

PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料的制备及性能研究

黄菊花¹ 甄亚琴¹ 曹 铭^{1*} 姜贵文²

(1.南昌大学机电工程学院,南昌 330031;2.上饶师范学院物理与电子信息学院,上饶 334001)

摘 要 以石蜡(PW)为基体,膨胀石墨(EG)为支撑材料,多壁碳纳米管(WMCNTs)和碳纤维(CF)为碳添加剂制备了 PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料。采用扫描电子显微镜、差式扫描量热仪、X 射线衍射仪、热导率分析仪对复合相变材料进行表征和测试。结果表明,CF 与 WMCNTs 质量比为 2:3、WMCNTs 质量分数为 11.4%时,复合相变材料的渗漏率仅为 1.12%,比 PW/EG 相变材料渗漏率降低了 83.1%,其热导率为 4.78W/(m·K),为 PW/EG 相变材料热导率的 2.69 倍。将复合相变材料应用于锂离子电池,电池运行温度始终保持在 50℃安全范围内。

关键词 复合相变材料,石蜡,碳纤维,碳纳米管,热管理,锂离子电池

Preparation and property of PW/EG/WMCNTs/CF composite phase change material

Huang Juhua¹ Zhen Yaqin¹ Cao Ming¹ Jiang Guiwen²

(1.School of Mechanical and Electrical Engineering,Nanchang University,Nanchang 330031;
2.School of Physics and Electronic Information,Shangrao Normal College,Shangrao 334001)

Abstract Preparation of composite phase change materials using paraffin as matrix, expanded graphite as supporting material, multi-wall carbon nanotubes and carbon fiber as additives. It was characterized and tested by scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffraction (XRD) and thermal conductivity tester. The results shown that when the mass ratio of CF to WMCNTs was 2:3, and the mass fraction of WMCNTs was 11.4%, the leakage rate of phase change material was only 1.12%, which was 83.1% lower than that of PW/EG. The thermal conductivity was 4.78W/(m·K), which was 2.69 times of paraffin wax/expanded graphite. Finally, the optimum carbon additive composite phase change material was applied to the lithium ion battery, and the operating temperature of the battery was kept in the safe temperature range of 50℃.

Key words composite phase change material, paraffin, carbon fiber, carbon nanotube, thermal management, lithium ion battery

相变材料主要包括石蜡(PW)、脂肪酸等有机材料和结晶水合盐类、熔融盐类等无机材料^[1]。在电池热管理系统中, PW 因具有大潜热容量、无毒、无腐蚀性、成本相对较低等优点而被认为是最好的相变材料之一^[2]。但是, PW 导热率低、相变过程中液相渗漏的缺陷,限制了以 PW 为介质的复合相变材料在电池热管理中的应用。在 PW 中添加高导热性能的碳粉^[3-5]、金属泡沫^[6-9]、纳米颗粒^[10-11]等,可以获得高导热系数的复合相变材料。近年来,在碳基材料中,多壁碳纳米管(WMCNTs)^[12]和碳纤维^[13](CF)多用于改善相变材料的传热性能。以 CF

或 WMCNTs 作为添加剂制备复合相变材料的文献和研究报道^[14-16]很多,但主要集中于研究单独加入 CF 或 WMCNTs 对 PW 性能的影响,而对 CF 和 WMCNTs 同时作为相变材料导热填料的研究较少。本研究以 PW 为基体, WMCNTs 和 CF 为碳添加剂制备了 PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料,考察了 CF 与 WMCNTs 质量比对复合相变材料热性能的影响,详细分析了复合相变材料在固液相转变过程中的渗漏现象,从实验和仿真模拟方面研究了复合相变材料对锂离子电池热管理的影响。

基金项目:国家自然科学基金(51762034);江西省自然科学基金(20181BAB206032)

作者简介:黄菊花(1962-),女,教授,博士生导师,从事新能源汽车、汽车电子研究工作。

联系人:曹铭(1986-),男,博士,讲师,主要研究方向为电池管理系统与汽车电子。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PW(型号 RT44HC,熔点 41~44℃,相变潜热 275J/g),杭州鲁尔新能源科技有限公司;可膨胀石墨粉(粒径 300 目、膨胀率 300~400mL/g),山东青岛恒润达石墨制品有限公司;WMCNTs,江西克莱威纳米碳材料有限公司;CF[平均长度 15μm、热导率 900W/(m·K),密度 2.22g/cm³],福建联合新材料科技有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-3400 n 型),日本日立公司;差式扫描量热仪(DSC,Netzsch DSC 214 型),德国 Netzsch 公司;X 射线衍射仪(XRD,BrukerD8 焦型),德国 Bruker 公司;热导率分析仪(XIATECH TC3000 型),西安夏溪电子科技有限公司。

1.2 PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料的制备

将可膨胀石墨粉放入 60℃ 真空箱中干燥 24h,然后放入 800℃ 马氟炉中迅速膨化 60s,得到膨胀石墨(EG)。将 PW 放入特定容器中加热融化,在恒定搅拌速率下加入质量分数 7% 的 EG,得到 PW/EG 相变材料。

在 PW/EG 相变材料中加入相同质量的 CF 和 WMCNTs,制备出 PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料,样品分别记作 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8。

采用相同方法,在 PW/EG 相变材料中加入质量比分别为 1:2、1:4、2:3、3:7 的 CF 与 WMCNTs,

表 1 复合相变材料中各组分用量

样品 编号	PW/ g	EG/ g	CF/ g	WMCNTs/ g	热导率/ [W·(m ⁻¹ ·K ⁻¹)
C1	55.8	4.2	0	0	1.7800
C2	55.2	4.2	0.3	0.3	2.2484
C3	54.0	4.2	0.9	0.9	2.6260
C4	52.2	4.2	1.8	1.8	2.8100
C5	50.4	4.2	2.7	2.7	3.3460
C6	48.6	4.2	3.6	3.6	4.1080
C7	46.8	4.2	4.5	4.5	4.5320
C8	43.8	4.2	6.0	6.0	3.4270
C9	46.8	4.2	4.0	8.0	3.0670
C10	46.8	4.2	2.4	9.6	4.3120
C11	46.8	4.2	4.8	7.2	4.7800
C12	46.8	4.2	3.6	8.4	3.9680

得到 CF 和 WMCNTs 质量比不同的 PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料,样品分别记作 C9、C10、C11、C12。复合相变材料中各组分用量见表 1。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜观察相变材料的形貌和微观结构。采用差示扫描量热仪对 PW、PW/EG 相变材料和 PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料进行测试,在 N₂ 气氛下以 5℃/min 的速率对样品进行升温 and 降温,温度测试范围 20~70℃,差示扫描量热仪的精度和温度准确度分别为±0.1%和 0.01℃。在室温 25℃ 条件下,用基于瞬态热丝法的热导率分析仪测量相变材料的热导率。采用 X 射线衍射仪分析相变材料的晶体结构,扫描速度为 10(°)/min,衍射角范围 10~60°。

1.4 模拟实验

采用 ANSYS14.0 有限元分析软件模拟 PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料热导率对电池热管理的影响。目前应用最广泛的电池生热速率模型是 Bernardi 等^[17]于 1985 年建立的,该模型能够较精确地估算电池的生热速率,其计算方法见式(1):

$$q = I/V(E_{oc} - E - \frac{T_K dE_{oc}}{dT_K}) \quad (1)$$

式中, q 为电池的生热速率,W/m³; I 为电流,A; V 为电池单体的体积,m³; E_{oc} 为电池单体的开路电压,V; E 为电池单体的工作电压,V; T_K 为电池的初始温度,K; dE_{oc}/dT_K 为温度影响系数。根据式(1)可计算出电池在不同放电倍率下的生热速率。

电池的能量平衡方程见式(2):

$$\rho C_b \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla(\nabla T) + Q \quad (2)$$

$$\nabla T = (\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}) \quad (3)$$

式中, ρ 为密度,g/cm³; C_b 为热容,J/(kg·K); k 为热导率,W/(m·K); Q 为体积产热项,W/m³; t 为时间,s; x 、 y 、 z 为坐标轴; $u=u(t,x,y,z)$ 表示温度,是时间变数 t 与空间变数(x,y,z)的函数。

相变材料的能量方程见式(4):

$$\rho_p \frac{\partial H}{\partial t} = \nabla(K_p \nabla T) \quad (4)$$

$$H = \int_{T_{ref}}^T C_p + \beta L dt \quad (5)$$

$$\beta = \begin{cases} 0 & T < T_s \\ (T - T_s)(T_l - T_s) & T_s < T < T_l \\ 1 & T > T_l \end{cases} \quad (6)$$

式中, ρ_p 为相变材料的密度,g/cm³; H 为相变

材料的焓, J ; L 为相变材料的潜热, J/kg ; β 为相变材料的液相分数, %; T_s 为相变材料的凝固温度, $^{\circ}C$; T_l 为相变材料的液化温度, $^{\circ}C$; t 为时间, s ; K_p 为相变材料热导率, $W/(cm \cdot K)$; T 为瞬时温度, $^{\circ}C$; C_p 为相变材料比热容, $J/(kg \cdot K)$; T_{ref} 为相变材料初始温度, $^{\circ}C$ 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为不同材料的 SEM 图。从图 1(a) 可知, WMCNTs 呈直线型, 管与管之间互相弯曲缠绕的概率小、易于分散, 具有很大的长径比。CF 表面光滑, 外径与生产厂家提供的一致[见图 1(b)]。由图 1(c) 可以看出, PW 完全被 EG 吸附进孔洞, 所有孔隙基本被填满。CF 和 WMCNTs 被 PW 包覆, CF 和 WMCNTs 穿插在 EG 的间隙之间, 提高了复合相变材料的热导率[见图 1(d)]。另外有部分碳添加剂(CF+WMCNTs)横穿相变材料, 与 EG 形成了更多的导热通道, 使复合相变材料的热导率大幅度提高。

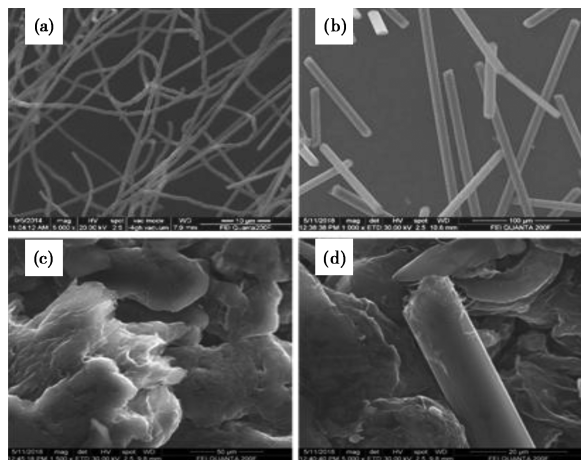


图 1 不同材料的 SEM 图

[(a) WMCNTs; (b) CF; (c) PW/EG; (d) PW/EG/WMCNTs/CF]

2.2 DSC 分析

利用差示扫描量热仪对相变材料的熔点、凝固点、潜热进行了研究, 并比较了碳添加剂对相变材料热性能的影响。图 2 为不同材料的 DSC 曲线图。其中放热部分对应于正热流, 吸热部分对应于负热流。由图可知: PW、PW/EG、PW/EG/WMCNTs/CF 的相变焓分别为 $140.8 J/g$ 、 $132.5 J/g$ 、 $106.9 J/g$; 与 PW 的相变焓相比, PW/EG 相变材料和复合相变材料 PW/EG/WMCNTs/CF 的相变焓均有所降低, 原因是 PW 在复合相变材料中的质量分数减少。

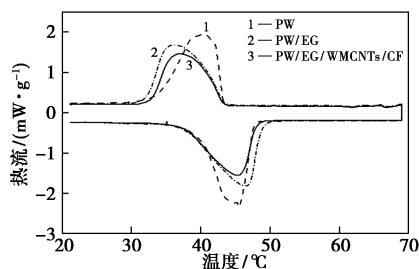


图 2 不同材料的 DSC 曲线图

图 3 为不同材料的 XRD 谱图。由图可知: 在衍射角 $2\theta = 26.58^{\circ}$ 处, CF 和 WMCNTs 中均出现衍射峰; PW/EG/WMCNTs/CF 在衍射角 $2\theta = 26.48^{\circ}$ 、 26.58° 处出现衍射峰。由此可见, 复合相变材料 PW/EG/WMCNTs/CF 中未出现新的衍射峰, 只是衍射峰强度不同。XRD 分析结果表明, 复合相变材料未发生其他化学反应, 材料无杂质, 纯度较高。

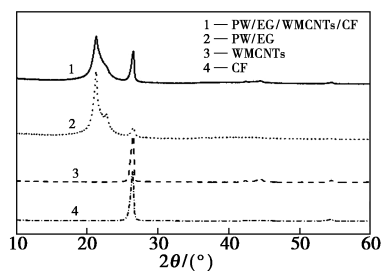


图 3 不同材料的 XRD 谱图

2.3 热导率分析

以 CF 和 WMCNTs 作为碳添加剂, 考察碳添加剂质量分数对复合相变材料 PW/EG/WMCNTs/CF 样品热导率的影响(见图 4)。由图可知: 随着碳添加剂质量分数的增加, 复合相变材料样品的热导率增大; 当碳添加剂质量分数为 15% 时, 复合相变材料样品 C7 的热导率增加到 $4.532 W/(m \cdot K)$, 是 PW/EG 相变材料的 2.55 倍。但是, 当碳添加剂质量分数为 20% 时, 复合相变材料样品 C8 的热导率降低到 $3.427 W/(m \cdot K)$ 。这是由于过多的碳添加剂会在相变材料中团聚, 团聚的碳添加剂不仅使材料热导率降低而且还可能影响 PW 的晶体结构^[18]。

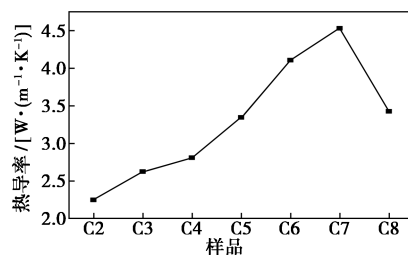


图 4 碳添加剂质量分数对复合相变材料 PW/EG/WMCNTs/CF 样品热导率的影响

虽然碳添加剂的加入能提高复合相变材料导热系数,但是碳添加剂无法储热,加入过多时,使复合相变材料的储热能力下降,从而降低复合相变材料的热性能。

在碳添加剂质量分数为 15% 条件下,考察 CF 与 WMCNTs 质量比对复合相变材料 PW/EG/WMCNTs/CF 样品热导率的影响(见图 5)。由图可知, $m(\text{CF}):m(\text{WMCNTs})=2:3$ 时,复合相变材料样品的热导率达到 $4.78\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,为 PW/EG 相变材料热导率的 2.69 倍。原因是 CF 与 WMCNTs 质量比为 2:3 时,作为碳添加剂的 CF 和 WMCNT 与 EG 形成了更多致密的三维热通道,为复合相变材料提供了导热路径,因此其热导率提高。

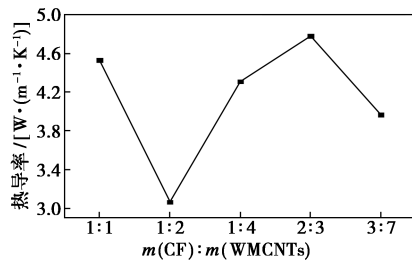


图5 CF与WMCNTs质量比对复合相变材料PW/EG/WMCNTs/CF样品热导率的影响

2.4 渗漏率分析

将PW/EG/WMCNTs和PW/EG/CF样品加工成直径43.5mm,高度25mm的圆柱体,放入70℃干燥箱,将滤纸置于样品表面吸附渗漏PW,每隔1.5h用电子天平测量样品质量。图6为干燥20h后PW/EG/WMCNTs与PW/EG/CF相变材料的渗漏率。由图可知,相变材料PW/EG/WMCNTs的渗漏率远低于PW/EG/CF的渗漏率,碳添加剂质量分数为15%时,其渗漏率最低,为0.21%。说明WMCNTs防止PW渗漏的效果比CF好。原因是WMCNTs细长,更容易与EG形成三维网络结构,该结构能更好地封存相变材料。

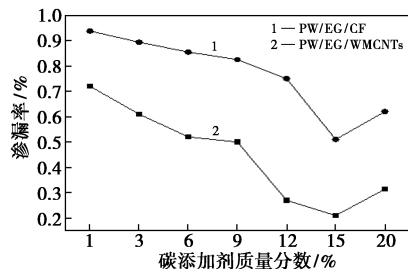


图6 PW/EG/WMCNTs与PW/EG/CF相变材料的渗漏率

图7为复合相变材料PW/EG/WMCNTs/CF

经过10次热循环(200h)的渗漏率。从图可以看出:随着碳添加剂质量分数的增加,复合相变材料的渗漏率下降,当碳添加剂质量分数为15%,复合相变材料的渗漏率为1.41%,比PW/EG渗漏率降低了78.7%。

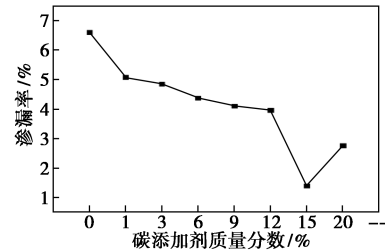


图7 复合相变材料PW/EG/WMCNTs/CF经过10次热循环(200h)的渗漏率

在碳添加剂质量分数为15%,CF与WMCNTs质量比不同条件下,复合相变材料PW/EG/WMCNTs/CF经过10次热循环(200h)的渗漏率见图8。从图可以看出。 $m(\text{CF}):m(\text{WMCNTs})=2:3$ 时,复合相变材料的渗漏率为1.12%,比PW/EG渗漏率降低了83.1%。图7、图8的分析结果表明,在PW/EG相变材料中加入CF和WMCNTs,可以大幅度提高复合相变材料PW/EG/WMCNTs/CF的热稳定性能。

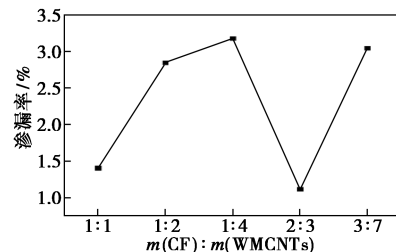


图8 质量比不同条件下复合相变材料PW/EG/WMCNTs/CF经过10次热循环(200h)的渗漏率

2.5 PW/EG/WMCNTs/CF复合相变材料对锂离子电池的热管理

将复合相变材料应用于锂离子电池,在放电倍率2C条件下进行电池表面温度随时间变化的仿真模拟与实验,对比结果见图9。从图可以看出,含PW/EG和PW/EG/WMCNTs/CF相变材料的电池表面温度变化分为2个阶段:在显热冷却过程中,相变材料没有熔化,电池表面的温度呈直线上升,这是直接热传导占主导地位的结果;在潜热冷却过程中,温度保持在约43℃,处于相变材料的相变温度范围内,因此相变材料开始熔化,电池产生的热量开始转移到相变材料。含有PW/EG和PW/EG/

WMCNTs/CF 相变材料的电池,其最高温度保持在 45℃ 以下,在最佳工作温度范围内一直保持到放电测试结束为止。而无相变材料的电池其表面温度随着时间呈线性增加,放电结束时,最高温度达到 60.8℃。

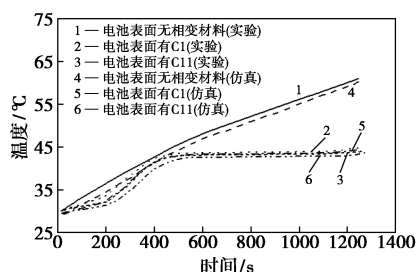


图 9 放电倍率 2C 时电池表面温度随时间变化的仿真模拟与实验对比图

在放电倍率 3C 条件下进行电池表面温度随时间变化的仿真模拟与实验,对比结果见图 10。从图可以看出,无相变材料的电池其表面温度随时间呈线性增加,放电结束时,最高温度达到了 65.4℃,远远超过电池的安全温度 50℃。在时间相同条件下,含 PW/EG 和 PW/EG/WMCNTs/CF 相变材料的电池表面温度达到了一个稳定温度。之后,含 PW/EG 的电池进入第 2 个温度快速上升阶段,时间为 557s。而含 PW/EG/WMCNTs/CF 的电池进入第 2 个温度快速上升阶段的时间为 671s。这说明在 PW/EG 相变材料中加入 CF 和 WMCNTs 后,延长了相变时间跨度,为电池提供了更加稳定的散热速度。

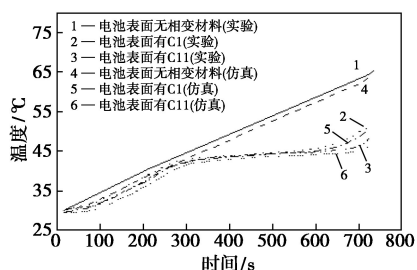


图 10 放电倍率 3C 时电池表面温度随时间变化的仿真模拟与实验对比图

结合图 9、图 10 可知,实验数据大于仿真模拟数据。原因可能是实际放电过程中,电池的 2 个极柱也会产生热量,而建立仿真模型时,将电池本身设置成生热源,忽略了电极的生热量。但是在整个放电过程中,放电倍率相同的条件下,实验结果与仿真模拟结果温升趋势一致,两者温差控制在 2℃ 以内,证明建立的电池单体仿真热模型具有可行性。

3 结论

(1) 将 CF 和 WMCNTs 加入相变材料,可以显著提高复合相变材料的传热性能。当 $m(\text{CF}):m(\text{WMCNTs})=2:3$ 时,复合相变材料的热导率上升到 $4.78\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,为相变材料 PW/EG 热导率的 2.69 倍。

(2) $m(\text{CF}):m(\text{WMCNTs})=2:3$ 时, PW/EG/WMCNTs/CF 复合相变材料渗漏率仅为 1.12%,比 PW/EG 的渗漏率降低了 83.1%。PW/EG/WMCNTs 相变材料的渗漏率远低于 PW/EG/CF 的渗漏率。

(3) 利用 ANSYS 14.0 软件建立软包电池三维数值模型,对软包电池的热性能进行实验和仿真模拟研究。实验结果与仿真模拟结果相吻合,电池表面温度始终控制在 50℃ 的安全范围内,证明制备的复合相变材料能改进锂离子电池的热管理性能。

参考文献

- [1] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [2] Jiang G, Huang J, Fu Y, et al. Thermal optimization of composite phase change material/expanded graphite for Li-ion battery thermal management[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 108: 1119-1125.
- [3] Mazo M A, Tamayo A, Caballero A C, et al. Enhanced electrical and thermal conductivities of silicon oxycarbide nanocomposites containing carbon nanofibers[J]. Carbon, 2018, 138: 42-51.
- [4] Xu B, Li Z. Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement-based composites[J]. Energy, 2014, 72: 371-380.
- [5] 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.
- [6] Zhong Y, Guo Q, Li S, et al. Heat transfer enhancement of paraffin wax using graphite foam for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(6): 1011-1014.
- [7] Sundararam S S, Li W. The effect of pore size and porosity on thermal management performance of phase change material infiltrated microcellular metal foams[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 64(1/2): 147-154.

(下转第 79 页)