

基于太阳能供热的石墨烯/石蜡复合相变材料 蓄放热特性实验研究

胡旺盛¹ 张少杰^{2*} 张昌建¹ 罗景辉¹ 杨 帆¹ 孙鹏飞¹

(1.河北工程大学能源与环境工程学院,邯郸 056000;2.香港理工大学,香港 999077)

摘 要 由于太阳能间歇性和不稳定性的缺点,给其在供热方面的应用带来了局限,采用相变储能法可改善太阳能供热应用的缺点。对此以石蜡为基液,向其中添加石墨烯通过“两步法”制备出石墨烯质量分数分别为 0.1%、0.3%和 0.5%的复合相变材料,搭建复合相变材料蓄放热实验台并记录数据。结果表明:在相同的实验条件下,石墨烯/石蜡复合相变材料随着石墨烯质量分数的增加,熔化速率也随之增加,在添加量为 0.5%时增加了 14.15%;凝固速率也随石墨烯质量分数的增加而增加,但效果不如熔化速率明显;复合相变材料在圆管外的蓄放热过程中,位于圆管底部的材料熔化与凝固效果均不理想。

关键词 复合材料,太阳能,石蜡,石墨烯,相变

Experiment on heat storage and release characteristics of GR/paraffin composite phase change materials based on solar energy heating

Hu Wangsheng¹ Zhang Shaojie² Zhang Changjian¹ Luo Jinghui¹ Yang Fan¹ Sun Pengfei¹

(1.School of Energy and Environmental Engineering,Hebei University of Engineering,
Handan 056000;2.Hong Kong Polytechnic University,Hongkong 999077)

Abstract Due to the shortcomings of solar energy intermittent and unstable,it has brought limitations to its application in heating. The phase change energy storage method can improve the shortcomings of solar heating applications.A composite phase change material with a mass fraction of 0.1%,0.3% and 0.5% were prepared by adding graphene(GR) to the paraffin-based solution through a two-step method.The experimental stage was used to carry out the composite phase change material storage. A composite phase change material storage and release test bench was established and recorded data. The results shown that the GR/paraffin composite phase change material increased with the increase of GR mass fraction,and increased by 14.15% when the added amount was 0.5%. The solidification rate also varied with the GR mass fraction. The solidification rate also increased with the increase of GR mass fraction,but the effect was not as obvious as the melting rate,the melting and solidification of the materials at the bottom of the tube were not ideal in the process of heat storage and release.

Key words composite material,solar energy,paraffin,graphene,phase change

太阳能是一种处处皆有,几乎无污染,总量最大的新能源,也是一种目前应用前景广大的新能源^[1]。但是,太阳能一般都有昼夜间歇性、不稳定性和能量密度低等弊端^[2],这严重影响了太阳能的大规模应用,因此如何利用相变材料的储能性能在太阳能系统中设置含有相变材料的蓄热装置是解决这一问题最有效的方法之一,由于在实际应用中很难找到各个方面都理想的相变材料,所以利用各种材料复合

制成的复合相变材料来克服这些方面的不足是一个重要的研究方向,为了有效地改善相变储能材料的导热系数,通常方法是在有机物相变储能材料中添加纯金属粉末、金属氧化物、石墨粉以及在封装壁加装助片等方式^[3-11]增强导热。

石蜡类相变材料性能稳定、无腐蚀,是很容易获得的相变储能材料,但因其导热系数差,许多学者^[12-16]通常通过添加金属纳米颗粒等导热性能强的

基金项目:河北省暖通空调工程技术研究中心绩效评估后补助资助项目(169676324H)

作者简介:胡旺盛(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为强化传热。

联系人:张少杰(1992-),男,博士研究生,主要研究方向为低位能量回收利用与强化传热。

物质的方法来提升单一材料的热性能。Lafdi 等^[17]和吴淑英^[18]加入纳米碳物质用于提升材料的传热性能,华维三等^[19]和王续芬等^[20]分别添加纳米金属和金属氧化物合成含纳米金属及金属氧化物复合相变蓄热材料。石墨烯具有非常好的热传导性能,单层石墨烯是目前为止热系数最高的碳材料,作为载体时,当它导热系数可达 $600\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ ^[21],可作为一种理想的复合相变材料的填料,将石墨烯作为添加物的相变复合材料的研究近几年才逐渐增加,但主要集中在石墨烯相变材料的制备储藏,及其热物性参数变化的研究,而对于石墨烯石蜡复合相变材料固液相变储能过程中内部温度及外部物理形貌变化过程的分析较少。对此,本研究通过“两步法”制备了石墨烯质量含量分别为 0.1%、0.3% 和 0.5% 的石墨烯石蜡复合相变材料,在蓄热模型内布置热电偶记录材料内部的动态温度变化,用高清照相机记录时段性的相变材料的蓄放热过程变化,并得出石墨烯含量对蓄放热过程的影响。为复合相变材料换热过程的表象观察提供实验基础,为制备传热效果更好的石墨烯石蜡复合相变材料提供一定的依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石蜡(熔点为 $35\sim 38^\circ\text{C}$),上海华永石蜡有限公司;石墨烯(纯度 $>99.5\%$,厚度 $4\sim 20\text{nm}$,层数 <30 ,直径 $5\sim 10\mu\text{m}$,密度 $0.23\text{g}/\text{cm}^3$),北京德科岛金科技有限公司;分散剂司班 80(Span80),天科药品有限公司。

电子天平(BSM220.4 型,最大量程为 220g ,精度为 0.0001g),上海卓精电子科技有限公司;真空干燥箱(DZF6050 型,控温范围 $5\sim 250^\circ\text{C}$),上海博讯实业有限公司;恒温磁力搅拌器(082G 型,最高转速可达 $1500\text{r}/\text{min}$),上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;超声波处理器(VCY500 型,最大超声功率为 500W),上海研永超声仪器设备有限公司;恒温水浴(AC150-A * 型,温度使用范围为 $-20\sim 100^\circ\text{C}$),Thermo Scientific 公司。

1.2 模型

本次蓄放热实验模型为有机玻璃材料的长方体蓄热槽,蓄热槽除去壁厚内部长为 12cm 、宽 8cm 、高 10cm ,蓄热槽中心穿过一根直径为 12mm 的水平铜管,铜管两端与恒温水浴相连,保证实验所需的恒温条件。采用数据采集仪(Agilent34972A 型)对蓄

放热过程中的温度进行自动采集,测温采用铜-康铜 T 型热电偶,整个实验系统一共使用了 5 根热电偶用来记录圆管外相变材料沿径向不同方向和距离的温度变化情况。将热电偶编号为 A1、A2、B1、C1 和 C2,其中 A1、B1 和 C1 测点离管中心的距离为 2cm ,A2、C2 测点离管中心距离为 3.5cm 。圆管在蓄放热过程中左右两侧的温度变化和相变过程是对称的,所以只需在圆管右侧布置温度测点即可,根据龚玮等^[22]的实验得知模型底部在实验测试时间内基本不会发生相变,故忽略底部温度变化。实验模型见图 1。

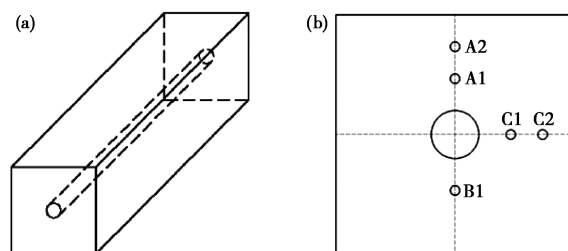


图 1 蓄放热模型图

[(a)模型简图;(b)热电偶位置图]

1.3 复合相变材料的制备

通过两步法制备石墨烯/石蜡相变材料,称取实验所需质量的石蜡和石墨烯置于真空干燥箱中于 100°C 下进行 8h 干燥除去水分,分别配制纳米颗粒质量分数为 0.1%、0.3% 和 0.5% 的纳米颗粒/石蜡混合液,并添加与纳米颗粒等质量分数的分散剂司班 80,使用磁力搅拌器将混合液分散处理 30min ,然后使用超声处理器进行超声震荡,超声时间为 30min ,得到石墨烯/石蜡复合相变材料。

1.4 蓄放热实验

分别对不同质量分数的石墨烯/石蜡复合相变材料进行蓄放热实验:将相变材料注入蓄热槽中,注入高度为 8cm ,为满足相变材料膨胀所需空间,上部留有 2cm 空间,保持相变材料在容器侧截面为正方形以方便观察,为防止产生剧烈流动影响热电偶位置,在液态相变材料注入时沿壁面缓慢流入。控制恒温水浴的流速为 $0.15\text{m}/\text{s}$,在 55°C 时进行蓄热实验, 20°C 时进行放热实验,测试 150min ,通过数据采集仪采集各测点温度,并记录蓄放热过程中相变材料的固-液相变过程。先进行纯石蜡的蓄热实验,验证实验模型最底部在规定时间内是否发生相变,需要布置热电偶观察。再分别进行 3 种质量分数的石墨烯石蜡复合相变材料的蓄放热实验。

2 结果与讨论

2.1 纯石蜡的蓄热实验分析

在进行复合材料蓄热实验之前,先进行了纯石蜡的蓄热实验,图2为石蜡在恒温水浴 55℃ 时的熔化过程中固-液相变过程图。

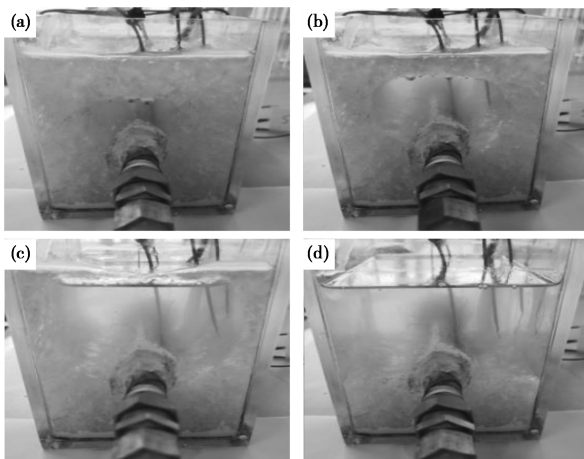


图2 纯石蜡熔化过程固-液变化图

[(a)蓄热 30min;(b)蓄热 60min;(c)蓄热 90min;
(d)蓄热 120min]

由图可见,在 30min 时,只在圆管贴壁的上部有液相,其他部分未发生明显变化,仍保持开始时凝固的状态,这是由于在熔化过程初期由于圆管与石蜡的热量传递方式主要是导热,两者只是接触熔化,熔化速度缓慢。随着时间的推移,液相越来越多的自然对流方式开始出现,在 90min 时发现,石蜡的液态面积增加明显且集中在圆管上方,在圆管上方形成“U”字形并有向外壁扩张的趋势,沿圆管中心向上,在石蜡顶面也发现有液体渗出。圆管下方的石蜡仍未发现明显液态。在 120min 时,在圆管水平截面以上的石蜡基本全部熔化为液体,下方仍有未熔化石蜡。分析原因可能是由于热流向上移动的原因使圆管上方的石蜡先熔化,当石蜡熔化一段时间后,自然对流成为了石蜡与圆管热量交换的主导方式,熔化开始加剧,由于石蜡的导热系数很小,在圆管下方的石蜡只能通过导热方式传递能量,所以相对于上方的石蜡熔化速度缓慢的多。在模型底部的石蜡没有发生相变,故无需在底部布置热电偶。

石蜡各温度测点的温度变化趋势见图3。由图可见,随着加热过程的持续,各点温度均有上升,上升速率各不相同,在开始的 0~50min 时 A1 点的升温速率最快,达到 0.33℃/min,在不同径向相同距离的 A1、B1 和 C1 这 3 点的升温速率中,B1 和 C1

差别不大,但随着时间的延长,由于 C1 点周围石蜡已经熔化开始有自然对流,升温速率超过 B1,而 B1 的升温速率一直平缓。在相同径向不同距离的点上,A1 与 A2 两点都较快地到达了稳定温度,在后半段时间时温度曲线几乎重合,说明此时圆管正上部的温度相对均匀,C1 与 C2 点相比前半段时间 C1 的升温速率较快,到后半段随着液相面积的增加,两点的升温速率持平。

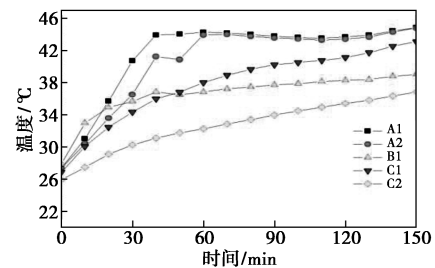


图3 55℃时石蜡各测点的温度变化趋势图

2.2 不同质量分数的石墨烯/石蜡蓄热实验分析

以石墨烯质量分数为 0.1% 的样品为例观察复合相变材料的蓄热过程,图4为质量分数 0.1% 的石墨烯/石蜡熔化过程的固-液相变过程情况图。

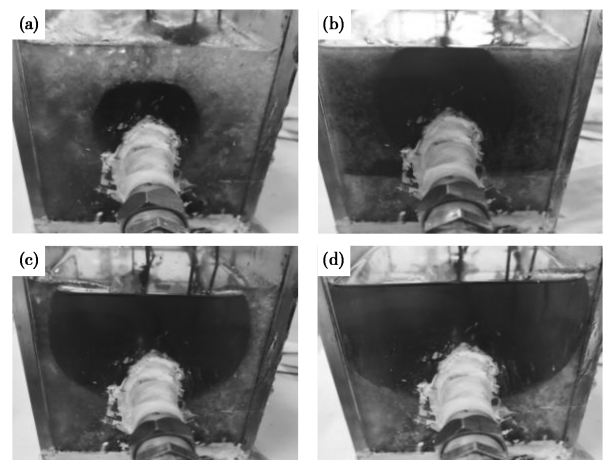


图4 质量分数 0.1% 的石墨烯/石蜡熔化过程的固-液相变过程情况图

[(a)蓄热 30min;(b)蓄热 60min;(c)蓄热 90min;
(d)蓄热 120min]

由图可见,复合相变材料的熔化面比较圆整,总体比纯石蜡的熔化速率快,在 60min 时,复合相变材料的水平上表面已经发现液态,同样是圆管中心正上方开始熔化,向壁面扩展,说明添加石墨烯后的导热性能比纯石蜡的好,熔化时间缩短,这是由于超高比表面积的石墨烯在石蜡中形成完整的导热通道以及石墨烯本身具有超高的热导率作为热导介质共同作用的结果。但实验发现圆管底部的纳米流体熔

化效果不好,在 120min 时仍未发现明显熔化,表明添加少量石墨烯并不能解决圆管底部熔化速率慢的问题,在实际应用中,应避免相变材料在换热器底部沉积,尽可能使相变材料运动,或在相变材料底部加装换热管,达到强化换热的效果。

不同质量分数的石墨烯/石蜡复合相变材料蓄热过程各温度测点的温度变化情况见图 5。

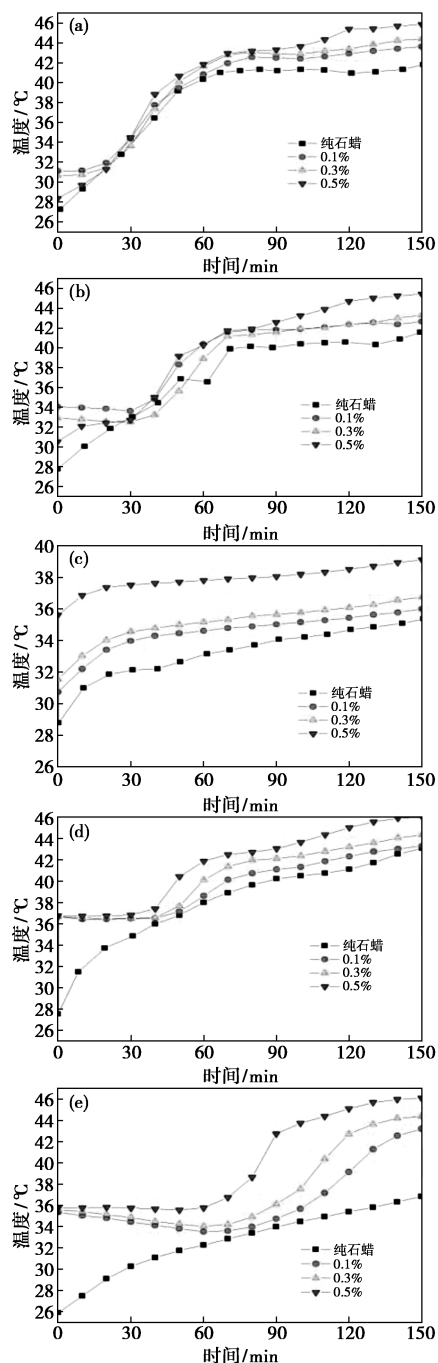


图 5 不同质量分数的石墨烯/石蜡复合相变材料蓄热过程各温度测点的温度变化情况图

[(a) A1 热电偶; (b) A2 热电偶; (c) B1 热电偶; (d) C1 热电偶; (e) C2 热电偶]

由图可见,随着石墨烯的质量分数增加,复合相变材料的熔化速率也随之增加,在经过 150min 后,质量分数为 0.5% 的样品温度已经达到 46℃ 左右,而质量分数为 0.1% 和 0.3% 的样品温度只达到 43℃ 左右,其中 B1 点的温度波幅最小, A1 点的温度波幅最大,符合观测实物图像的变化,添加石墨烯制成的石墨烯/石蜡相变材料在蓄热能力方面有所提高,在添加质量分数为 0.5% 时,复合相变材料的熔化速率可提升 14.15%,在 A1、A2、C1 和 C2 这 4 点中,变化趋势基本都是在熔化起始段的温升较缓慢,在熔化 30~60min 后温升速率增大,此时自然对流占主导形式,而 B1 点的温度一直缓慢上升。

2.3 不同质量分数的石墨烯/石蜡放热实验分析

以石墨烯质量分数为 0.1% 的样品为例观察复合相变材料放热过程,结果见图 6。由图可见,在 30min 时,几乎看不出有凝固状态,整体呈现黑色,在 90min 时观察到在圆管周围的颜色由黑逐渐变灰,表明复合相变材料已经开始凝固,由于室温影响,模型两侧贴壁的相变材料也开始发生凝固,到 120min 时,蓄热槽内灰色部分已经占据大部分,但在圆管底部的材料依然为黑色,凝固不完全,材料顶部表面也由于凝固时体积减小变得不平整。此外实验发现凝固的石墨烯复合材料呈鳞片状。

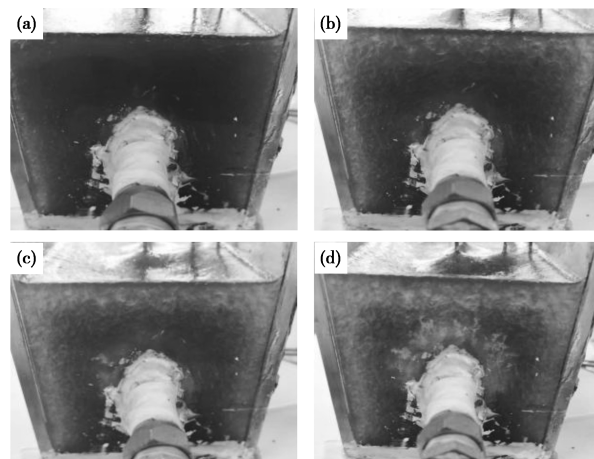


图 6 质量分数 0.1% 的石墨烯/石蜡凝固过程的固-液相变过程情况图

[(a) 放热 30min; (b) 放热 60min; (c) 放热 90min; (d) 放热 120min]

图 7 为不同质量分数的石墨烯/石蜡复合相变材料放热过程各温度测点的温度变化情况图。

由图可见,随着石墨烯质量分数的增加,复合相变材料的凝固速率也随之增加,但增加效果不如熔化速率明显,这是由于在熔化期间,圆管与液体相接

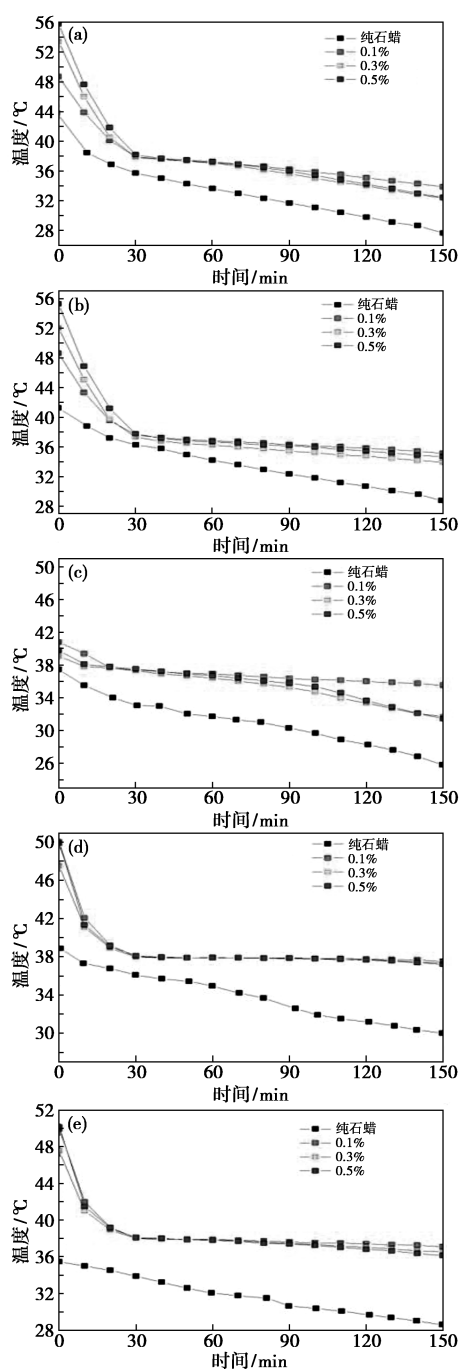


图7 不同质量分数的石墨烯/石蜡复合相变材料
放热过程各温度测点的温度变化情况图

[(a) A1 热电偶; (b) A2 热电偶; (c) B1 热电偶; (d) C1 热电偶;
(e) C2 热电偶]

触,对流是可能的,在凝固过程,较冷的圆管被固体相覆盖,传热只能依靠传导,对流比传导更有效。复合相变材料在凝固起始段前 30min 的温度下降极快,在随后的时间里,从温度下降到 38℃ 左右开始温度变化不明显,原因是 35~38℃ 为石蜡的相变温度,在 38℃ 时复合相变材料的自然对流减小,传热方式主要为导热,A1、A2、C1 及 C2 这 4 点的温度变

化过程近乎相同,先骤降后趋于平缓,其中 B1 点温降相对于其他各点不明显,但在 90min 后相对于其他各点温度下降速度较快,分析原因为,石墨烯片逐渐沉降,在 90min 左右底部的石墨烯片相对于其他各点的含量增多,加强了传热效果。

3 结论

针对太阳能供热的缺点,采用两步法制备了石墨烯质量分数分别为 0.1%、0.3% 和 0.5% 的石墨烯/石蜡复合相变材料,建立了实验模型并对复合相变材料在圆管外蓄放热的过程进行实验研究与分析,结论如下:

(1)在纯石蜡的蓄热过程中,熔化形状呈现“U”字形,在圆管贴壁上方最先熔化,圆管底部熔化过程需要较长时间才能被肉眼观测出来,整个熔化过程中,在 A1 位置首先以导热为主然后是对流换热,升温速率最快,达到 0.33℃/min。

(2)在复合相变材料蓄热过程中,熔化过程与石蜡的熔化形状基本相同,同样在圆管底部的熔化效果不好,在实际应用中可以适当地增加换热器底部介质的流动来强化换热,添加石墨烯后的复合材料加速了熔化,且熔化速率随着石墨烯质量分数的增大而增快。

(3)在复合相变材料放热过程中,添加石墨烯后材料的凝固速率增快,但凝固速率受少量质量分数的石墨烯的影响不大,不如熔化速率明显,经过 90min 后石墨烯的沉降对凝固速率的影响开始显现。

参考文献

- [1] 苏德权,王方,王全福.太阳能相变蓄热系统浅析[J].应用能源技术,2011(4):47-49.
- [2] Sheng Nan, Nomura Takahiro, Zhu Chunyu, et al. Cotton-derived carbon sponge as support for form-stabilized composite phase change materials with enhanced thermal conductivity [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 192: 8-15.
- [3] Li Tingxian, Lee Juhyuk, Wang Ruzhu, et al. Heat transfer characteristics of phase change nanocomposite materials for thermal energy storage application [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 75: 1-11.
- [4] Tao Y B, Lin C H, He Y L. Effect of surface active agent on thermal properties of carbonate salt/carbon nanomaterial composite phase change material [J]. Applied Energy, 2015, 156: 478-489.
- [5] Tao Y B, Liu Y K, He Y L. Effects of PCM arrangement and natural convection on charging and discharging performance of shell-and-tube LHS unit [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 115: 99-107.

- [6] Zhang L, Li R, Tang B, et al. Solar-thermal conversion and thermal energy storage of graphene foam-based composites [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(30):14600-14607.
- [7] Wu Y P, Wang T. Hydrated salts/expanded graphite composite with high thermal conductivity as a shape-stabilized phase change material for thermal energy storage [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 101:164-171.
- [8] Wang H, Li Y, Zhao L, et al. A facile approach to synthesize microencapsulated phase change materials embedded with silver nanoparticle for both thermal energy storage and antimicrobial purpose [J]. *Energy*, 2018, 158:1052-1059.
- [9] Kenisarin M, Mahkamov K. Solar energy storage using phase change materials [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, 11(9):1913-1965.
- [10] Sharma S D, Sagara K. Latent heat storage materials and systems: a review [J]. *International Journal of Green Energy*, 2005, 2(1):1-56.
- [11] 韦攀, 喻家帮, 郭增旭, 等. 环形管填充金属泡沫强化相变蓄热可视化实验 [J]. *化工学报*, 2019, 70(3):850-856.
- [12] 孟锋, 安青松, 郭孝峰, 等. 蓄热过程强化技术的应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(5):1273-1282.
- [13] 胡锦涛, 付星, 罗小兵. 石蜡/膨胀石墨储热基板的实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(8):1511-1514.
- [14] 张正国, 王学泽, 方晓明. 石蜡/膨胀石墨复合相变材料的结构与热性能 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(3):1-5.
- [15] Jiang Zhao, Ouyang Ting, Yang Yang, et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials with form-stable carbon bonded carbon fiber network [J]. *Materials & Design*, 2018, 143(5):177-184.
- [16] Teng T P, Yu C C. Characteristics of phase-change materials containing oxide nano-additives for thermal storage [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7:611.
- [17] Elgafy A, Lafdi K. Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials [J]. *Carbon*, 2005, 43(15):3067-3074.
- [18] 吴淑英. 纳米复合蓄热材料强化相变传热实验与数值模拟研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [19] 华维三, 章学来, 罗孝学, V 等. 纳米金属/石蜡复合相变蓄热材料的实验研究 [J]. *太阳能学报*, 2017, 38(6):1723-1728.
- [20] 王继芬, 谢华清, 辛忠, 等. 纳米 ZnO/石蜡复合相变材料的热物理性质研究 [J]. *工程热物理学报*, 2011, 32(11):1897-1899.
- [21] 曹宇臣, 郭鸣明. 石墨烯材料及其应用 [J]. *石油化工*, 2016, 45(10):1149-1159.
- [22] 龚玮, 杨震, 段远源. 泡沫金属蓄能相变材料的传热数值模拟 [J]. *太阳能学报*, 2014, 35(9):1682-1687.

收稿日期: 2019-08-07

修稿日期: 2019-10-08

(上接第 113 页)

- [22] Aftab W, Huang X Y, Wu W H, et al. Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 6:1392-1424.
- [23] Jiang Y Y, Li H, Zhang K, et al. Anomalies in rapid cooling behavior of the Fe melts in nanoconfinement [J]. *Europhysics Letters*, 2012, 97(1):16002.
- [24] 陈曲. 小分子与多肽在碳纳米管中扩散及输运行为的分子动力学研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [25] 饶中浩. 基于固液相变传热介质的动力电池热管理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [26] 于海青. 纳米受限空间水的输运行为 [D]. 济南: 山东大学, 2011.
- [27] 崔博譔. 碳纳米管网络结构导热特性的分子动力学模拟研究 [M]. 北京: 华北电力大学, 2017.
- [28] 崔柳, 张一迪, 魏高升, 等. 空位缺陷对碳纳米管/石墨烯纳米带导热的影响 [J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(4):848-851.
- [29] 翟天尧, 李廷贤, 仵斯, 等. 高导热膨胀石墨/硬脂酸定形相变储能复合材料的制备及储/放热特性 [J]. *科学通报*, 2018, 63(7):674-683.
- [30] Thomas J A, Lutzi R M, McGaughey A J H. Thermal conductivity and phonon transport in empty and water-filled carbon nanotubes [J]. *Physical Review B*, 2010, 81:045413.
- [31] Li M, Zhou H, Zhang Y, et al. Effect of defects on thermal conductivity of graphene/epoxy nanocomposites [J]. *Carbon*, 2018, 130:295-303.

收稿日期: 2018-10-18

修稿日期: 2019-11-28

(上接第 118 页)

- [18] Zhang L, Tang Z J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(17):3352-3359.
- [19] Chao X, Wu P, Zhao Y, et al. Effect of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders prepared by the different synthetic methods on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /polyvinylidene fluoride composites [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(5):3044-3051.
- [20] Prakash B S, Varma K B R. The influence of the segregation of Cu-rich phase on the microstructural and impedance characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(17):7467-7477.
- [21] Schmidt R, Stennett M C, Hyatt N C, et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(12):3313-3323.

收稿日期: 2018-11-28