdolność do magazynowania energii wynika przede wszystkim z entalpii topnienia (ΔH_f). Skuteczne materiały PCM powinny charakteryzować się dużą gęstością magazynowanego ciepła, odwracalną przemianą fazową oraz wysoką stabilnością termiczną i chemiczną⁶⁾. Dodatkowo, aby uwzględnić aspekty zrównoważonego rozwoju tej łatwo skalowalnej technologii, istotne jest uwzględnienie pochodzenia materiałów, ich kosztu,

trwałości, możliwości recyklingu, ponownego wykorzystania lub utylizacji po zakończeniu cyklu życia. W praktyce spełnienie wszystkich tych kryteriów jednocześnie jest niezwykle trudne i często wymaga kompromisu. W celu usystematyzowania procesu doboru PCM, Nazir i współpracownicy⁷⁾ zaproponowali model piramidy selekcji tych materiałów. U jej podstawy umieszczono wymagania krytyczne, takie jak koszt surowców, zgodność z obowiązującymi przepisami oraz bezpieczeństwo użytkowania (w tym brak toksyczności), których spełnienie jest warunkiem koniecznym do dalszej analizy. Poziom pośredni modelu oceny obejmuje właściwości determinujące efektywność energetyczną układu, do których zalicza się stabilność termiczną i cykliczną, ciepło właściwe, przewodność cieplną oraz odporność na degradację. Wierzchołek piramidy stanowią natomiast czynniki podnoszące komfort użytkowania przez odbiorcę końcowego. Choć nie decydują one o funkcjonalności samego materiału, mogą zapewnić mu istotną przewagę rynkową.

Wykorzystanie cyfrowych baz danych zawierających uporządkowane informacje o właściwościach materiałów PCM może istotnie usprawnić proces ich doboru do konkretnych zastosowań, umożliwiając szybką analizę porównawczą parametrów termicznych, eksploatacyjnych, a coraz częściej także ekonomicznych oraz środowiskowych. Aby repozytoria te pozostawały aktualne i użyteczne, konieczne jest systematyczne prowadzenie fundamentalnych badań laboratoryjnych, obejmujących zarówno standaryzowaną charakterystykę już dostępnych materiałów, umożliwiającą rzetelne porównanie ich właściwości fizykochemicznych, jak i opracowanie oraz charakterystykę nowych materiałów odpowiadających na potrzeby rynku i rozwój nowych rozwiązań aplikacyjnych. Przykładem kompleksowego narzędzia tego typu jest baza CES Selector^{8, 9)}, pozwalająca na jednoczesne porównywanie właściwości termofizycznych, mechanicznych, optycznych oraz kosztów i wpływu materiałów na środowisko, a także powstająca w ramach Programu Współpracy Międzynarodowej IEA ES TCP baza materiałów umożliwiająca porównywanie materiałów scharakteryzowanych zgodnie z ustandaryzowaną procedurą¹⁰⁾. Równolegle na znaczeniu zyskują programy symulacyjne, takie jak PV*SOL, T*SOL, GeoT*SOL stanowiące część Valentin Software¹¹⁾, które służą do projektowania i symu-



Dr inż. Karolina MATUSZEK (ORCID: 0000-0001-8979-5927) jest starszym pracownikiem naukowym w School of Chemistry na Uniwersytecie Monash w Australii, gdzie kieruje Monash Thermal Energy Storage Group. Jest również założycielką i dyrektorką ds. technologii spółki ThermaLeap Pty Ltd, będącej firmą typu *spin-out* wywodzącą się z Monash University, komercjalizującą technologię baterii cieplnych. Jej badania koncentrują się na podstawowych aspektach naukowych związanych z wysoką entalpią topnienia materiałów zmiennofazowych i obejmują projektowanie molekularne oraz zaawansowaną charakterystykę z wykorzystaniem metod synchrotronowych.



Dr hab. inż. Alina BRZECZEK-SZAFRAN, prof. PŚ (ORCID: 0000-0003-4855-7628), pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, gdzie prowadzi badania w zakresie opracowania zrównoważonych technologii chemicznych. Jej działalność naukowa koncentruje się na opracowywaniu i charakterystyce materiałów funkcjonalnych, takich jak materiały zmiennofazowe (PCM), ciecze jonowe, głębokie rozpuszczalniki eutektyczne (DES) oraz materiały węglowe, przeznaczonych do zastosowań w technologiach magazynowania energii, ze szczególnym uwzględnieniem magazynowania energii cieplnej. Specjalność – inżynieria chemiczna.

*** Adres do korespondencji:**

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, ul. Bolesława Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, tel.: (32) 237-20-65, e-mail: alina.brzeczek-szafran@polsl.pl

Table 1. Selected commercial PCMs available on the market and their operating temperature ranges

Tabela 1. Wybrane komercyjne PCM dostępne na rynku i zakresy temperatur ich pracy

Producent	Nazwa handlowa produktu	Temperatura pracy, °C	Źródło
Entropy Solutions LLC	Seria PureTemp	-40–151	puretemp.com
Croda International Plc	CRODATHERM™	5–75	crodaindustrial-specialties.com/en-gb
	CRODATHERMME™	24–32	
	ECO Renex™	42–46	
INSOLCORP, Inc.	Seria Duratemp	-70–91	insolcorp.com
Pluss Advanced Technologies Pvt. Ltd.	saveE®	-33–89	pluss.co.in
Microtek Laboratories, Inc.	Micronal®	21–28	microteklabs.com
	Mieszanki PCM	-33–43	
Rubitherm® Technologies GmbH	Seria RT	-9–128	rubitherm.eu/eu
	Seria SP	-52–90	
AXIOTHERM GmbH	Blackice®	25–48	axiotherm.de/en
	Heatsels®	51–63	
	Heatstixx®	40–60	
Climator Sweden AB	Seria ClimSel	-24–70	climator.com
PCP Australia	Seria PC	-26–34	pcpaustralia.com.au
Cryopak	20 Below™	-20	cryopak.com
	Exo-Gel™	27	
	Phase 22™	22	
	Sub-Zero™	-25	
Sunamp	Plentigrade technology	-30–118	sunamp.com
Alexium International	Nextek®	-10–37	alexiuminternational.com
	Vivtek®	29	

lacji systemów fotowoltaicznych, solarno-termicznych i pomp ciepła.

Ze względu na rodzaj materiału rozróżnia się 4 podstawowe klasy PCM: organiczne, nieorganiczne, eutektyczne i kompozytowe⁷⁾. Wybór odpowiedniego PCM podyktowany jest głównie ich obszarem aplikacyjnym, który jest ściśle zdefiniowany przez T_f . Choć granice poszczególnych przedziałów bywają płynne i mogą się nieznacznie różnić, w literaturze powszechnie przyjmuje się podział determinujący konkretne kierunki wdrożeniowe (rys. 1)^{12, 13)}. Materiały o T_f w zakresie od -20 do 5°C znajdują zastosowanie w domowych i komercyjnych systemach chłodzenia^{14–17)}. Należą do nich głównie alkohole, mieszaniny eutektyczne¹⁴⁾ i hydraty soli¹⁵⁾. Materiały, których przemiana fazowa zachodzi w zakresie 5–40°C są szczególnie przydatne w technologiach zwiększających efektywność energetyczną budynków, takich jak pasywne systemy ogrzewania i chłodzenia, instalacje klimatyzacyjne, systemy chłodzenia wyparnego i radiacyjnego i absorpcyjne układy chłodnicze zasilane energią słoneczną^{18–23)}. W tych zastosowaniach szczególną popularność zyskały parafiny oraz organiczne związki tłuszczowe, w tym kwasy i alkohole tłuszczowe, ich estry oraz mieszaniny. PCM pracujące w przedziale 40–80°C wykorzystuje się m.in. w słonecznych podgrzewaczach

powietrza, destylatorach słonecznych, domowych systemach podgrzewania wody oraz urządzeniach elektronicznych^{24–30)}. Istotnym obszarem ich zastosowania może stać się również magazynowanie ciepła odpadowego generowanego przez centra danych, których liczba i moc obliczeniowa systematycznie wzrastają wraz z rozwojem technologii sztucznej inteligencji. Tę grupę związków stanowią hydraty soli nieorganicznych i szeroko opisane w literaturze materiały pochodzące z biomasy, takie jak kwasy tłuszczowe²⁸⁾, alkohole tłuszczowe³¹⁾ i ich pochodne^{25, 32–35)}. Z kolei materiały o wyższych T_f (100–220°C), takie jak alkohole cukrowe³⁶⁾, sole organiczne³⁷⁾ i polimery³⁸⁾, są szczególnie przydatne w odzysku ciepła odpadowego, systemach magazynowania energii z OZE oraz w systemach kogeneracyjnych^{33, 37, 39–45)}. Materiały te pozwalają na magazynowanie nadwyżek energii pochodzącej z OZE w postaci ciepła, które może być następnie wykorzystane bezpośrednio w systemach grzewczych i procesach przemysłowych, odpowiadających łącznie za 67% głównych zastosowań wskazywanych przez dostawców technologii TES⁴⁶⁾. Jednocześnie dzięki wyższej temperaturze pracy w porównaniu z klasycznymi magazynami wodnymi materiały te mogą wspierać efektywniejszą integrację magazynów ciepła z pompami ciepła oraz układami konwersji ciepła na energię elektryczną, w tym systemami ORC (*organic rankine cycle*)⁴⁷⁾. Materiały odpowiednie do tych zastosowań są jednak obecnie mniej rozwinięte technologicznie niż PCM przeznaczone do zastosowań w niższych zakresach temperatur. Ostatnią grupę stanowią materiały przeznaczone do pracy w temp. powyżej 500°C, obejmujące głównie stopione sole, które znajdują zastosowanie w technologiach skoncentrowanej energii słonecznej CSP (*concentrated solar power*)^{48–50)}.

Celem pracy było przedstawienie aktualnych kierunków rozwoju magazynowania ciepła, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów wykorzystywanych do opracowywania i doskonalenia poszczególnych technologii, a także podsumowanie doniesień dotyczących PCM pracujących w zakresie $T_f > 100^\circ\text{C}$ i roli nowoczesnych baz danych w projektowaniu systemów TES^{18, 51)}.

Czarakterystyki materiałów zmiennofazowych

Charakterystyka PCM do zastosowań niskotemperaturowych (< 100°C)

Obecnie PCM o T_f poniżej 100°C stanowią najbardziej dojrzałą technologicznie grupę materiałów wykorzystują-

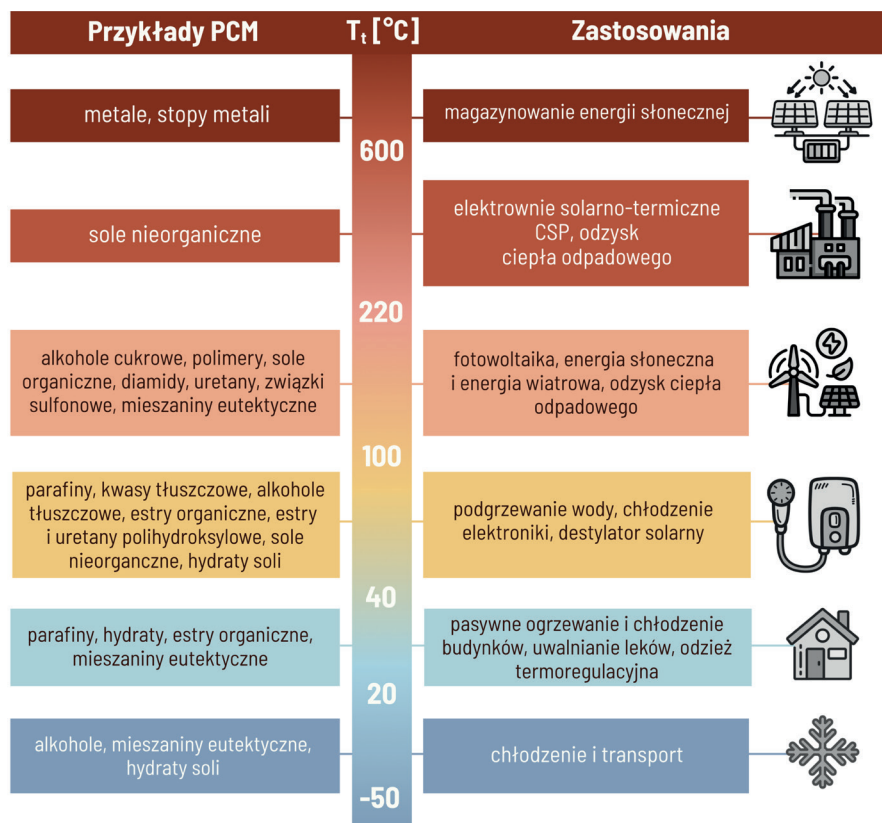


Fig. 1. PCM melting temperature ranges and their typical applications

Rys. 1. Zakresy temperatur topnienia PCM i ich typowe zastosowania

cych ciepło utajone do magazynowania energii³). Materiały te charakteryzują się dużą różnorodnością pod względem pochodzenia prekursorów oraz stopnia ich chemicznej modyfikacji. Najpopularniejszą grupę PCM w tym zakresie temperatur stanowią pochodzące z paliw kopalnych parafiny o wysokich wartościach ΔH_t (200–350 J/g), wąskim zakresie temperatur przemian fazowych oraz wysokiej stabilności¹⁸).

Współczesny rozwój zrównoważonych PCM coraz wyraźniej ukierunkowany jest na związki pozyskiwane z odnawialnych zasobów biomasy (bio-PCM). Rosnące zainteresowanie tą grupą materiałów znajduje odzwierciedlenie w licznych publikacjach przeglądowych, w których szczegółowo omawiane są ich właściwości, metody otrzymywania oraz potencjalne obszary zastosowań^{4, 5, 19, 52, 53}). Choć koszty przetwarzania surowców roślinnych i zwierzęcych często przewyższają koszty związane z wykorzystaniem surowców petrochemicznych, głównie z powodu niedojrzałości rynku przetwarzania biomasy, słabo rozwiniętych łańcuchów dostaw, sezonowości prekursorów oraz konieczności inwestycji infrastrukturalnych, bariery te są sukcesywnie przełamywane^{19, 54}). Ciągły postęp w opracowaniu efektywnych metod separacji i oczyszczania, a także możliwość zagospodarowania odpadów, takich jak zużyty olej kuchenny, znacząco podnoszą opłacalność ekonomiczną bio-PCM. W rezultacie materiały te stają się coraz powszechniej dostępne, wspierając założenia gospodarki o obiegu zamkniętym oraz promując zrównoważone technologie TES.

Przykładowo, właściwości zmiennofazowe wykazują nieprzetworzone oleje roślinne, takie jak olej jojoba¹⁹), olej z pestek palmowych^{19, 53}) i olej kokosowy^{19, 53}), charakteryzujące się ΔH_t wynoszącą odpowiednio 142, 140 i 133 J/g. Ich wieloskładnikowa, heterogeniczna natura powoduje jednak występowanie przemian fazowych w szerokim zakresie temperatur topnienia. Bardziej zdefiniowaną strukturą i brakiem przechłodzenia, definiowanym jako różnica między T_t związku a temperaturą jego krystalizacji (T_k), charakteryzują się czyste kwasy i alkohole tłuszczowe o wysokich wartościach ΔH_t (45–250 J/g) i szerokim zakresie T_t (od -5 do 71°C). Ich praktyczne wykorzystanie mogą jednak ograniczać korozyjność, zapach i łatwopalność kwasów tłuszczowych, a także polimorficzne przemiany typu ciało stałe-ciało stałe występujące w alkoholach tłuszczowych^{29, 31}). Metodą eliminacji tych barier może być derywatyzacja kwasów tłuszczowych do estrów^{27, 55–57}). Liniowe estry tłuszczowe wykazują duże pojemności cieplne (do 260 J/g dla dipalmitynianu

etano-1,2-diylu) i charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną. Estryfikacja polioli (glicerolu⁵⁸), erytrytolu²⁰), ksylitolu²¹), mannitolu⁵⁹) i galaktitolu³⁰) również pozwala na otrzymanie estrów o T_t 22–65°C i wysokich wartościach ΔH_t (145–251 J/g). W literaturze opisano również wybrane sulfoniany³³), topiące się poniżej 100°C z wysokimi ΔH_t sięgającymi 204 J/g dla 1-(decylosulfonylo)dekanu.

Wśród komercyjnie dostępnych materiałów PCM przeznaczonych do zastosowań niskotemperaturowych szczególne miejsce zajmują polietylenoglikole (PEG), otrzymywane w procesie etoksylacji glikolu etylenowego pochodzącego w 100% ze źródeł odnawialnych. Firma Croda oferuje szeroką gamę tych produktów o masach cząsteczkowych 400–1450 g/mol, co przekłada się na temperatury topnienia wynoszące 4–8°C, 15–25°C oraz 42–46°C, w zależności od masy cząsteczkowej polimeru. Komercyjnie dostępne są również nieorganiczne materiały PCM topiące się poniżej 100°C, do których należą m.in. hydraty soli. Przykładem takiego materiału jest ClimSel™ C-18 produkowany przez Climator Sweden AB, który ze względu na niską temperaturę przemiany fazowej, wynoszącą ok. -18°C, oraz wysoką ΔH_t wynoszącą 283 J/g, znajduje zastosowanie zwłaszcza w transporcie produktów mrożonych. Z kolei hydraty soli z serii saveE® firmy PLUSS mogą osiągać T_t = 89°C przy ΔH_t = 191 J/g. Szeroką gamę nieorganicznych PCM oferuje także firma PCMCOOL, której portfolio obejmuje m.in. kompozyty soli nieorganicznych oraz materiały mineralne.

Charakterystyka PCM dostępnych na rynku

Komercjalizacja technologii PCM w przemyśle potwierdza jej wysoki potencjał aplikacyjny i wyjście poza obszar podstawowych badań naukowych. Wiele firm posiada w swoim *portfolio* szeroką gamę PCM o zróżnicowanych T_f odpowiednich dla konkretnych zastosowań. Zestawienie kluczowych producentów PCM oraz oferowanych przez nich materiałów przedstawiono w tabeli 1. Analiza danych wyraźnie pokazuje, że *portfolio* producentów PCM jest silnie zdominowane przez materiały odpowiednie do zastosowań niskotemperaturowych ($T_f < 100^\circ\text{C}$). Pomimo znacznego potencjału bio-PCM w ofercie wielu firm znajdują się nadal głównie parafiny i ich mieszaniny. Zestawienie to pokazuje również wyraźną lukę w dostępnych PCM odpowiednich do pracy w temp. powyżej 100°C . Poza nielicznymi wyjątkami, jak serie PureTemp firmy Entropy Solutions LLC i seria RT firmy Rubitherm, sektor średnio- i wysokotemperaturowy pozostaje niezagospodarowany. W tabeli 2 zebrano przykłady wdrożonych technologii opartych na PCM.

W niskotemperaturowych zastosowaniach PCM są wykorzystywane głównie do stabilizacji temperatury w transporcie medycznym, np. podczas przewozu szczepionek, krwi i leków (firmy Cryopak, Pluss Advanced). Technologia ta znajduje również zastosowanie w sektorze dóbr konsumpcyjnych, takich jak odzież termoregulacyjna (Outlast i PCMCool). Wyjątkiem są rozwiązania firmy Sunamp, które wykorzystują materiały PCM o przemianach fazowych w zakresie $45\text{--}80^\circ\text{C}$, w domowych systemach podgrzewania wody. Stanowią one jednak nieliczne przykłady na tle powszechnych aplikacji niskotemperaturowych. Dynamiczny rozwój zrównoważonych technologii, ukierunkowanych na ograniczenie zużycia paliw kopalnych oraz zwiększenie udziału OZE w bilansie energetycznym, szczególnie generuje zapotrzebowanie na materiały PCM pracujące w średnim zakresie temperatur. Szybki postęp w tych dziedzinach napędza poszukiwania alternatywnych materiałów termoregulacyjnych, co znajduje odzwierciedlenie w rosnącej liczbie publikacji naukowych. W najbliższych latach trend ten powinien przełożyć się na rozwój nowych materiałów PCM, przyczyniając się do wypełnienia obecnej luki w ofercie komercyjnie dostępnych materiałów dla średnotemperaturowych systemów magazynowania ciepła.

Charakterystyka PCM do zastosowań średnotemperaturowych ($> 100^\circ\text{C}$)

Wśród materiałów o przemianach fazowych w zakresie $100\text{--}220^\circ\text{C}$ można wyróżnić materiały organiczne (w tym alkohole cukrowe^{39, 60, 61}), nieorganiczne i mieszaniny eutektyczne. Każda z tych grup charakteryzuje się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi, determinującymi ich potencjalne zastosowania oraz ograniczenia. W temperaturach przekraczających 100°C wiele znanych związków organicznych ulega przyspieszonej degradacji termicznej,

w tym utlenianiu lub hydrolizie. Z kolei wiele materiałów nieorganicznych wykazuje w tych warunkach silną korozyjność oraz tendencję do znacznego przechłodzenia i separacji faz. W efekcie, po wielokrotnych cyklach topnienia i krystalizacji, materiały te mogą bezpowrotnie stracić swoje właściwości termofizyczne. Dlatego w ostatnich latach intensywnie rozwijane są nowe PCM o ulepszonej stabilności i właściwościach użytkowych, przeznaczone do magazynowania ciepła w średnim zakresie temperatur^{12, 62, 63}.

Grupa materiałów nieorganicznych obejmuje nieorganiczne sole^{64, 65}, hydraty soli^{63, 66} oraz ich mieszaniny eutektyczne^{67–69}. Pomimo że niektóre sole, takie jak AlCl_3 , charakteryzują się wysoką ΔH_f , osiągającą wartość 280 J/g ^{70, 71}, większość przedstawicieli tej grupy wykazuje znacznie niższe wartości tego parametru. Przykładowo entalpie przemiany fazowej AgNO_3 i AlI_3 , topiących się w ok. 210 i 188°C , wynoszą odpowiednio 71 J/g oraz 39 J/g ¹². Praktyczne zastosowanie nieorganicznych soli często ogranicza ich wysoka korozyjność, higroskopijność i niewystarczająca stabilność podczas wielokrotnych cykli topnienia i krzepnięcia¹². Wysokie entalpie przemiany fazowej wykazują również hydraty soli nieorganicznych, takie jak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T_f = 117^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 169\text{ J/g}$)⁷². Do zalet tej grupy związków należą m.in. dobra przewodność cieplna, łatwa dostępność i niska cena, chociaż zdecydowana większość przedstawicieli tej grupy związków topi się poniżej 100°C . Hydraty soli nieorganicznych mogą również ulegać separacji faz, podczas powtórnych cykli grzania i chłodzenia⁷³.

Kolejną grupę nieorganicznych PCM stanowią mieszaniny eutektyczne, czyli mieszaniny co najmniej 2 komponentów o temperaturze topnienia niższej niż temperatura topnienia każdego z nich z osobna. Układy takie mogą osiągać bardzo wysokie entalpie przemiany fazowej, często powyżej 200 J/g . Przykładem są mieszaniny soli litu, takie jak $\text{LiNO}_3\text{--LiOH}$ ($81:19\%$ mas., $T_f = 183^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 352\text{ J/g}$) oraz $\text{LiNO}_3\text{--NaCl}$ ($87:13\%$ mas., $T_f = 208^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 369\text{ J/g}$)⁶⁴. Mimo dużego zapotrzebowania na Li i jego sole w produkcji baterii elektrochemicznych, jego cena i ograniczone zasoby czynią je mało atrakcyjnymi w zastosowaniach związanych z magazynowaniem ciepła⁶⁴.

Wśród organicznych PCM, których temperatury topnienia znajdują się w zakresie powyżej 100°C są zarówno związki małowcząsteczkowe (kwasy karboksylowe i ich pochodne, organiczne sole, alkohole cukrowe), jak i związki polimerowe. Szeroka grupa związków organicznych topi się w średnotemperaturowym zakresie, wykazując wysokie entalpie topnienia, mały efekt przechłodzenia i brak segregacji faz. Należą do nich takie związki, jak kwas benzoowy ($T_f = 122^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 145\text{ J/g}$)⁷⁴, kwas bursztynowy ($T_f = 185^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 295\text{ J/g}$)⁷⁵, acetanilid ($T_f = 114^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 140\text{ J/g}$)⁷⁶, kwas salicylowy ($T_f = 159^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 179\text{ J/g}$)⁷⁷, kwas adypinowy ($T_f = 151^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 249\text{ J/g}$)⁷⁸ i kwas sebacynowy ($T_f = 133^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 226\text{ J/g}$)⁷⁸. Małowcząsteczkowe związki ze względu na małą stabil-

ność termiczną, skutkującą rozkładem lub odparowaniem podczas grzania nie są jednak często rozwijane jako PCM w czystej postaci. Istotną grupą organicznych materiałów są również alkohole cukrowe⁷⁹⁾, które wykazują wysokie gęstości magazynowanej energii, np. galaktitol ($T_t = 190^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 341 \text{ J/g}$)⁸⁰⁾ oraz erytrytol ($T_t = 109^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 301 \text{ J/g}$)⁸¹⁾, a dodatkowo są nietoksyczne, bezpieczne w użytkowaniu i można je otrzymać z odnawialnych surowców poprzez uwodornienie cukrów. Ich zastosowanie jako efektywnych PCM w czystej postaci ograniczają jednak znaczne przechłodzenie, niska stabilność podczas naprzemiennych cykli grzania i chłodzenia oraz utrudniona krystalizacja^{39, 60, 61)}. Również w tym przypadku atrakcyjnym rozwiązaniem jest tworzenie mieszanin eutektycznych, jak erytrytol-D-mannitol (84:16% mas., $T_t = 113^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 324 \text{ J/g}$)^{68, 82, 83)}, co pozwala na modyfikację właściwości termicznych, w tym w szczególności temperatury topnienia materiałów, stabilności termicznej i zdolności do krystalizacji. Nowym kierunkiem w projektowaniu materiałów przeznaczonych do średniotemperaturowego magazynowania ciepła jest synergiczne połączenie mechanizmów magazynowania ciepła utajonego, termochemicznego i jawnego. Przykładem takiego podejścia jest mieszanina eutektyczna kwasu borowego i kwasu bursztynowego, która ulega przemianie

w temperaturze ok. 150°C i wykazuje rekordową pojemność magazynowania energii wynoszącą 394 J/g ⁸⁴⁾.

Innym kierunkiem rozwoju PCM z zakresu $100\text{--}220^\circ\text{C}$ jest derywatywacja kwasów organicznych. W literaturze opisano amidy³⁴⁾, diamidy⁸⁵⁾, sulfoniany³³⁾, karbaminiany^{44, 86)} topiące się w tym zakresie temperatur z wysokimi entalpiami przemiany fazowej. Przykładowo amidy kwasu oktanowego i dekanowego osiągają entalpie przemiany w zakresie $218\text{--}236 \text{ J/g}$ ⁸⁷⁾, a diamidy, takie jak didodecyloamid kwasu winowego⁸⁸⁾ oraz diheksyloamid kwasu stearynowego⁴⁰⁾ w zakresie $142\text{--}210 \text{ J/g}$, topiąc się w temp. $145\text{--}190^\circ\text{C}$. Podobne wartości entalpii przemiany osiągają długołańcuchowe sulfoniany alifatyczne, takie jak dioktadecylosulfonian ($T_t = 109^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 218 \text{ J/g}$)³³⁾ oraz dikarbaminiany, takie jak dikarbaminian heksadecylo-1,6-heksametylenu ($T_t = 122^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 213 \text{ J/g}$)⁴⁴⁾ i dikarbaminian oktadecylo-1,6-heksametylenu ($T_t = 119^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 200 \text{ J/g}$)⁴³⁾, którego stabilność podczas naprzemiennego ogrzewania i chłodzenia potwierdzono w 500 cyklach. Związki te są najczęściej projektowane w taki sposób, aby łączyć zdolność do tworzenia silnych wiązań wodorowych, wynikającą z obecności odpowiednich grup funkcyjnych z oddziaływaniami van der Waalsa występującymi w fazie stałej pomiędzy długimi łańcuchami alifatycznymi. Synergia tych oddziaływań sprzy-

Table 2. Examples of commercial PCM applications and their corresponding operating temperatures

Tabela 2. Przykłady komercyjnych zastosowań PCM i odpowiadające im temperatury pracy

Producent	Nazwa handlowa produktu	Zakres temperatur, °C	Oferowany produkt	Źródło
Outlast Technologies LLC	Outlast® Aersulate®	-	tekstylia termoregulujące	www.outlast.com/en
RGEES LLC	SavENRG™	-30–20	worki do mrożenia, plastikowe kostki lodu, kapsułkowa- ne PCM, plastikowe żelowe wkłady chłodzące	pcmpacks.com
Cryopak	TimeSaver™ CRT	15–30 i 2–8	opakowania utrzymujące niskie temperatury (warunki chłodnicze lub temperatura pokojowa)	cryopak.com
	BloodSafe 22	22–24		
	Flex Ice Mat™	0		
Pluss Advanced	Celsure	-2–8 i od -25 do -15	opakowania do transportu leków, szczepionek i materiałów biologicz- nych	pluss.co.in
	MiraCradle® - Neonate Cooler	33–34	pasywne urządzenie do indukowania hipotermii terapeutycznej u nowo- rodków z niedotlenieniem okołopo- rodowym	
Sunamp	Thermino xPlus	45–55	baterie termiczne do ogrzewania wody	sunamp.com
	Thermino ePlus			
	Thermino TS	63–80		
PCMCOOL	Premium Sub-Zero Frozen Packs	-1–11	opakowania utrzymujące niskie temperatury	pcmcool.com
	3DS Undercool Vest	15–28	odzież chłodząca	
	Cooling Bra Insert	23–28		
	Neck Cooler			

ja tworzeniu uporządkowanych struktur krystalicznych i często umożliwia uzyskanie wysokich entalpii przemiany fazowej oraz pożądaných temperatur topnienia.

Wśród nowo rozwijanych organicznych materiałów PCM ważną grupę stanowią także ciecze jonowe i organiczne

sole⁸⁹⁾. Związki te od niedawna zyskują popularność jako PCM ze względu na możliwość projektowania ich właściwości poprzez dobór odpowiednich kationów i anionów⁹⁰⁾. Wśród organicznych soli można wyróżnić sole protyczne otrzymywane w wyniku prostej reakcji pomiędzy kwa-

sem i zasadą oraz sole aprotyczne, które wymagają modyfikacji aminy najczęściej przez czwartorzędowanie. Wśród protycznych soli można wyróżnić mesylan guanidyny ([Gdm][Mes], $T_t = 208^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 190 \text{ J/g}$)⁹¹⁾ i mesylan pirazoliowy ([Pyr][Mes], $T_t = 168^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 160 \text{ J/g}$)⁹²⁾. W literaturze opisano również aprotyczne sole imidazoliowe topiące się powyżej 100°C (np. $\text{C}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{im})_2(\text{Br})_2$, $T_t = 135^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 159 \text{ J/g}$)⁹¹⁾. Ze względu na stosunkowo niedawno zidentyfikowany potencjał tej grupy związków jako materiałów PCM, prace nad nimi są intensywnie rozwijane, w szczególności w kierunku zidentyfikowania nowych, efektywnych, stabilnych i tanich układów zdolnych do magazynowania ciepła, a także poprawy ich przewodności cieplnej, stabilności oraz określenia ich długotrwałego wpływu na środowisko. Poza małowzrostkowymi związkami organicznymi, właściwości zmiennofazowe wykazują również polimery, takie jak polietylen LLDPE ($T_t = 124^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 111 \text{ J/g}$) i HDPE ($T_t = 135^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 222 \text{ J/g}$) oraz polipropylen ($T_t = 163^\circ\text{C}$, $\Delta H_t = 114 \text{ J/g}$)⁹³⁾. Polimery te charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną i chemiczną, nie wykazują segregacji faz, a dzięki dużej masie cząsteczkowej często nie ulegają wyciekowi po stopieniu, choć wykazują niską przewodność cieplną oraz ograniczoną stabilność podczas wielokrotnego grzania i chłodzenia (tabela 3).

Kompozyty

Pomimo licznych zalet PCM, ich praktyczne zastosowanie jest często ograniczone przez niekorzystne właściwości fizykochemiczne. Do najważniejszych wad należą mała przewodność cieplna, mała stabilność termiczna i cykliczna oraz ryzyko wycieku materiału podczas topnienia charakterystyczne zwłaszcza dla parafin i innych związków organicznych⁵⁾.

Aby przezwyciężyć ograniczenia dotychczas opracowanych PCM oraz poszerzyć ich zakres zastosowań, ważnym

Table 3. Thermal properties of PCMs for medium-temperature applications

Tabela 3. Właściwości termiczne PCM do zastosowań średnitemperaturowych

Grupa związków	PCM	T_t , °C	ΔH_t , J/g	Literatura
Sole nieorganiczne	AgNO_3	210	71	12
	AlI_3	188	39	12
	AlCl_3	192	280	94
Hydraty soli nieorganicznych	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	117	169	72
Nieorganiczne mieszaniny eutektyczne	$\text{LiNO}_3:\text{LiOH}$ (81:19% mas.)	183	352	64
	$\text{LiNO}_3:\text{NaCl}$ (87:13% mas.)	208	369	64
Małowzrostkowe związki organiczne	kwas benzoowy	122	145	74
	kwas bursztynowy	185	295	75
	acetanilid	114	140	76
	kwas salicylowy	159	179	77
	kwas adypinowy	151	249	78
	kwas sebacynowy	133	226	78
Alkohole cukrowe	galaktitol	190	341	80
	erytrytol	109	301	81
Amidy	oktanamid	111	218	87
	dekanamid	102	236	87
Diamidy	didodecyloamid kwasu winowego	163	142	88
	diheksyloamid kwasu stearynowego	145	210	40
Sulfoniany	dioktadecylosulfonian	109	218	33
Dikarbaminiany	dikarbaminian heksadecylo-1,6-heksametylenu	122	213	44
	dikarbaminian oktadecylo-1,6-heksametylenu	119	200	43
Sole organiczne	[Gdm][Mes]	208	190	91
	[Pyr][Mes]	168	160	92
	$\text{C}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{im})_2(\text{Br})_2$	135	159	91
Polimery	LLDPE	124	111	93
	HDPE	135	222	93
	PP	163	114	93
Organiczne mieszaniny eutektyczne	erytrytol:D-mannitol (84:16% mas.)	113	324	82
	erytrytol:inozytol (96:4% mas.)	118	329	68
	kwas adypinowy:kwas sebacynowy (48:52% mas.)	116	206	95
	kwas adypinowy:kwas bursztynowy (70:30% mas.)	138	231	75
	kwas bursztynowy:kwas borowy (56:44% mas.)	150	394	84

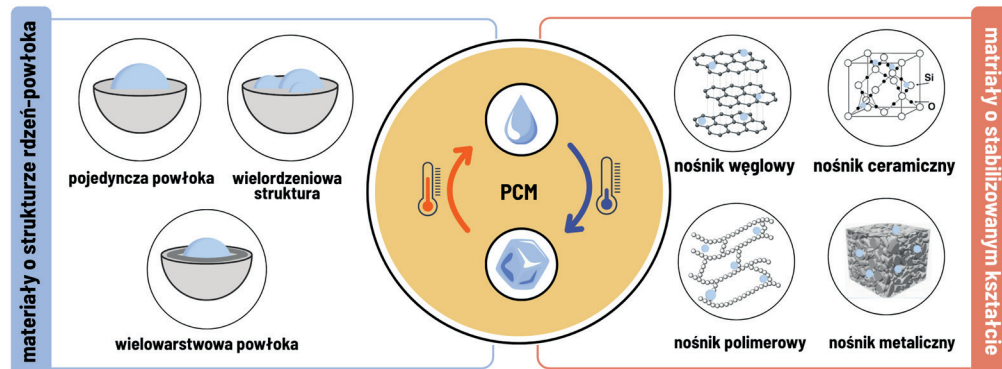


Fig. 2. Types of composite materials

Rys. 2. Rodzaje materiałów kompozytowych

i intensywnie rozwijającym kierunkiem badań jest otrzymywanie materiałów kompozytowych. Najczęściej rozwijane są materiały kompozytowe w postaci kapsułkowanych materiałów zmiennofazowych oraz materiały o stabilizowanym kształcie^{80, 96–99}. Pierwsze z nich składają się z rdzenia PCM otoczonego powłoką ochronną. Z kolei materiały o stabilizowanym kształcie bazują na wysokoporowatych nośnikach, które unieruchamiają PCM poprzez oddziaływania kapilarne, wiązania kowalencyjne lub siły van der Waalsa (rys. 2). Do typowych metod otrzymywania kompozytów należą polimeryzacja, metoda zol-żel i impregnacja^{97, 100}. Zarówno do stabilizacji struktury, jak i wytwarzania powłok wykorzystuje się polimery, materiały węglowe, materiały metaliczne oraz związki nieorganiczne. Aby nadać materiałom PCM dodatkowe funkcje użytkowe, projektuje się coraz bardziej złożone struktury kompozytowe. Oprócz ograniczenia wycieku fazy ciekłej i poprawy stabilności mechanicznej, umożliwiają one także wprowadzenie właściwości niedostępnych dla czystych PCM, takich jak zwiększona przewodność cieplna, odpowiedź na bodźce zewnętrzne i zdolność do konwersji energii świetlnej lub elektrycznej w ciepło. Przykładem takiego podejścia jest zastosowanie dodatków węglowych^{35, 101, 102}, metalicznych^{69, 103} lub ceramicznych¹⁰⁴, które mogą jednocześnie pełnić funkcję rusztowania stabilizującego strukturę, komponentów poprawiających transport ciepła i komponentów aktywnych w procesach konwersji foto- lub elektrotermicznej.

Jedną ze strategii jest wprowadzanie dodatków o wysokiej przewodności cieplnej, takich jak grafit ekspandowany, grafen, nanorurki węglowe i cząstki metali, które znacząco poprawiają transport ciepła⁵. Dotychczasowe osiągnięcia w tej dziedzinie były przedmiotem licznych artykułów przeglądowych^{97, 98, 100, 105–109}. Autorzy tych prac koncentrowali się m.in. na metodach syntezy oraz rodzajach materiałów wykorzystywanych do otrzymywania kompozytów, analizie właściwości termicznych opracowanych układów, aktualnych kierunkach rozwoju badań, a także na badaniach eksperymentalnych oraz modelach matematycznych i numerycznych stosowanych do oceny zachowania materiałów PCM unieruchomionych na nośnikach.

Podobnie jak w przypadku czystego PCM, wybór odpowiedniej matrycy zależy od wielu czynników. Idealny nośnik powinien być odnawialny, tani, wysoce porowaty, przewodzący ciepło oraz stabilny chemicznie, termicznie i mechanicznie. Ostateczny wybór matrycy zależy jednak od specyfiki docelowego zastosowania i często wymaga kompromisu pomiędzy różnymi właściwościami użytkowymi kompozytu.

Istotnym kierunkiem w opracowaniu zrównoważonych kompozytowych materiałów zmiennofazowych jest wykorzystanie odnawialnych prekursorów na każdym etapie tworzenia kompozytu, począwszy od syntezy materiałów zmiennofazowych, poprzez otrzymywanie z biomasy materiałów węglowych służących do zwiększania przewodności cieplnej, aż po wykorzystanie naturalnych polimerów w procesach enkapsulacji, co szczegółowo omówiono w pracy⁵. Rozwinięciem tego trendu badawczego jest projektowanie materiałów PCM z wykorzystaniem biomimetyki, polegającej na naśladowaniu struktur naturalnych. Kopiowanie naturalnych geometrii pozwala nadać materiałom unikatowe cechy użytkowe. Przykładowo, struktury typu plaster miodu łączą wysoką porowatość z dużą wytrzymałością mechaniczną, a matryce wzorowane na pajęczynie pozwalają uzyskać elastyczne, adhezyjne włókna o doskonałych zdolnościach termoregulacyjnych^{110, 111}.

Z kolei nowe możliwości w zakresie precyzyjnej, wieloskalowej kontroli strukturalnej kompozytów PCM otworzyła w ostatnich latach technologia druku 3D. Wang i współpracownicy¹¹² szczegółowo podsumowali metody wytwarzania takich układów, analizując wpływ geometrii wydruku na końcową wydajność i właściwości termiczne materiałów. Praktyczny przykład takiego podejścia zaprezentowali Nishad i współpracownicy¹¹³, projektując innowacyjny układ chłodzenia akumulatorów litowych. Autorzy zaimpregnowali piankę grafitową woskiem parafinowym, tworząc rdzeń kompozytowy, który następnie zamknięto w szczelnej, cylindrycznej obudowie wydrukowanej z kompozytu polietylenu i azotku boru. Taka konstrukcja pozwoliła uzyskać wysoką przewodność cieplną materiału wynoszącą 4,5–4,6 W/(m·°C) oraz entalpię topnienia na poziomie 129,5–153,1 J/g. Hermetyczna, wysoce przewodząca obudowa zapewniła skuteczną kontrolę temperatury, znacząco podnosząc bezpieczeństwo i żywotność ogni, co stanowi cenny krok w rozwoju systemów zasilania pojazdów elektrycznych.

Innym istotnym kierunkiem rozwoju tej technologii jest projektowanie elastycznych kompozytów PCM. Materiały te skutecznie znoszą odkształcenia mechaniczne i zapewniają lepszy kontakt termiczny ze zintegrowanymi układami

elektronicznymi. Wyzwaniem konstrukcyjnym pozostaje jednak często kompromis pomiędzy elastycznością matrycy a gęstością magazynowania energii. Aby zachować optymalne właściwości mechaniczne, powszechnie stosuje się elastyczne substraty stanowiące nośnik. Przykładem takiego rozwiązania jest elastyczna folia kompozytowa otrzymana dzięki połączeniu wosku parafinowego, folii polifluorku winylidenu i azotku boru jako podłoża¹¹⁴). Oprócz doskonałej izolacji elektrycznej, materiał ten wykazuje entalpię topnienia na poziomie 105,63 J/g oraz aż o 200% wyższą przewodność cieplną w porównaniu z czystym woskiem parafinowym. Co istotne, folia nie tylko zachowuje giętkość w temperaturze pokojowej, ale wykazuje również zdolność do odzyskiwania kształtu (pamięć kształtu) podczas przemiany fazowej. Wysoka stabilność termiczna oraz niezmiennosc właściwości entalpii topnienia po 1000 cyklach pracy potwierdzają duży potencjał tego kompozytu w układach odprowadzania ciepła i regulacji temperatury w urządzeniach elektronicznych nowej generacji.

Materiały zmiennofazowe w postaci kompozytów są intensywnie rozwijane komercyjnie, czego przykładem są mikro- i makrokapsułki zawierające PCM oferowane m.in. przez AXIOTHERM®, RuhrTech® i Microtek®¹⁰⁰) i charakteryzujące się ściśle zdefiniowanymi właściwościami termicznymi i chemicznymi, co pozwala na dobór odpowiedniego materiału do potrzeb klienta.

Podsumowanie

Materiały zmiennofazowe stanowią jedną z najbardziej perspektywicznych grup materiałów do magazynowania ciepła utajonego i umożliwiają magazynowanie i kontrolowane uwalnianie energii termicznej poprzez zmianę fazy w wąskim zakresie temperatur. Ich znaczenie rośnie wraz z rozwojem odnawialnych źródeł energii, potrzebą stabilizacji systemów energetycznych oraz koniecznością efektywnego zagospodarowania ciepła odpadowego. Materiały PCM pracujące poniżej 100°C, oparte m.in. na parafinach, uwodnionych solach oraz coraz częściej na surowcach pochodzących z biomasy, należą obecnie do najlepiej rozwiniętych i najszerzej dostępnych komercyjnie materiałów do magazynowania ciepła utajonego. Znacznie większym wyzwaniem pozostaje rozwój PCM przeznaczonych do pracy powyżej 100°C, kluczowych dla odzysku przemysłowego ciepła odpadowego oraz integracji magazynów ciepła z OZE, systemami ciepłowniczymi, pompami ciepła i układami konwersji ciepła na energię elektryczną. W tym obszarze widoczna jest wyraźna luka pomiędzy potrzebami aplikacyjnymi a dostępnością stabilnych, tanich i bezpiecznych materiałów komercyjnych. Dalszy rozwój i upowszechnienie tych technologii wymaga intensyfikacji badań nad nowymi materiałami magazynującymi ciepło oraz lepszego zrozumienia zależności pomiędzy ich strukturą, właściwościami i efektywnością działania. Istotną rolę w tym procesie może odegrać wykorzystanie symulacji

komputerowych (DFT, MD) oraz uczenia maszynowego, które pozwalają przewidywać właściwości materiałów oraz projektować PCM o parametrach dostosowanych do konkretnych zastosowań. Proces selekcji materiałów do wybranych zastosowań mogą natomiast wspierać bazy danych umożliwiające porównywanie właściwości termofizycznych, ekonomicznych i środowiskowych.

Podsumowując, materiały PCM mogą odegrać kluczową rolę w rozwoju technologii magazynowania energii termicznej, szczególnie w zastosowaniach wymagających wysokiej gęstości magazynowania energii i stabilnej temperatury pracy. Dalsze postępy w projektowaniu, charakteryzacji i optymalizacji tych materiałów będą miały istotne znaczenie dla skutecznej transformacji energetycznej oraz budowy niskoemisyjnych systemów energetycznych przyszłości.

Otrzymano: 10-08-2026 Zrecenzowano: 25-08-2026
Zaakceptowano: 26-08-2026 Opublikowano: 17-09-2026

LITERATURA

- [1] F.J.M.M. Nijse, J.-F. Mercure, N. Ameli, F. Larosa, S. Kothari, J. Rickman, P. Vercoulen, H. Pollitt, *Nat. Commun.* 2023, **14**, 6542.
- [2] <https://www.iea.org/reports/renewables-2025>, dostęp 6.08.2026 r.
- [3] Z.L. Yang, R. Walvekar, W.P. Wong, R.K. Sharma, S. Dharaskar, M. Khalid, *J. Energy Storage* 2024, **87**, 111329.
- [4] A. Yadav, A.K. Pandey, M. Samykano, Y.A. Bhutto, Z. Said, V.V. Tyagi, *Energy Convers. Manag.* 2026, **29**, 101509.
- [5] A. Brzeczek-Szafran, M. Gwóźdź, N. Brun, M. Wysokowski, K. Matuszek, *ChemSusChem* 2025, **18**, nr 11, 2500288.
- [6] Y. Tahir, J. Liu, L. Jia, *Energy Build.* 2026, **350**, 116614.
- [7] H. Nazir, M. Batool, F.J. Bolivar Osorio, M. Isaza-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Phelan, Inamuddin, A.M. Kannan, *Int. J. Heat Mass Transf.* 2019, **129**, 491.
- [8] <https://ansys.synopsys.com/products/materials/granta-selector>, dostęp 6.08.2026 r.
- [9] C. Barreneche, M.E. Navarro, L.F. Cabeza, A.I. Fernández, *J. Energy Storage* 2015, **3**, 18.
- [10] <https://thermalmaterials.org>, dostęp 6.08.2026 r.
- [11] <https://valentin-software.com/en/>, dostęp 6.08.2026 r.
- [12] K. Matuszek, M. Kar, J.M. Pringle, D.R. Macfarlane, *Chem. Rev.* 2023, **123**, nr 1, 491.
- [13] K. Du, J. Calautit, Z. Wang, Y. Wu, H. Liu, *Appl. Energy* 2018, **220**, 242.
- [14] B. Gin, M.M. Farid, P.K. Bansal, *Energy Convers. Manag.* 2010, **51**, 2698.
- [15] E. Oró, L. Miró, M.M. Farid, L.F. Cabeza, *Int. J. Refrig.* 2012, **35**, 984.
- [16] M. Shahzad, R. Ali, M. Li, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2026, **230**, 116700.
- [17] Y. Li, D. Yang, J. Xie, J. Wang, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021, **766**, 012065.
- [18] D. Cabaleiro, F. Agresti, S. Barison, M.A. Marcos, J.I. Prado, S. Rossi, S. Bobbo, L. Fedele, *Appl. Therm. Eng.* 2019, **159**, 113868.
- [19] N. Hammami, L. Liu, L. Trovalet, D. Bigot, B. Malet-Damour, J. P. Habas, *Mater. Today Sustain.* 2023, **23**, 100469.
- [20] A. Sari, R. Eroglu, A. Biçer, A. Karaipekli, *Chem. Eng. Technol.* 2011, **34**, 87.
- [21] A. Biçer, A. Sar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2012, **102**, 125.
- [22] H.B. Ghadim, K. Shahbaz, R. Al-Shannaq, M.M. Farid, *Int. J. Energy Res.* 2019, **43**, 8536.
- [23] D. Zhou, S. Xiao, X. Xiao, *ACS Omega* 2023, **8**, 8596.
- [24] A.A. Aydn, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2013, **113**, 44.
- [25] A.A. Aydn, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2013, **108**, 98.
- [26] M. Gwóźdź, M. Markiewicz, S. Stolte, A. Chrobok, D.R. Turner, K. Matuszek, A. Brzeczek-Szafran, *Green Chem.* 2024, **26**, 11259.
- [27] D. Feldman, D. Banu, D. Hawes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1995, **36**, 311.
- [28] Y. Yuan, N. Zhang, W. Tao, X. Cao, Y. He, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014, **29**, 482.
- [29] H. Mehling, M.A. White, *Chem. Phys. Impact* 2023, **6**, 100222.
- [30] A. Sari, A. Biçer, Ö. Lafci, M. Ceylan, *Sol. Energy* 2011, **85**, 2061.
- [31] Q. Zhang, H. Yan, Z. Zhang, J. Luo, N. Yin, Z. Tan, Q. Shi, *Mater. Today Sustain.* 2021, **11–12**, 100064.
- [32] A.A. Aydn, H. Okutan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2011, **95**, 2417.
- [33] N. Soodoo, L. Raghunanan, L. Bouzidi, S. Narine, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019, **201**, 110115.

- [34] K.D. Poopalam, L. Raghunanan, L. Bouzidi, S.K. Yeong, S.S. Narine, *Int. J. Energy Res.* 2019, **43**, 6934.
- [35] M. Więckowski, M. Królikowski, Ł. Scheller, M. Dzida, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, **25**, 16979.
- [36] S. Tomassetti, A. Aquilanti, P.F. Muciaccia, G. Coccia, C. Mankel, E.A.B. Koenders, G. Di Nicola, *J. Energy Storage* 2022, **55**, 105456.
- [37] B. Gaida, J. Kondratowicz, S.L. Piper, C.M. Forsyth, A. Chrobok, D.R. MacFarlane, K. Matuszek, A. Brzeczek-Szafran, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2024, **12**, 623.
- [38] H.M. Weingrill, K. Resch-Fauster, T. Lucyshyn, C. Zauner, *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, **137**, 48269.
- [39] E.P. del Barrio, A. Godin, M. Duquesne, J. Daranlot, J. Jolly, W. Alshaer, T. Kouadio, A. Sommier, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, **159**, 560.
- [40] M.C. Floros, K.L.C. Kaller, K.D. Poopalam, S.S. Narine, *Sol. Energy* 2016, **139**, 23.
- [41] K.D. Poopalam, L. Raghunanan, L. Bouzidi, S.K. Yeong, S.S. Narine, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019, **201**, 110056.
- [42] K. Matuszek, J.M. Pringle, S.L. Piper, C.M. Forsyth, M. Kar, D.R. MacFarlane, *Mater. Adv.* 2021, **2**, 7650.
- [43] S.L. Piper, C.M. Forsyth, M. Kar, C. Gassner, R. Vijayaraghavan, S. Mahadevan, K. Matuszek, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane, *RSC Sustain.* 2023, **1**, 470.
- [44] W. Aftab, J. Shi, M. Qin, Z. Liang, F. Xiong, A. Usman, S. Han, R. Zou, *Energy Storage Mater.* 2022, **52**, 284.
- [45] A. Paul, L. Shi, C.W. Bielawski, *Energy Convers. Manag.* 2015, **103**, 139.
- [46] <https://blog.sintef.com/energy/thermal-energy-storage-is-already-commercial/>, dostęp 6.08.2026 r.
- [47] M. Jurczyk, T. Spietz, A. Czardybon, S. Dobras, K. Ignasiak, Ł. Bartela, W. Uchman, J. Ochmann, *Energies* 2024, **17**, 3544.
- [48] M. Liu, E.S. Omaraa, J. Qi, P. Haseli, J. Ibrahim, D. Sergeev, M. Müller, F. Bruno, P. Majewski, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, **15**, 111528.
- [49] L.F. Cabeza, F.R. Martínez, E. Borri, S. Ushak, C. Prieto, *Materials* 2024, **17**, nr 8, 1878.
- [50] M.M. Kenisarin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010, **14**, nr 3, 955.
- [51] S. Chang, L. Zhang, X. Li, B. Liu, Y. Meng, H. Hu, *J. Energy Storage* 2024, **84**, 110846.
- [52] A. Yang, T. Cai, L. Su, Y. Li, F. He, Q. Zhang, Y. Zhou, R. He, K. Zhang, W.-B. Yang, *Mater. Adv.* 2024, **5**, nr 2, 394.
- [53] W.Y. Wu, M. Gao, R. Yeo Jueyuan, M. Lin, S. Wang, W. Thitsartarn, X. Zhang, D. Kai, P. Wang, Z. Qu, J. Xu, X. Jun Loh, Q. Zhu, *Fuel* 2024, **378**, 132940.
- [54] O. Okogeri, V.N. Stathopoulos, *Int. J. Thermofluids* 2021, **10**, 100081.
- [55] R. Ravotti, O. Fellmann, N. Lardon, L.J. Fischer, A. Stamatiou, J. Worlitschek, *Appl. Sci.* 2018, **8**, nr 7, 1069.
- [56] A.A. Aydin, A. Aydin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2012, **96**, 93.
- [57] Ö. Kaplan, N. Gökşen Tosun, İ. Gökçe, C. Alkan, *Energy Sources A: Recovery Util. Environ. Eff.* 2023, **45**, 608.
- [58] A. Sar, A. Bier, A. Karaipekli, C. Alkan, A. Karadag, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010, **94**, 1711.
- [59] A. Sari, *Energy Convers. Manag.* 2012, **64**, 68.
- [60] L. Hammou, M. Harder, F. Kugler, *J. Energy Storage* 2026, **167**, 122333.
- [61] <https://www.rhc-platform.org/project/sugar-alcohol-based-materials-for-seasonal-storage-applications>, dostęp 6.08.2026 r.
- [62] H. Mehling, *Appl. Sci.* 2023, **13**, nr 15, 8682.
- [63] X. Man, H. Lu, Q. Xu, C. Wang, Z. Ling, *J. Energy Storage* 2023, **72**, 108699.
- [64] Y.E. Milian, S. Ushak, L.F. Cabeza, M. Grageda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2020, **208**, 110344.
- [65] S.A. Mohamed, F.A. Al-Sulaiman, N.I. Ibrahim, M.H. Zahir, A. Al-Ahmed, R. Saidur, B.S. Yılbaş, A.Z. Sahin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, **70**, 1072.
- [66] P. Dixit, V.J. Reddy, S. Parvate, A. Balwani, J. Singh, T.K. Maiti, A. Dasari, S. Chattopadhyay, *J. Energy Storage* 2022, **51**, 104360.
- [67] A. Anand, M. Mansor, K. Sharma, A. Shukla, A. Sharma, M.I.H. Siddiqui, K.K. Sadasivuni, N. Priyadarshi, B. Twala, *Alex. Eng. J.* 2025, **112**, 254.
- [68] M. Sun, T. Liu, H. Sha, M. Li, T. Liu, X. Wang, G. Chen, J. Wang, D. Jiang, *J. Energy Storage* 2023, **68**, 107713.
- [69] Q. Zhang, Y. Li, J. Song, X.L. Zhang, X. Wu, C. Liu, Y. Li, *RSC Adv.* 2023, **13**, 16837.
- [70] U. Chadha, S.K. Selvaraj, H. Pant, A. Arora, D. Shukla, I. Sancheti, A. Chadha, D. Srivastava, M. Khanna, S. Ram Kishore, V. Paramasivam, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2022, **1**, 520308.
- [71] S.M. Hasnain, *Energy Convers. Manag.* 1998, **39**, 1127.
- [72] J. Choi, S. Kim, *Energy* 1995, **20**, nr 1, 13.
- [73] R. Pilar, L. Svoboda, P. Honcova, L. Oravova, *Thermochim. Acta* 2012, **546**, 81.
- [74] D. Haillot, T. Bauer, U. Kröner, R. Tamme, *Thermochim. Acta* 2011, **513**, 49.
- [75] S. Liu, L. Han, S. Xie, Y. Jia, J. Sun, Y. Jing, Q. Zhang, *Sol. Energy* 2017, **143**, 22.
- [76] A.B. Shobo, A. Mawire, *Appl. Therm. Eng.* 2017, **124**, 871.
- [77] F.R. Martínez, E. Borri, S. Mani Kala, S. Ushak, L.F. Cabeza, *Heliyon* 2025, **11**, e41025.
- [78] X. Zhao, Y. Hao, B. Tang, Y. Zhang, *J. Energy Storage* 2026, **163**, 122194.
- [79] S.N. Gunasekara, R. Pan, J.N. Chiu, V. Martin, *Appl. Energy* 2016, **162**, 1439.
- [80] M. Szatkowska, K. Pielichowska, *Polymer* 2024, **16**, nr 22, 3229.
- [81] L. Lv, S. Huang, K. Cen, H. Zhou, *J. Clean. Prod.* 2023, **399**, 136636.
- [82] J.L. Zeng, Y.H. Chen, L. Shu, L.P. Yu, L. Zhu, L. Bin Song, Z. Cao, L. X. Sun, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2018, **178**, 84.
- [83] S.N. Gunasekara, H. Mao, S. Bigdeli, J.N. W. Chiu, V. Martin, *CALPHAD* 2018, **60**, 29.
- [84] S. Saher, S. Johnston, R. Esther-Kelvin, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane, K. Matuszek, *Nature* 2024, **636**, 622.
- [85] K.D. Poopalam, L. Raghunanan, L. Bouzidi, S.K. Yeong, S.S. Narine, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019, **201**, 110056.
- [86] S.L. Piper, C.M. Forsyth, M. Kar, L.A. O'Dell, J. Ma, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane, K. Matuszek, *Mater. Adv.* 2023, **4**, 4482.
- [87] Y. Wang, J. Li, H. Sun, W. Liang, *J. Mater. Chem. C*, 2024, **12**, nr 33, 12980.
- [88] M. Gwóźdź, N. Siodłak, A. Chrobok, K. Matuszek, A. Brzeczek-Szafran, *ChemSusChem* 2025, **18**, e202500145.
- [89] K. Matuszek, S.L. Piper, A. Brzeczek-Szafran, B. Roy, S. Saher, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane, *Adv. Mater.* 2024, **36**, 2313023.
- [90] S.L. Piper, M. Kar, D.R. MacFarlane, K. Matuszek, J.M. Pringle, *Green Chem.* 2022, **24**, 102.
- [91] K. Matuszek, R. Vijayaraghavan, M. Kar, S. Mahadevan, D.R. MacFarlane, *ChemSusChem* 2021, **14**, 2757.
- [92] K. Matuszek, R. Vijayaraghavan, C.M. Forsyth, S. Mahadevan, M. Kar, D.R. MacFarlane, *ChemSusChem* 2020, **13**, 159.
- [93] H. Weingrill, K. Resch-Fauster, Ch. Zauner, *Macromol. Mater. Eng.* 2018, **303**, nr 11, 1800355.
- [94] S.A. Mohamed, F.A. Al-Sulaiman, N.I. Ibrahim, M.H. Zahir, A. Al-Ahmed, R. Saidur, B.S. Yılbaş, A.Z. Sahin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, **70**, 1072.
- [95] Y. Seki, Ş. İnce, M.A. Ezan, A. Turgut, A. Ereğ, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2015, **140**, 457.
- [96] T.B. Freeman, K.E.O. Foster, C.J. Troxler, C.W. Irvin, A. Aday, S.K.S. Boetcher, A. Mahvi, M.K. Smith, A. Odukomaia, *Adv. Energy Mater.* 2023, **13**, nr 24, 2204208.
- [97] D. Das, R. Crosby, M.C. Paul, *J. Energy Storage* 2025, **110**, 115284.
- [98] M.M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, B. Tang, *Appl. Energy* 2019, **235**, 846.
- [99] W. Aftab, X. Huang, W. Wu, Z. Liang, A. Mahmood, R. Zou, *Energy Environ. Sci.* 2018, **11**, nr 6, 1392.
- [100] Y. Sheikh, M.O. Hamdan, S. Sakhi, *J. Energy Storage* 2023, **72**, 108472.
- [101] R.K. Mishra, K. Verma, V. Mishra, B. Chaudhary, *J. Energy Storage* 2022, **50**, 104166.
- [102] M. Szatkowska, P. Szatkowski, K. Suchorowiec, E. Radomska, K. Pielichowska, *Energies* 2026, **19**, nr 5, 1162.
- [103] H. Zhang, X. Zhang, D. Pan, Y. Ai, Y. Chen, *J. Energy Storage* 2023, **68**, 107669.
- [104] Y. Chang, X. Yao, Y. Chen, L. Huang, D. Zou, *Compos. B Eng.* 2023, **254**, 110584.
- [105] F. Gao, X. Wang, D. Wu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, **168**, 146.
- [106] K.O. Mohaisen, M.H. Zahir, S.U. Al-Dulaijan, S. Ahmad, M.M. Al-Zahrani, M. Maslehuddin, *J. Build. Eng.* 2025, **99**, 111575.
- [107] Y.E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grageda, S. Ushak, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, **73**, 983.
- [108] Z. Jiang, A. Palacios, B. Zou, Y. Zhao, W. Deng, X. Zhang, Y. Ding, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022, **159**, 112134.
- [109] K. Suchorowiec, N. Paprota, K. Pielichowska, *Materials* 2024, **17**, nr 17, 4405.
- [110] M.S. Mohtasim, B.K. Das, *J. Energy Storage* 2024, **84**, 110945.
- [111] L. Liu, Y. Zhang, S. Zhang, B. Tang, *Adv. Sci.* 2023, **10**, nr 22, 2207652.
- [112] S. Wang, H. Liu, Q. Zhang, X. Dai, Y. Deng, D. Luo, *J. Energy Storage* 2026, **160**, 121927.
- [113] S. Nishad, H.M. Elmoughni, R.A. Shakoar, Z.A. Qureshi, B. Moossa, I. Krupa, *J. Energy Storage* 2025, **112**, 115490.
- [114] X. Zhang, K. Sun, H. Liu, J. Chen, X. Yan, Y. Kou, Q. Shi, *Nano Energy* 2024, **121**, 109256.