

铝蜂窝增强膨胀石墨/石蜡复合材料的制备和性能研究

李敬会¹ 姜贵文^{2*} 黄菊花¹

(1.南昌大学机电工程学院,南昌 330031;2.上饶师范学院物电学院,上饶 330041)

摘 要 以石蜡(PW)为相变材料、膨胀石墨(EG)为导热增强剂和定形材料、铝蜂窝为导热和结构强度增强材料,制备了铝蜂窝增强 EG/PW 复合材料板。通过 X 射线衍射仪、红外光谱和差示量热等手段分析了铝蜂窝增强 EG/PW 复合材料的物相、化学结构和相变行为,测试了导热系数,并对比了 PW 和铝蜂窝增强 EG/PW 复合材料对动力电池的控温散热效果。结果表明:EG 与 PW 之间未发生化学反应,EG/PW 复合材料的相变潜热略低于理论计算值,过冷度变小;其导热系数随 EG 含量的增加而增大;与 PW 相比,铝蜂窝增强 EG/PW 复合材料对动力电池具有良好的控温散热效果。

关键词 膨胀石墨/石蜡复合材料,铝蜂窝,导热系数,抗压强度,控温性能

Preparation and property of aluminum honeycomb-enhanced expanded graphite/paraffin wax composite material

Li Jinghui¹ Jiang Guiwen² Huang Juhua¹

(1.Department of Materials Forming & controlling Engineering,Nanchang University,
Nanchang 330031;2.School of Physics and Electronic Information,Shangrao Normal College,
Shangrao 330041)

Abstract A new kind of aluminum honeycomb-enhanced expanded graphite (EG)/paraffin wax (PW) composite material was prepared for Li-ion battery thermal management,in which PW was chosen as phase change material,EG as the promoter of thermal conductivity and shape-stabilized material,and aluminum honeycomb as the material-enhanced in terms of thermal conductivity and structural strength.The phase and chemical structure,and phase transition behavior of EG/PW were analyzed by XRD, FT-IR and DSC. The thermal conductivity and structural strengthen of composite were measured.The effect of EG/PW on controlling temperature rising of Li-ion battery was investigated.The results showed that:there was no chemical reaction between EG and PW.The phase change latent heat of EG/PW was a little lower than the calculated value based on the mass fraction of PW,and it's super-cooling was also decreased in comparison with that of PW.The thermal conductivity of EG/PCM increased with an increase in EG content.Compared to PW,EG/PW composite exhibited outstanding temperature-controlling performance for Li-ion battery.

Key words EG/PW composite, aluminum honeycomb, thermal conductivity, structural strengthen, temperature-controlling performance

相变材料是指在相变过程中吸收大量热量而自身温度几乎保持不变的材料,可以达到控温目的。近年来,相变材料在电子器件^[1]、动力电池热管理中^[2-3]的应用得到了较多的研究。石蜡(PW)作为一种有机相变材料,具有高相变潜热、低过冷度、无化学腐蚀性和价格便宜等优点;但 PW 的导热系数低、熔化后易流动等缺点限制了其在动力电池热管理领域中的实际应用。目前,提高 PW 导热系数的

方法通常有两种:(1)在 PW 基体中添加高导热纳米粒子,如纳米 Cu^[4]、Al₂O₃^[5]、纳米碳材料^[6-7];(2)把 PW 吸附到多孔介质中,如泡沫 Cu^[8]或 Al^[9]、膨胀石墨(EG)^[10]。纳米粒子在 PW 基体中难以形成导热网络,并且容易团聚,因此,其导热增强的作用是有限的;而多孔介质在 PW 基体中可充当导热骨架,为热传导提供了路径。Xia 等^[11]通过实验和数值分析的方法说明了纳米粒子提高 PW 导热系

基金项目:江西省教育厅科技项目(KJJ170930);国家自然科学基金(51762034)

作者简介:李敬会(1990-),女,主要从事新能源汽车电池热管方面的研究。

联系人:姜贵文(1978-),男,博士研究生,主要研究方向为复合相变材料及电池热管理。

数的局限性,而采用多孔介质是一种行之有效的方法。张涛等^[12]把 PW 吸附到孔隙率为 93.26% 的泡沫 Cu 中,其导热系数提高了 25 倍。与金属泡沫相比,EG 是一种非连续的多孔介质,其质量轻、价格便宜、耐腐蚀,对液态 PW 具有良好的吸附性,可起到支撑定形的作用。Py 等^[13]把液态 PW 吸附到 EG 基体中,制备出导热系数高达 70 W/(m·K) 的复合相变材料,Zhang 等^[14]对 EG/PW 复合相变材料的制备方法、导热系数和储热速率等物性进行了较为详细的研究。Sabbah 等^[15]把 EG/PW 复合材料用于圆柱形锂电池热管理,能有效降低电池的升温速率。Lin 等^[16]设计了含有 EG/PW 和纳米石墨片的方形磷酸铁锂电池包。应用于方形动力电池热管理的 EG/PW 复合材料一般须先压制成板状,再夹在两块电池之间形成三明治结构。

本研究制备了铝蜂窝增强的 EG/PW 复合相变材料板,旨在提高 EG/PW 复合材料的机械强度和热传导能力,研究了铝蜂窝增强 EG/PW 复合材料板的导热系数、相变潜热及其热管理性能。

1 实验部分

1.1 原料

石蜡(PW,RT44HC 型,熔点 41~44℃,相变潜热 250 J/g),杭州鲁尔能源科技有限公司;可膨胀石墨粉(80 目),山东青岛金日来石墨有限公司;5 mm 厚铝蜂窝芯(蜂窝六边形单边边长 3 mm,铝箔厚 0.04 mm),上海鹭环实业有限公司。

1.2 样品制备

将可膨胀石墨粉放入 60℃ 真空烘箱中干燥 24 h,然后放入 800℃ 马弗炉中迅速膨化 60 s,即得到 EG。把不同比例的 EG 和 PW(EG:PW=30:70、20:80、16:84、12:88、9:91,wt,质量分数,下同)分别装入烧杯中,置于 70℃ 水浴中,搅拌吸附 3 h 得到 EG/PW 粉末。将铝蜂窝芯和 EG/PW 粉末装入模具中,在 6 MPa 下压制成铝蜂窝增强的 EG/PW 复合相变材料板,以下简称 EG/PW 复合相变材料。EG 和 PW 不同质量比下所制 EG/PW 复合相变材料记作 EG(30)/PW(70)、EG(20)/PW(80)、EG(16)/PW(84)、EG(12)/PW(88)、EG(9)/PW(91)。

1.3 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8 Focus 型,德国 Bruker 公司)对样品进行物相分析;采用红外光谱仪(FT-IR,Nicolet5700 型,美国 Nicolet 公司)分析 EG 与 PW 的界面结合及复合后的化学结

构;采用瞬态热线法(TC3000 型,西安夏溪科技有限公司)测试样品的导热系数;采用差示扫描量热仪(DSC,NETZSCH DSC 214 型,德国耐驰公司)分析样品的相变行为,N₂ 气氛,升降温速率为 3℃/min。

1.4 控温散热性能研究

将 5 mm 厚的 EG(20)/PW(80)复合相变材料板贴在方形磷酸铁锂电池的两面形成三明治结构,用直流电子负载 PEL-3041(台湾固纬电子有限公司)对电池进行 3 C(30 A)恒流放电,T 型热电偶贴在电池表面对角线交点处和正、负极附近,采用 8 通道温度采集仪(AT4508 型,常州安柏精密仪器有限公司)采集温度信号。为了说明 EG/PW 复合相变材料的控温性能,在相同条件下分别采用空气自然冷却和纯 PW 散热,监测电池表面的温度变化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 FT-IR 分析

图 1 为 PW、EG 和 EG/PW 复合相变材料的 XRD 谱图。由图可知,与基体材料 EG 和 PW 的 XRD 谱图相比,EG/PW 复合相变材料在相应的 2 θ 位置出现了强衍射峰,在其他衍射角位置,未出现新的衍射峰,这说明 PW 与 EG 之间未发生化学反应,只是物理混合。另外,随着 EG 含量的增加,EG/PW 复合相变材料中 EG 的特征衍射峰强度增加,而 PW 特征峰的强度相应减小。

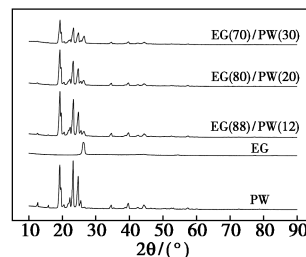


图 1 PW、EG 和 EG/PW 复合相变材料的 XRD 谱图

图 2 为 PW 和 EG(20)/PW(80)的 FT-IR 谱图。由图可知,2957.43、2917.27 和 2848.90 cm⁻¹ 处为甲基不对称伸缩振动峰、亚甲基不对称和对称伸缩振动峰;1471.4 和 1370.4 cm⁻¹ 处为—CH₂—和—CH₃ 弯曲振动吸收峰;717.30 cm⁻¹ 处为分子中含有 4 个以上—CH₂—组成的长链在 C—H 平面内的摆动吸收峰。图中 PW 和 EG(20)/PW(80)特征吸收峰的位置基本重合,在 EG(20)/PW(80)中未发现新的吸收特征峰,说明 EG 与 PW 之间的界面结合为物理结合,未发生化学反应。

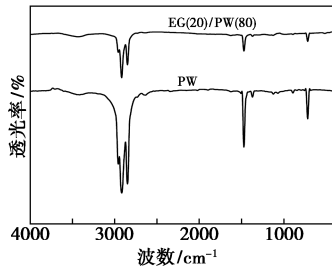


图 2 PW 和 EG(20)/PW(80)的 FT-IR 谱图

2.2 热导率分析

EG 含量对 EG/PW 复合相变材料导热系数的影响见图 3。由图可知,把 PW 吸附到 EG 多孔结构中,其导热系数得到了大幅度提高;当 EG 含量为 30% 时,EG/PW 复合相变材料的导热系数增加到 $14.90 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,与 PW 相比,提高了 74 倍多;这是由于高含量 EG 形成了致密的三维网络结构,在 PW 基体中起到了导热骨架的作用。加入铝蜂窝增强,能进一步提高 EG/PW 复合相变材料的导热系数。

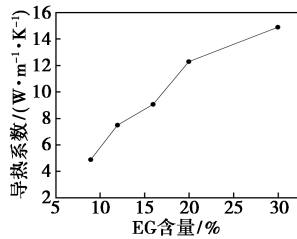


图 3 EG 含量对 EG/PW 复合相变材料导热系数的影响

2.3 DSC 分析

PW 和 EG/PW 复合相变材料的 DSC 曲线见图 4。由图可知,其负热流曲线表明样品熔化吸热,正热流曲线为样品凝固放热。与 PW 相比,EG/PW 复合相变材料的熔化峰值温度有一定程度的降低,并且随 EG 含量的增大,熔化峰值温度呈减小趋势。EG(12)/PW(88)的主峰值熔化温度由纯 PW 的 47.7°C 降低到 45.3°C ; EG(30)/PW(70)的主峰值熔化温度进一步减小到 44.9°C 。在降温过程中, PW 和 EG/PW 复合相变材料的主峰值凝固温度明显低于熔化温度,说明存在一定的过冷度效应。PW 主峰值凝固温度为 39.4°C , EG(12)/PW(88)的主峰值凝固温度增至 41.5°C ,随着 EG 含量的进一步增大,EG(30)/PW(70)的凝固温度达到 41.7°C 。凝固温度的升高意味着相变材料的过冷度减小,这对于相变储能材料是有利的。相变材料的过冷度小,可缩短相变材料相变循环的时间,提高相变材料的利用效率。另外,EG/PW 复合相变材料的熔化相变潜热略低于其理论计算值。

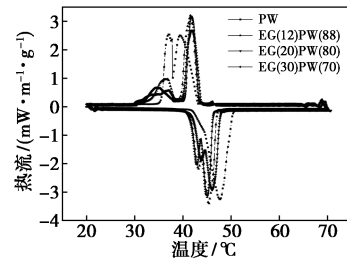


图 4 PW 和 EG/PW 复合相变材料 DSC 曲线图

2.4 控温散热性能分析

在初始环境温度约 38°C 下,对容量为 10Ah 的方形磷酸铁锂电池进行 3C(30A)恒流放电,考察不同散热方式下电池表面正负极附近(A 点和 B 点)、中心处(C 点)的温度随放电时间的变化趋势,结果见图 5。

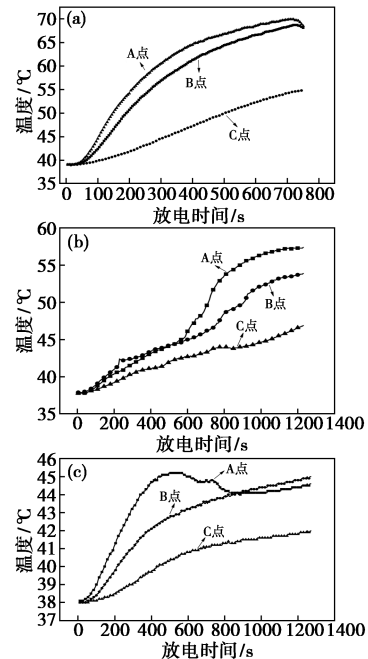


图 5 不同散热方式下电池表面正负极附近和中心处的温度随放电时间的变化趋势

[(a)空气自然对流冷却;(b)PW 散热;
(c)EG/PW 复合相变材料散热]

由图 5(a)可知,采用空气自然对流冷却,电池温度以较快的速率上升,正负极附近的升温速率明显高于电池中心处;当放电时间 $t = 750 \text{ s}$,电池表面正负极附近、中心处的温度分别达到 68.5°C 、 68.1°C 和 54.9°C ;为了安全起见,电池终止放电。

由图 5(b)可知,采用 PW 散热,在放电中、前期,由于相变材料高的潜热吸收,电池表面正负极附近的温度以较慢的速率上升;放电时间 $t > 600 \text{ s}$ 时,正负极附近的温度急剧上升,这是由于 PW 的导热系数低,来自电池的热量不能及时在 PW 内部传

递,累计在电池表面的热量使内层 PW(紧贴电池表面)已经完全熔化,失去了相变潜热控温的作用。电池中心处的产热功率低,故电池表面中心处升温较慢。在放电末期,电池表面正负极附近、中心处的温度分别为 57.4、53.9 和 46.9℃。

由图 5(c)可知,采用 EG/PW 复合相变材料散热,在放电初期,电池表面温度以较快的速率上升,电池产生的热量作为相变材料的显热储存;放电时间 $t=500\text{s}$ 左右,升温速率明显变缓,出现了较为明显的相变温度平台;与 PW 相比,EG/PW 复合相变材料开始发生相变的时间推迟了约 250s,并且电池表面温度始终控制在 PW 的相变温度范围内。这些都归功于 EG/PW 复合相变材料具有较高的热传导能力,从电池内部传递到电池表面的热量能够在相变材料内部得到及时的传导。放电末期,电池表面正负极附近、中心处的温度分别为 44.6、45 和 42℃。

锂离子电池正常工作温度条件为最高工作温度不得超过 55℃,电池单体之间或单体电池局部温差不能超过 5℃;显然,在环境温度 38℃ 和电池进行 3C 恒流放电的工况下,采用 PW 散热,不能达到锂离子电池工作温度要求;而 EG/PW 复合相变材料能使电池的最高工作温度(45℃)和局部温差(3℃)均能达到工作要求。

3 结论

(1)XRD 和 FT-IR 分析表明 EG 和 PW 之间未发生化学反应,只是简单的物理结合;DSC 分析表明与 PW 相比,EG/PW 复合相变材料熔化温度降低,而凝固温度有所升高,即过冷度减小;作为相变控温材料,这是有利的;EG/PW 复合相变材料的熔化相变潜热略低于其理论计算值。

(2)EG/PW 复合相变材料的导热系数随 EG 含量的增加而增大,加入铝蜂窝增强后,其导热系数进一步提高;EG(30)/PW(70)的导热系数为 14.90W/(m·K)。

(3)EG/PW 复合相变材料具有良好的控温散热性能,在环境温度 38℃ 和电池 3C 恒流放电的工况下,EG(20)/PW(80)能把容量 10Ah 的磷酸铁锂电池表面最高温度控制在 45℃ 左右,局部温差控制在 3℃ 以内。

参考文献

[1] Alshaer W G, Nada S A, Rady M A, et al. Thermal management of electronic devices using carbon foam and PCM/nano-

composite[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 89: 79-86.

- [2] Babapoor A, Azizi M, Karimi G. Thermal management of a Li-ion battery using carbon fiber-PCM composites[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 82: 281-290.
- [3] Greco A, Jiang X, Cao D. An investigation of lithium-ion battery thermal management using paraffin/porous-graphite-matrix composite[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 50-68.
- [4] Zeng J L, Zhu F R, Yu S B, et al. Effects of copper nanowires on the properties of an organic phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 105: 174-178.
- [5] Nourani M, Hamdami N, Keramat J, et al. Thermal behavior of paraffin-nano- Al_2O_3 stabilized by sodium stearoyl lactylate as a stable phase change material with high thermal conductivity[J]. Renewable Energy, 2016, 88: 474-482.
- [6] 苗朋柯, 武卫东, 刘刚, 等. MWCNTs/石蜡复合相变蓄能材料制备和研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(12): 69-72.
- [7] 吴淑英, 童旋, 龚曙光. 纳米石墨烯片/石蜡复合相变蓄热材料的热性质研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 105-107.
- [8] Li W Q, Qu Z G, He Y L, et al. Experimental study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials[J]. Journal of Power Sources, 2014, 255: 9-15.
- [9] Wang Z, Zhang Z, Jia L, et al. Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 78: 428-436.
- [10] Tang X, Zhu B, Xu M, et al. Shape-stabilized phase change materials based on fatty acid eutectics/expanded graphite composites for thermal storage[J]. Energy and Buildings, 2015, 109: 353-360.
- [11] Xia L, Zhang P, Wang R Z. Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material[J]. Carbon, 2010, 48(9): 2538-2548.
- [12] 张涛, 余建祖, 高红霞. TPS 法测定泡沫铜/石蜡复合相变材料热物性[J]. 太阳能学报, 2010, 31(5): 604-609.
- [13] Py X, Olives R, Mauran S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(14): 2727-2737.
- [14] Zhang Z, Zhang N, Peng J, et al. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/expanded graphite composite phase change material[J]. Applied Energy, 2012, 91(1): 426-431.
- [15] Sabbah R, Kizilel R, Seiman J R, et al. Active (air-cooled) vs. passive (phase change material) thermal management of high power lithium-ion packs: limitation of temperature rise and uniformity of temperature distribution[J]. Journal of Power Sources, 2008, 182(2): 630-638.
- [16] Lin C, Xu S, Chang G, et al. Experiment and simulation of a LiFePO_4 battery pack with a passive thermal management system using composite phase change material and graphite sheets[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275: 742-749.

收稿日期: 2017-03-31