

研究论文

石蜡/膨胀石墨定形相变材料的性能

胡小冬, 高学农, 李得伦, 陈思婷

(华南理工大学化学与化工学院, 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 以石蜡为相变材料, 利用膨胀石墨多孔网络结构, 通过物理吸附法制备出石蜡/膨胀石墨复合相变材料, 并通过模压法制成定形相变材料板块。采用差示扫描量热分析仪 (DSC)、扫描电子显微镜 (SEM)、偏光显微镜 (POM) 和 Hot Disk 热常数分析仪等对复合相变材料进行了结构和性能表征与测量, 建立了冷/热循环实验系统以分析材料的蓄/放热性能等。结果表明: 石蜡质量分数为 80% 的定形相变材料相变温度为 27.27℃, 相变焓为 156.6 kJ·kg⁻¹。制备的定形相变材料具有相变过程形状稳定、热导率高、储热密度大等特点, 并具有良好的稳定性和较长的使用寿命。

关键词: 石蜡; 膨胀石墨; 物理吸附法; 定形相变材料

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.10.047

中图分类号: TK 124; TQ 021.3

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 10-3831-07

Performance of paraffin/expanded graphite composite phase change materials

HU Xiaodong, GAO Xuenong, LI Delun, CHEN Siting

(Key Laboratory of Heat Transfer Enhancement & Energy Conservation, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: With paraffin as phase change material (PCM) and expanded graphite with network structure as matrix, a composite phase change material was prepared through physical adsorption, and was compressed to a shape-stabilized cylinder block by the compacting tool set. The prepared composite phase change material was characterized with differential scanning calorimeter (DSC), scanning electron microscope (SEM), polarizing optical microscope (POM) and Hot Disk thermal analyzer. In addition, an experimental system was set up to measure its thermal cycling performance. The results showed that melting temperature of the shape-stabilized phase change material with 80% mass fraction of paraffin was 27.27℃ and its phase transition enthalpy was 156.6 kJ·kg⁻¹. The prepared shape-stabilized phase change material had many advantages over pure paraffin, such as a form-stable phase change process, higher thermal conductivity and heat storage capacity, excellent thermal stability and a longer service life.

Key words: paraffin; expanded graphite; physical adsorption; shape-stabilized phase change material

引 言

热能的储存方式有显热式、潜热式和化学反应

式。显热储能是在材料升温 and 降温的过程中利用材料原有的热容进行能量的储存和释放, 这种方式虽然运行简单, 成本低, 但是蓄热密度小, 蓄热过程

2013-01-22 收到初稿, 2013-04-22 收到修改稿。

联系人: 高学农。第一作者: 胡小冬 (1988—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20976056)。

Received date: 2013-01-22.

Corresponding author: Prof. GAO Xuenong, cexngao@scut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20976056).

中温度变化幅度很大。化学反应蓄热多是利用化合物的可逆化学反应过程释放和储存热量,此方式蓄热密度高,清洁,无污染,但反应相对复杂,技术难度也较高^[1]。利用相变材料在相变过程中吸收或释放热量来进行能量的储存或释放的潜热蓄热是最有效的能量储存方式,具有储能密度大和近等温操作等特点,广泛应用于太阳能利用、工业废热回收、电子散热、医用、纺织和航天航空等领域,受到了很多研究者的青睐^[2-7]。相变材料以储热过程中材料相态的不同方式可以分为:固-液相变材料、固-固相变材料、固-气相变材料和液-气相变材料。由于气体体积较大,在实际应用中难以进行应用,所以有关固-气和液-气相变材料的研究很少。而利用相变材料的固-液相变潜热来储存热能的储热技术,具有储能密度大、储/放热过程近似等温、过程易控制等优点,成为了最具实际发展潜力和最重要的储热方式^[4]。低温固-液相变材料主要有水合盐类、石蜡类和脂肪酸类。其中,石蜡由于相变潜热高,几乎没有过冷现象,熔化时蒸气压力低,不易发生化学反应且化学稳定性较好,在多次吸放热后相变温度和相变潜热变化很小,自成核,没有相分离和腐蚀性,价格较低等优点,成为研究热点。但石蜡导热性能差,并且传统封装会因相变材料凝固而在容器壁面形成固相薄膜,增大热阻,降低传热速率,相应增加了成本和装置的质量,固-液相变过程中易出现液态的泄露问题等缺陷,使传热过程复杂化,在一定程度上制约了其实际应用。国内外许多专家学者都在研究提高石蜡类相变储热材料的导热性能,以提高能源的利用率。通常采取的措施有在相变材料中添加高热导率的多孔介质,如金属泡沫^[8-12]、金属蜂窝、石墨^[13]、金属粒子^[14]、碳纤维^[15]、纳米粒子^[16]等,在封装壁面上加肋片,胶囊封装^[17],容器封装或将不同的相变材料进行组合^[18]等,由此来提高储热系统储、放热的速率,使相变材料得到更为广泛的应用。为解决封装和泄露难题,出现了一种固-液定形相变材料,在相变前后均能维持固体形状,对容器要求很低或不需要容器,既降低了成本,又提高了换热效率。本文以石蜡为相变材料,利用膨胀石墨多孔网络结构,通过物理吸附法制备出了石蜡/膨胀石墨复合相变材料,并通过模压法制成定形相变材料板块。采用差示扫描量热分析仪(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、偏光显微镜(POM)和 Hot Disk 热

常数分析仪、冷/热循环实验等对复合相变材料进行了结构和性能的测试。

1 实验方案

1.1 相变材料的制备

将要膨胀的酸化石墨粉(粒度 270 μm , 膨胀率 200 $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$, 山东青岛石墨股份有限公司)用烧杯盛装置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 30 h, 取干燥好的可膨胀石墨粉放在蒸发皿中, 将蒸发皿放在微波炉中膨胀 10~15 s, 即得到膨胀石墨。采用微波法制备膨胀石墨, 应选择 800 W 输出功率膨胀 10 s, 这样制得的膨胀石墨对石蜡的吸附量可达 92% (质量分数, 下同)^[19]。根据要配制的石蜡(熔点范围 28~35 $^{\circ}\text{C}$, 石家庄中德杰能相变储能材料有限公司)、膨胀石墨复合相变材料的质量比例, 将 m_1 石蜡放入烧杯中在 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴环境中, 加热至完全熔化, 然后把 m_2 石墨倒入烧杯中, 搅拌, 加热 1.5 h, 即制备出所需含量的石蜡/膨胀石墨复合相变储热材料。最后将复合材料倒入模具刮平压实, 得到相变材料板块。

1.2 实验仪器与测试

DSCQ20 差示扫描量热仪(美国 TA 仪器公司); Hot Disk 热常数分析仪 TPS2500 (瑞典 Hot Disk 公司); Leica 偏光显微镜(德国 ZEISS 公司); XL30FEG 的扫描电镜(荷兰 Philips 公司), 扫描前对样品用 HIACHIE1010 喷金处理; METTLER TA3000 热分析系统, TG 测试单元; D8 ADVANCE (德国 Bruker 公司)以铜靶为辐射源, 进行 XRD 分析; 通过蓄/放热实验将相同质量的纯石蜡以及石蜡/石墨复合相变储热材料分别装入等壁厚和等直径的玻璃试管, Agilent34970A 数据采集系统自动测量记录, 得到蓄、放热过程中温度随时间的变化曲线。实验装置如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热分析

从图 2(a) 看到, 石蜡的固-液相变潜热为 194.4 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 相变温度为 28.4 $^{\circ}\text{C}$ 。图 2(b) 中含石蜡为 80% (质量分数) 的石蜡/膨胀石墨复合相变材料的相变焓为 156.6 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 相变温度为 27.27 $^{\circ}\text{C}$, 相比于纯石蜡, 相变温度有所下降。石蜡与膨胀石墨是通过物理作用力结合, 两者之间的作用力相对来说并不大, 这一现象符合

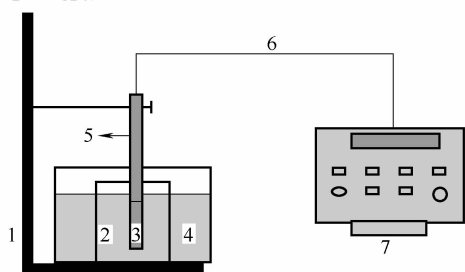
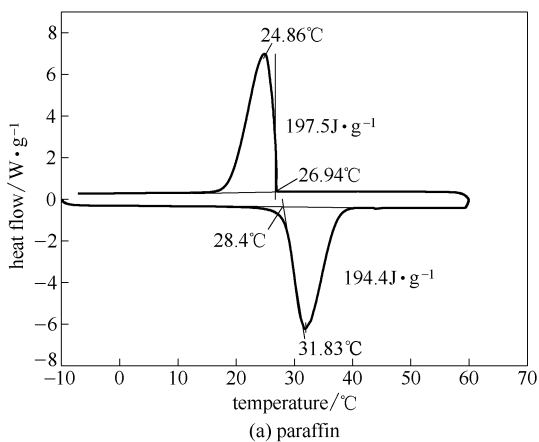


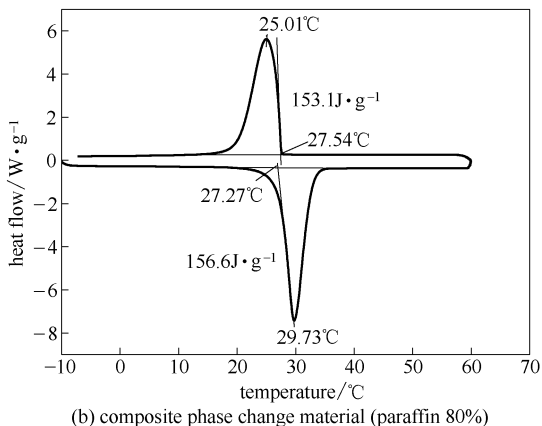
图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

1—iron support; 2—beaker; 3—sample; 4—water bath;
5—test tube; 6—thermocouple; 7—data logger



(a) paraffin



(b) composite phase change material (paraffin 80%)

图 2 样品 DSC 图

Fig. 2 DSC curves of samples

Radhakrishnan 等^[20-21]提出的复合相变材料的熔点应该呈下降趋势的观点。

复合相变材料的凝固过程和熔化过程相变温度随膨胀石墨质量分数变化如图 3 所示，熔化过程中相变温度变化最大为 3.94%，凝固过程中相变温度变化最大为 13.8%，温度与纯石蜡的较为接近，证明石蜡与膨胀石墨没有发生化学变化。影响

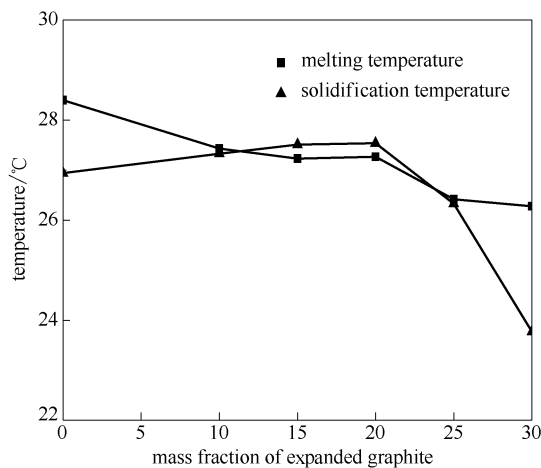


图 3 复合相变材料的相变温度

Fig. 3 Phase change temperature of composite PCM

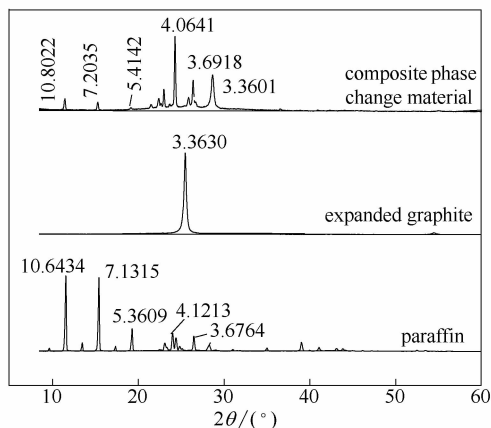


图 4 复合相变材料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of composite PCM

石蜡/膨胀石墨复合相变材料凝固点降低的因素很多，主要包括复合材料的组成、膨胀石墨孔隙内的压强、制备过程中渗入石蜡中的固体杂质粒径大小及含量等。当膨胀石墨添加到一定量后，石蜡被完全吸附在膨胀石墨的孔隙中，凝固时体积缩小，形成负压；同时石蜡中也混入了足够多固体微粒，起到成核剂的作用，使 30% 复合相变材料的凝固点较纯石蜡下降很多。

2.2 X 射线衍射分析

图 4 为石蜡、膨胀石墨和石蜡含量为 80% 的石蜡/膨胀石墨定形相变材料的 XRD 图谱，从图中可以看出，纯石蜡和膨胀石墨的强峰，都分别出现在复合相变材料中对应的 2θ 位置，即强峰位置，且复合相变材料中没有出现其他强峰。由此可见，石蜡和膨胀石墨之间主要是物理作用，没有发生化学变化。通过物理吸附法制备出的石蜡/膨胀石墨

复合相变材料仍能保持石蜡的相变蓄热性能和化学性质。

2.3 热重分析

从图 5 石蜡 80% 的定形相变材料的热重曲线看到, 在 25~100℃ 范围内, TG 曲线和 DTG 曲线均保持水平直线, 说明石蜡/膨胀石墨在升温相变过程中无热失重现象, 共混物未挥发或分解, 说明热稳定性很好, 不会对外界产生污染, 但应注意在使用时温度不要超过 150℃。

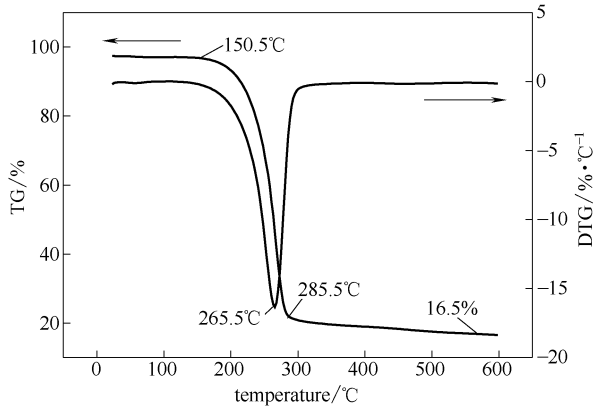


图 5 TG 曲线
Fig. 5 TG curves

2.4 热导率测定

热导率测试样品厚度 15 mm, 直径 40 mm。Hot Disk 测试探头半径为 3.189 mm。Hot Disk 测量原理是基于瞬变平面热源法, 不会受到接触电阻的影响, 其测量误差较小, 一般在 3% 以内。图 6 是在 5 MPa 压力下压制石蜡/膨胀石墨复合相变材料块体的热导率与石墨质量含量的关系图, 纯石蜡热导率为 $0.2759 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 加入膨胀石墨后, 形成了空间传热网络结构, 复合

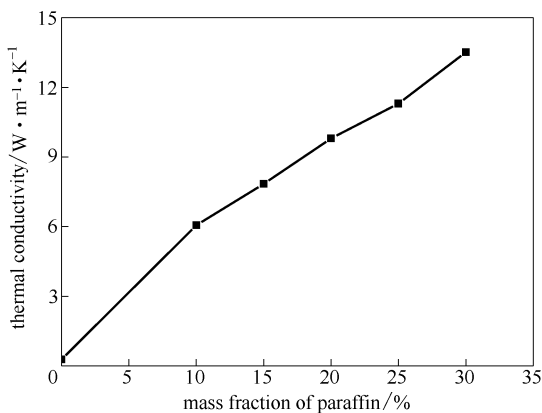


图 6 样品热导率

Fig. 6 Thermal conductivities of sample

材料的热导率有了显著的改善和提高, 随着膨胀石墨添加量的增加, 复合相变材料的热导率一直呈上升趋势。其中膨胀石墨为 20% 的复合相变材料热导率为 $9.795 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相比于纯石蜡提高了 34.5 倍。

2.5 偏光显微镜分析

图 7 是石蜡和复合相变材料的偏光显微镜图。图 7(a) 为纯石蜡的晶形结构, 当温度升高到 50℃, 石蜡完全熔化。对比图 7(c) 和 (d), 当石蜡含量为 80% 时, 并未出现消光现象, 并且当石蜡完全熔化后, 复合相变材料也未发现有液态石蜡流淌, 说明膨胀石墨对 80% 石蜡起到很好的定形效果。图 7(e) 和 (f) 是定形相变材料的偏光显微镜图, 可以看出复合相变材料经过压片后仍能起到很好的定形效果。

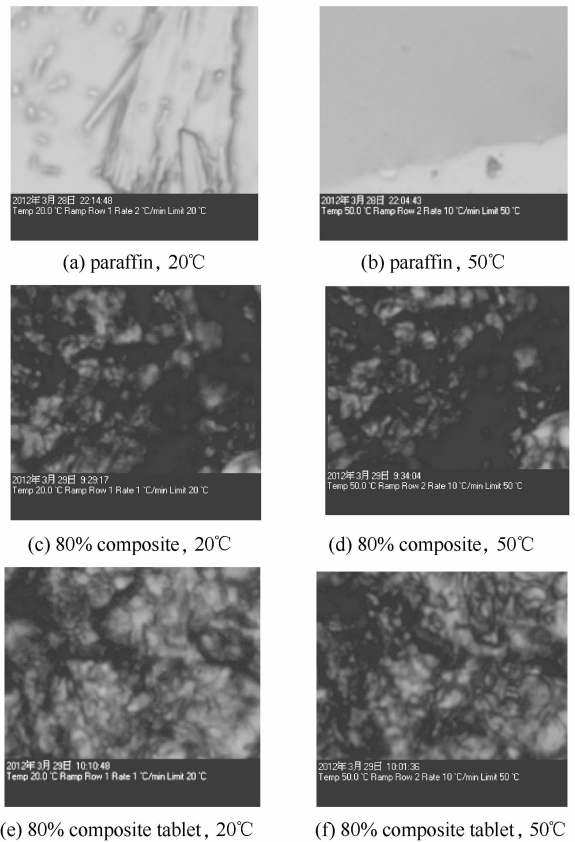
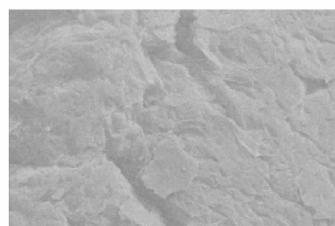


图 7 样品 POM 图

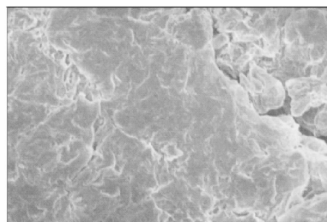
Fig. 7 POM photographs of samples ($\times 500$)

2.6 扫描电镜分析

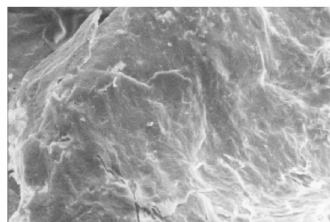
图 8(b) 中, 石蜡含量为 80% 时, 在膨胀石墨的表面没有出现块状或条状石蜡团。图 8(c) 是压制成型后的定形相变材料的 SEM 图, 在图中也未发现有石蜡残留在膨胀石墨的表面。



(a) expanded graphite



(b) composite phase change material (paraffin 80%)



(c) composite phase change material tablet (paraffin 80%)

图 8 扫描电镜图

Fig. 8 SEM photographs

2.7 热循环稳定性分析

由图 9 可得，熔化过程相变温度范围为 27.23~27.35℃，最大变化幅度 0.18%；凝固过程相变温度范围 27.46~27.54℃，最大变化率 -0.26%。熔化和凝固过程的相变温度变化都很小。图 10 中相变潜热的变化也不大，对于熔化过程，最大变化为 1.3%；凝固过程最大变化为 0.38%。经多次熔化凝固相变后，含石蜡为 80% 的石蜡/膨胀石墨复合相变材料的相变温度和相变潜热均变化很小，可以忽略，说明采用物理吸附法制备出的石蜡/膨胀石墨复合相变材料具有很好的稳定性。

2.8 传热性能分析

对比图 11 中石蜡储热曲线和石蜡/复合相变材料的蓄热曲线，纯石蜡相变材料在吸热熔过程中，发生由固态向液态的转变，热量主要通过已熔液体和还未发生相变的固体之间的对流换热方式传递，传热速率较低，蓄热时间较长。对于石蜡/膨胀石墨复合相变材料，石蜡被吸附到膨胀石墨的孔隙中，由于孔隙很小，孔隙内石蜡的对流换热过程受到抑制，因此复合相变材料的储热熔过程可

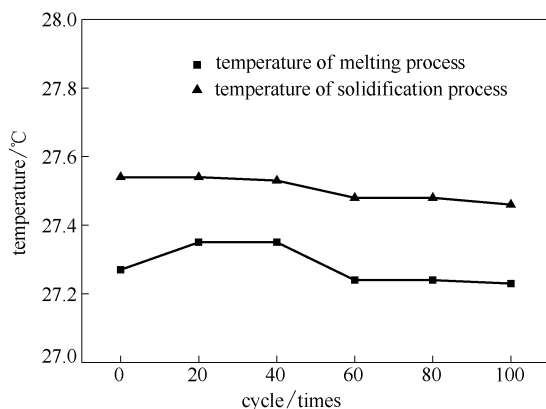


图 9 循环次数对相变温度的影响

Fig. 9 Effect of thermal cycles on phase change temperature

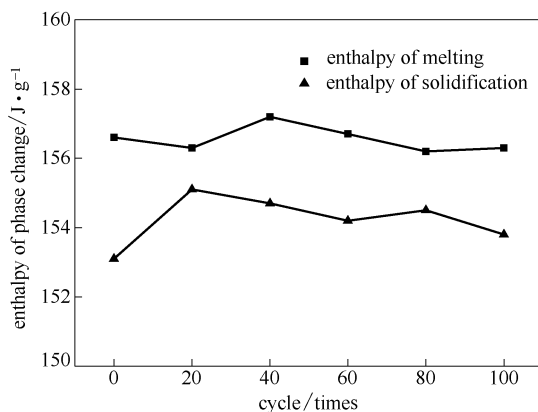


图 10 循环次数对潜热的影响

Fig. 10 Effect of thermal cycles on latent heat

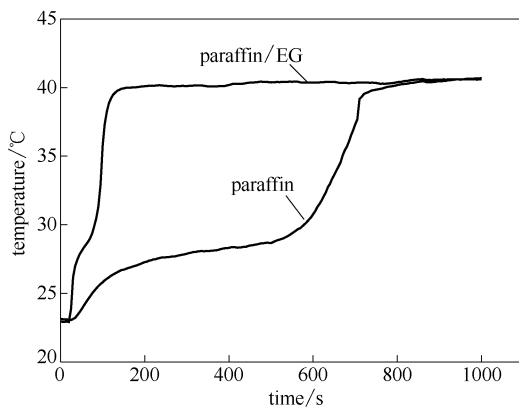


图 11 蓄热过程曲线

Fig. 11 Charge thermal process curve

近似认为是热量通过膨胀石墨再传递给孔隙内的石蜡相变材料的导热过程。由于膨胀石墨具有较高的热导率，且石蜡相变材料与膨胀石墨具有很大的接触面积，因而相变材料的蓄热过程得到强化，缩短了蓄热时间。

图 12 是石蜡及复合相变材料的放热曲线。实验时先维持系统温度高于材料相变点一段时间, 随后停止加热, 让材料自然冷却放热。从石蜡的放热曲线上分析, 石蜡升到平衡温度需 780 s, 而复合相变材料仅需 175 s, 石蜡温度降到 23.8℃需 2175 s, 而复合相变材料需 540 s, 因此, 石蜡/膨胀石墨复合相变储热材料的传热速率较石蜡有很大提高。加入膨胀石墨, 提高了热导率, 加快了热量传递, 缩短了相变材料熔化、凝固过程所需要的时间。

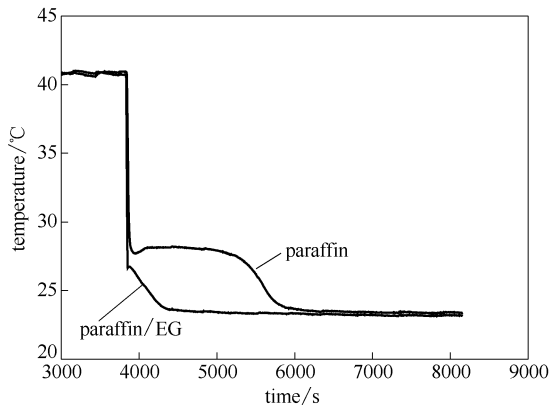


图 12 放热过程曲线

Fig. 12 Discharge thermal process curve

3 结 论

以微波炉膨化的酸化石墨为多孔介质、含石蜡为 80% 的石蜡/膨胀石墨定形相变材料, 其相变焓为 $156.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 相变温度为 27.27°C 。从融化/凝固过程相变温变化及 XRD 可看出, 石蜡和石墨只是简单的物理吸附, 没有发生化学反应, 没有生成新物质。热导率为 $9.795 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相比于纯石蜡提高了 34.5 倍, 热稳定性好。由 SEM 图得知石墨对石蜡起到了很好的定形效果, 压片后定形较佳。综合分析含石蜡为 80% 的石蜡/膨胀石墨定形相变材料在定形中比较优越, 具有良好的性能, 传热效率显著提高。

References

[1] Wu Huijun (吴会军), Zhu Dongsheng (朱冬生), Li Jun (朱军), *et al.* Research progress on thermal storage materials [J]. *Acta Material (材料导报)*, 2005, **19** (8): 96-98

[2] Shukla A, Buddhi D, Sawhney R L. Solar water heaters with phase change material thermal energy storage medium; a review [J]. *Renew Sust. Energy Rev.*, 2009, **13** (8):

2119-2125

[3] Shaikh S, Lafdi K. C/C composite, carbon nanotube and paraffin wax hybrid systems for the thermal control of pulsed power in electronics [J]. *Carbon*, 2010, **48** (3): 813-824

[4] Sharma S D, Sagara K. Latent heat storage materials and systems: a review [J]. *Int. J. Green Energy*, 2005, **2** (1): 1-56

[5] Zhang Y P, Zhou G B, Lin K P, Zhang Q L, Di H F. Application of latent heat thermal energy storage in buildings; state-of-the-art and outlook [J]. *Build Environ.*, 2007, **42** (6): 2197-2209

[6] Mesalhy O, Lafdi K, Elgafy A. Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purposes [J]. *Carbon*, 2006, **44** (10): 2080-2088

[7] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, Buddhi D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. *Renew Sust. Energy Rev.*, 2009, **13** (2): 318-345

[8] Zhao C Y, Lu W, Tian Y. Heat transfer enhancement for thermal energy storage using metal foams embedded within phase change materials (PCMs)[J]. *Solar Energy*, 2010, **84** (8): 1402-1412

[9] Zhang Tao (张涛), Yu Jianzu (余建祖). Heat transfer of channel type wheel heat exchanger under frosting condition [J]. *Journal of Refrigeration (制冷学报)*, 2007, **28** (6): 13-17

[10] Wang Jieli (王杰利), Qu Zhiguo (屈治国), Li Wenjiang (李文强), *et al.* Heat transfer of channel type wheel heat exchanger under frosting condition [J]. *Journal of Engineering Thermal Physics (工程热物理学报)*, 2011, **32** (2): 295-298

[11] Cao Xiangru (曹向茹), Cui Haiting (崔海亭), Jiang Jingzhi (蒋静智). Numerical simulation on heat transfer of phase change in heat storage ball filled with metal foam [J]. *Hebei Industrial Science and Technology (河北工业科技)*, 2011, **28** (1): 1-4

[12] Hasse C, Grenet M, Bontemps A, *et al.* Realization, test and modelling of honeycomb wallboards containing a phase change material [J]. *Energy and Buildings*, 2011, **43** (1): 232-238

[13] Sari A, Karaipekli A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, **27** (8/9): 1271-1277

[14] Yan Q Y. Experimental study of the influence of additives on thermal properties of paraffin mixtures//Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference [C]. 2011: 1-4

[15] Weinstein R D, Kopec T C, Fleischer A S, *et al.* The experimental exploration of embedding phase change materials with graphite nanofibers for the thermal management of electronics [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2008, **130** (4): 42405-42408

[16] Choi S U S, Eastman J A. Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles//Siginer D A, Wang H P. Developments and Applications of Non-Newtonian Flows

- [M], New York: American Society of Mechanical Engineers, 1995: 99-105
- [17] Hawlader M N A, Uddin M S, Khin M M. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system [J]. *Applied Energy*, 2003, **74** (1/2): 195-220
- [18] Yan Q Y, Li L S, Shen D Y. The Experimental research on the thermal characterizations of shape-stabilized paraffin to be used in a wall//Power and Energy Engineering Conference [C]. 2010: 1-5
- [19] 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
- [20] Radhakrishnan R, Gubbins K E. Free energy studies of freezing in slit pores: an order-parameter approach using Monte Carlo simulation [J]. *Molecular Physics*, 1999, **96** (8): 1249-1267
- [21] Radhakrishnan R, Gubbins K E, Watanabe A, *et al.* Freezing of simple fluids in microporous activated carbon fibers: comparison of simulation and experiment [J]. *Chemical Physics*, 1999, **111** (19): 9058-9067