

膨胀石墨基定型相变材料研究进展

刘孟然 王 攀 李建立* 姜 璐 王洋洋

(北京石油化工学院机械工程学院, 北京 102617)

摘 要 综述了膨胀石墨基定型相变材料微观形貌、相变特性、热导率和热循环稳定性的表征方法, 及这些性能相互之间、与膨胀石墨含量之间的影响关系。膨胀石墨含量是影响复合材料各种性能的最主要因素, 当其在一定范围内变化时, 复合材料的微观形貌特征无明显变化, 相变潜热近似线性减小, 热导率近似线性增大; 相变温度和热循环稳定性受膨胀石墨含量的影响很小; 膨胀石墨基定型相变材料经压制成型后, 热导率表现出显著的各向异性。

关键词 膨胀石墨, 相变, 定型相变材料

Research progress of expanded graphite matrix shape-stabilized phase change material

Liu Mengran Wang Pan Li Jianli Jiang Lu Wang Yangyang

(School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617)

Abstract The characterization method of morphology, phase transition properties, thermal conductivity and thermal cycling stability of expanded graphite matrix shape-stabilized phase change material were summarized. The interrelation between this properties and the content of expanded graphite and the relationships within this properties were also summarized. The content of expanded graphite was the most important factor affecting the properties of composites, when it changed within certain range, the composite morphology had no obvious change, the latent heat decreased approximately linearly, and the thermal conductivity increased approximately linearly. The phase transition temperature and thermal cycle stability were less affected by the content of expanded graphite. When the material was pressed, the thermal conductivity showed obviously anisotropy.

Key words expanded graphite, phase change, shape-stabilized phase change material

膨胀石墨(EG)吸附性能优良、导热性佳、热稳定性及化学稳定性好, 且无毒无害、价廉易得, 是固液相变材料理想的封装材料, 可解决固液相变材料普遍存在的导热性差、使用不便等弊端。以 EG 为基体, 石蜡、脂肪酸、多元醇等为相变材料(PCM), 通过熔融共混、真空吸附和真空浸渍^[1]等方法, 制备得到的复合材料是一种外形上保持固体形状、相变材料发生固液相变时无宏观流动性的定型相变材料, 即膨胀石墨基定型相变材料。膨胀石墨基定型相变材料以其储热密度高、导热性好、安全稳定和绿色环保等优点, 在高功率电子器件热管理、建筑节能、太阳能热利用和工业余热废热回收等领域具有良好的应用前景^[2-3]。近年来, 国内外学者在膨胀石墨基定型相变材料的制备工艺、性能表征和实际应

用等方面开展了卓有成效的研究工作。本研究对膨胀石墨基定型相变材料微观形貌、相变特性、热导率和热循环稳定性的表征方法, 及这些性能相互之间、与膨胀石墨含量之间的影响关系方面的研究现状进行了综述。

1 微观形貌

通常采用扫描电子显微镜(SEM)对膨胀石墨基定型相变材料的微观形貌进行表征。图 1 为 3 种粉末状膨胀石墨基定型相变材料的 SEM 图, 图 2 为压制成型所得不同密度块状硬脂酸/EG 定型相变材料的 SEM 图。

由图 1 可知, EG 在与不同种类的相变材料复合后, 其蠕虫状结构均得到了很好保留。

基金项目:北京石油化工学院促进青年教师科技创新能力提升计划资助项目(15031862005/119)

作者简介:刘孟然(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为相变材料蓄放热特性。

联系人:李建立, 博士, 讲师, 主要研究方向为相变储能材料。

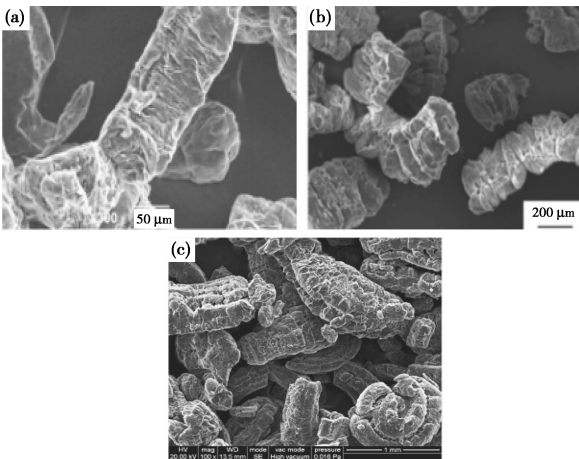


图 1 不同种类相变材料与 EG 复合后的 SEM 图^[4-6]
[(a)石蜡/EG;(b)硬脂酸/EG;(c)D-甘露醇/EG]

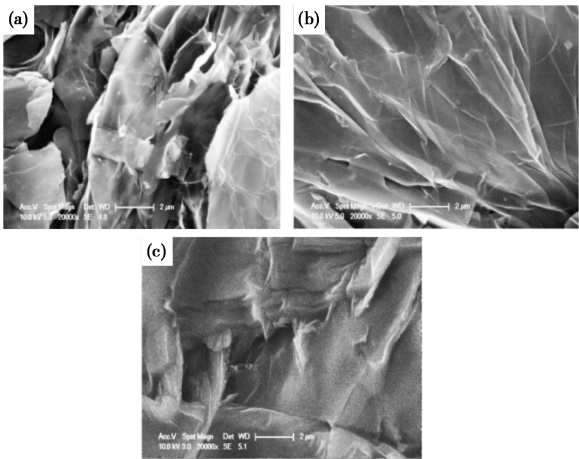


图 2 压制成型所得不同密度块状硬脂酸/EG
定型相变材料的 SEM 图^[7]
[(a)70% SA/EG(wt,质量分数,下同),750kg/m³;
(b)70% SA/EG,1050kg/m³;(c)85% SA/EG,1050kg/m³]

由图 2(a)—图 2(c)可知,硬脂酸/EG 经压制成

型后原本松散的蠕虫状结构转变成片层结构;EG 含量相同时,成型压力越大,则产物密度越大,块状产物的微观片层结构形态越紧致;成型压力相同时,EG 含量越高,块状产物的微观片层结构形态越规整。压制成型引起的微观分层现象对复合材料整体相变特性的影响不显著,这是因为压制成型过程未引起新的化学反应,复合材料中的相变材料未发生本质变化,但可以预测片层结构的形成及其紧致性、规整性程度的不同,会对复合材料的热传导性能和热稳定性能产生显著影响。

2 相变温度和潜热

相变温度和潜热是相变材料最基本的两个使用性能指标,当对相变蓄放热速率要求不高时,也是最重要的两个性能指标,直接决定其适用领域。

2.1 相变温度

表 1 列出了部分研究者用不同方法制备的膨胀石墨基定型相变材料及其性能参数。由表可知,小分子有机类相变材料被 EG 吸附构成复合材料前后,相变温度有变化,变化的程度和方向略有差异,但总的来讲相变温度变化不大,这是因为 EG 通过微孔的表面张力和毛细管吸附力吸附液态相变材料制备复合相变材料的过程为物理过程,复合前后无新物质生成。张东等^[8]曾对比了辛酸和石蜡与膨胀珍珠岩、粘土和粉煤灰等多孔介质复合前后的差示量热(DSC)曲线,发现:多孔介质的孔径空间对相变材料的相变行为有调节作用;对于比较纯的有机相变材料,调节作用使得相变温度范围宽化,对于成分复杂的有机相变材料,调节作用则比较复杂。

表 1 不同方法制备的膨胀石墨基定型相变材料及其性能

复合相变材料类别	制备方法	相变材料 质量分数/%	相变温度/℃(凝固/融化)		相变潜热/(J·g ⁻¹)(凝固/融化)	
			纯相变材料	复合材料	纯相变材料	复合材料
石蜡/EG ^[9]	熔融共混	80.00	28.40	27.27	194.40	156.60
石蜡/EG ^[10]	熔融共混	92.00	52.50	52.20	188.20	170.30
十二烷/EG ^[11]	熔融共混	80.00	-9.73	-9.73	168.80	132.80
月桂酸/EG ^[12]	熔融共混	90.00	43.30	43.10	174.50	141.40
己二酸/EG ^[13]	熔融共混	92.00	151.10	150.95	264.22	237.66
乙酰胺/EG ^[14]	熔融共混	90.00	42.46/66.95	65.52/65.91	194.92	163.71
癸酸-棕榈酸-硬脂酸/EG ^[15]	熔融共混	90.00	16.73/18.91	19.01/21.33	147.20/142.30	131.70/127.20
硬脂酸/EG ^[16]	真空吸附	90.00	52.81/52.96	52.74/53.70	184.30/177.90	169.90/166.10
月桂酸-肉豆蔻酸-癸酸/EG ^[17]	真空吸附	92.00	22.15	21.82	132.40	121.50
癸酸-月桂酸/EG ^[18]	真空吸附	80.47	19.63	19.50	115.80	93.18
硬脂酸/EG ^[7]	真空浸渍	80.00	66.04/67.77	68.13/69.21	206.06/205.38	165.02/164.13

2.2 相变潜热

几种膨胀石墨基定型相变材料的相变潜热与其中 EG 质量分数的关系见图 3。由图可知,随着 EG 质量分数的增大,不同复合材料的相变潜热均大致呈线性规律减小;随着 EG 质量分数的增大,不同复合材料相变潜热近似线性减小的程度,即拟合直线斜率,与相变材料的种类具有相关性;EG 的加入对石蜡类相变材料相变潜热的影响程度要大于对脂肪酸类及醇类相变材料的影响程度。

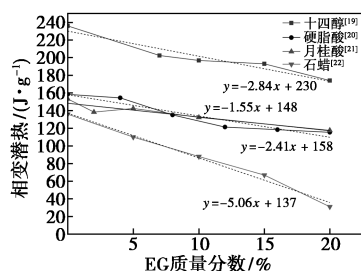


图 3 EG 质量分数与几种膨胀石墨基定型相变材料的相变潜热关系图

3 热传导特性

5 种膨胀石墨基定型相变材料的热导率与 EG 质量分数的关系见图 4。由图可知,EG 的加入能显著提高相变材料的热导率,且随着 EG 含量增多,复合材料热导率近似线性增大;在不同的有机相变材料中加入 EG,随 EG 含量增多,复合材料热导率近似线性增大的程度也不同,其中在石蜡中加入 EG,热导率增大的程度更大。

热导率增大能显著加快蓄放热速率,缩短蓄放

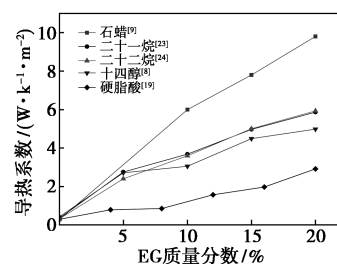


图 4 膨胀石墨基定型相变材料的热导率与 EG 质量分数的关系图

热过程完成所需的时间。表 2 列出了一些研究者关于膨胀石墨基定型相变材料热传导性能和蓄放热速率的实验研究数据。由表可见:在各同等测试条件下,加入 EG 之后复合相变材料的蓄放热完成时间均较相应纯相变材料的蓄放热完成时间明显减少,减少的比率可达 80% 以上;在各同等测试条件下,引入 EG 对凝固放热过程的影响更显著,表现为凝固放热过程的时间减少率大于熔融蓄热过程的时间减少率,差别甚至可达 30%。在相变材料中加入 EG,使得凝固放热过程传热效率提高更多、所需时间更少的主要原因是:在凝固放热过程中,无论是纯相变材料还是添加了 EG 的复合材料,占主导地位的传热机理都是热传导,而添加 EG 所引起热导率增强直接改善了热传导性能;在熔融蓄热过程中,液态相变材料的自然对流对传热过程的影响增强,热传导作用减弱,而复合材料热导率增大,对热传导的促进作用要强于对自然对流换热的促进作用^[25]。此外,热导率增大还能减小蓄放热过程中复合材料体系内部的温度梯度^[26],这有助于保持冻融循环过程中复合材料的机械性能。

表 2 膨胀石墨基定型相变材料热传导性能和蓄放热速率的部分相关实验研究数据

复合材料类别	相变温度范围/℃	实验手段	测试温度范围/℃	复合相变材料较纯相变材料蓄放热完成时间的减少量/%	
				放热	蓄热
癸酸-十六醇/EG ^[27]	20~40	玻璃试管	18~55	72.80	42.90
月桂酸-棕榈酸-硬脂酸/EG ^[28]	25~40	玻璃试管	12~45	75.00	67.00
肉豆蔻酸/EG ^[29]	50~56	直径 65mm 的球体并经聚对苯二甲酸丙二醇酯包覆	17~70	49.07	32.25
石蜡/EG ^[30]	15~35	玻璃试管	15~45	82.20	66.70
石蜡/EG ^[31]	28~67	盘管换热器	27.5~71	80.20	69.70
石蜡/EG ^[32]	35~70	管壳式单元	20~70	—	68.00
石蜡/EG ^[33]	30~50	管壳式单元	15~85	66.50	48.90

添加 EG 的复合相变材料经压制成型后,复合体系的热性能呈现明显的各向异性,垂直于压制

方向(如圆柱形模块的径向、薄平板的非厚度方向)的热导率明显大于压制方向(如圆柱形模块的

轴向、薄平板的厚度方向)的热导率,且这种差异随压缩后复合材料密度的增加而增大^[1,7]。由图 3 可知,复合材料压制成型后,体系呈片层结构,且成型压力越大,片层结构越紧致规整;形成的片层结构垂直于压制方向;在平行于片层结构的方向,石墨连贯性好,形成的导热网络较完整,因而热导率高,热传导特性好;在压制方向,即垂直于片层结构方向,片层与片层之间填充着被挤出的热导率低的相变材料,热阻大,因此该方向整体的热导率和热扩散系数相对较小,热传导特性相对较差。

在利用膨胀石墨基定型相变材料进行蓄放热、控温等操作时,如何通过合理的集成设计,充分利用垂直于压制方向热导率高的特性是需要进一步研究的课题。

4 热循环稳定性

一些研究者通过加速冷热循环实验测定和分析了膨胀石墨基定型相变材料的热循环稳定性,借此评价其循环使用寿命。表 3 列出了一些关于膨胀石墨基定型相变材料热循环稳定性的变化情况。

表 3 几种膨胀石墨基定型相变材料热循环实验前后性能的变化情况

复合材料类别	实验设备	循环次数	循环前后被测性能变化情况(融化/凝固)	
			相变温度/℃	相变潜热变化幅度/%
肉豆蔻酸-棕榈酸-硬脂酸/EG ^[34]	CHB-T2-E 型恒温金属浴	500	-0.46/1.03	-0.59/-0.40
棕榈酸-硬脂酸/EG ^[35]	同上	720	-0.11/-0.14	-2.93/-2.97
肉豆蔻酸-棕榈酸-硬脂酸/EG ^[34]	同上	1000	0.28/0.48	-1.63/-1.32
癩酸-肉豆蔻酸-棕榈酸/EG ^[36]	同上	1200	-0.27/0.19	-1.10/-3.29
棕榈酸/EG ^[37]	BIOER TC-25/H 型热循环仪	1000	-0.03/0.17	-0.7/-2.1
		2000	0.06/0.03	2.3/0.6
		3000	-0.10/0.17	-5.4/-6.5
月桂酸-棕榈酸-硬脂酸/EG ^[28]	—	1000	-0.10/0.2	-0.13/-0.5
癩酸/EG ^[38]	—	3000	-/-2.88	-8.4/-11.6

注:表中所列复合材料的 EG 与相变材料含量均为特定条件下的最佳配比,即热处理前后复合材料无明显质量损失。

由表可见,不同的膨胀石墨基定型相变材料,经过不同次数凝固融化循环后,相变温度和相变潜热的变化都很小,呈现出良好的热循环稳定性。

5 结语

膨胀石墨基定型相变材料因其热导率高、储能密度大、相变过程无液体泄漏、性能稳定等优点成为复合相变的研究热点。现有研究表明:EG 的加入对相变材料相变温度的影响很小;随着 EG 含量的增大,相变潜热近似线性减小,热导率则近似线性增大;膨胀石墨基定型相变材料经压制后会出现分层现象,导致其热导率呈现各项异性。为实现膨胀石墨基定型相变材料的工业化生产,扩大其使用领域,改善其综合性能,仍需在规模化生产工艺优化、导热机理研究、机械性能表征、不同形状和尺寸模块蓄放热性能研究等方面开展更深入的研究。

结构与强化传热研究[J].化工新型材料,2016,44(6):135-137.

[2] Shamsia H, Boroushakia M, Geraeib H. Performance evaluation and optimization of encapsulated cascade PCM thermal storage[J]. Journal of Energy Storage, 2017, 11(6): 64-75.

[3] Wu J, Tremeac B, Terrier M F, et al. Experimental investigation of the dynamic behavior of a large-scale refrigeration-PCM energy storage system. Validation of a complete model [J]. Energy, 2016, 116(12): 32-42.

[4] 华建设, 张娇, 张焱, 等. 膨胀石墨/石蜡复合相变蓄热材料的热性能及定形性研究[J]. 材料导报, 2016, 30(12): 61-64.

[5] 周卫兵, 张磊, 朱教群. 硬脂酸/膨胀石墨复合相变储热的动力学研究[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(7): 9-13.

[6] Xu T, Chen Q L, Huang G S, et al. Preparation and thermal energy storage properties of d-mannitol/expanded graphite composite phase change material[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 155(10): 141-146.

[7] 仵斯, 李廷贤, 闫霆, 等. 高性能定形复合相变储能材料的制备及热性能[J]. 化工学报, 2015, 66(12): 5127-5134.

[8] 张东, 吴科茹. 孔结构对有机相变物质相变行为的调节作用[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2004, 32(9): 1163-1167.

参考文献

[1] 张飞, 陶则超, 郭全贵. 压缩膨胀石墨/石蜡相变复合材料微观

- [9] 胡小冬,高学农,李得伦,等.石蜡/膨胀石墨定形相变材料的性能[J].化工学报,2014,64(10):3831-3836.
- [10] 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.
- [11] 陈嘉杰,徐涛,方晓明,等.膨胀石墨基十二烷复合相变蓄冷材料的性能研究[J].工程热物理学报,2015,36(6):1307-1310.
- [12] 郭艳芹.月桂酸-膨胀石墨复合相变储热材料的性能研究[J].广东化工,2016,43(9):4-5.
- [13] 周卫兵,蔡凡凡,朱教群,等.己二酸/膨胀石墨复合相变材料性能研究[J].功能材料,2014,45(15):15075-15079.
- [14] Xia L,Zhang P.Thermal property measurement and heat transfer analysis of acetamide and acetamide/expanded graphite composite phase change material for solar heat storage[J].Solar Energy Materials & Solar Cells,2011,95(8):2246-2254.
- [15] Zhang H,Gao X N,Chen C X.A capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage[J].Composites Part A Applied Science & Manufacturing,2016,87(8):138-145.
- [16] 于海涛,高建民,陈瑶,等.硬脂酸/膨胀石墨储热材料的储/放热性能[J].东北林业大学学报,2015,43(12):99-102.
- [17] 张庆,王宏丽,米欣.月桂酸-肉豆蔻酸-癸酸/膨胀石墨定形相变材料的制备与性能研究[J].化工新型材料,2015,43(4):46-48.
- [18] 马烽,李艳,程立媛,等.十八烷-棕榈酸/膨胀石墨相变储能材料的制备与性能[J].航空材料学报,2010,30(3):66-69.
- [19] Zeng J L,Gan J,Zhu F R,et al.Tetradecanol/expanded graphite composite form-stable phase change material for thermal energy storage[J].Solar Energy Materials & Solar Cells,2014,127(8):122-128.
- [20] 袁萍,付蕾,田哲,等.硬脂酸定型相变材料的制备与储能行为的研究[J].广州化工,2015,43(23):105-107.
- [21] 黄雪,崔英德,尹国强,等.月桂酸-膨胀石墨复合相变材料的制备及性能[J].化工学报,2015,66(s1):370-374.
- [22] 李云涛,晏华,汪宏涛,等.膨胀石墨基复合相变材料的结构与性能研究[J].材料研究学报,2016,30(7):545-552.
- [23] 李云涛,晏华,王群,等.二十一烷/膨胀石墨复合相变材料的制备与表征[J].后勤工程学院学报,2017,33(1):56-61.
- [24] 李云涛,晏华,汪宏涛,等.二十二烷/膨胀石墨复合相变材料的制备与表征[J].功能材料,2016,47(11):11081-11086.
- [25] 周圆.相变材料的蓄/放热特性研究[D].上海:上海交通大学,2009.
- [26] 吕学文,考宏涛,李敏.膨胀石墨/石蜡复合相变材料相变过程的热分析[J].材料导报,2011,25(4):131-133.
- [27] 吴其胜,仇影,黎水平,等.癸酸-十六醇/膨胀石墨复合相变储能材料的制备与研究[J].建筑材料学报,2014,17(1):84-88.
- [28] 袁亚光,袁艳平,张楠,等.月桂酸-棕榈酸-硬脂酸/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能[J].化工学报,2014,65(s2):286-292.
- [29] 曹晓玲,袁艳平,汪玺,等.肉豆蔻酸/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能研究[J].太阳能学报,2014,35(8):1493-1498.
- [30] 孙凯,晏凤梅,张步宁,等.膨胀石墨/石蜡复合相变储能材料的制备与性能研究[J].化工新型材料,2012,40(8):148-150.
- [31] 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.
- [32] Zhang Z G,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.
- [33] 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.
- [34] Yang X,Yuan Y,Zhang N,et al.Preparation and properties of myristic-palmitic-stearic acid/expanded graphite composites as phase change materials for energy storage[J].Solar Energy,2014,99(1):259-266.
- [35] Zhang N,Yuan Y P,Du Y X.Preparation and properties of palmitic-stearic acid eutectic mixture/expanded graphite composite as phase change material for energy storage[J].Energy,2014,78(12):950-956.
- [36] Yuan Y,Yuan Y,Zhang N,et al.Preparation and thermal characterization of capric-myristic-palmitic acid/expanded graphite composite as phase change material for energy storage[J].Materials Letters,2014,125(24):154-157.
- [37] Sari A,Karaipekli A.Preparation,thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage[J].Solar Energy Materials & Solar Cells,2009,93(5):571-576.
- [38] Wang S,Qin P,Fang X,et al.A novel sebacic acid/expanded graphite composite phase change material for solar thermal medium-temperature applications[J].Solar Energy,2014,99(1):283-290.

收稿日期:2017-07-18

修稿日期:2017-09-20