

# 石墨填充复合相变储能材料导热性能和稳定性研究

刘亚平<sup>a</sup>, 王家俊<sup>a,b</sup>, 周后恩<sup>b</sup>, 郭 丽<sup>b</sup>

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:**以三水醋酸钠作为储能单元、环氧树脂为载体制得复合相变储能材料,它在熔点温度时表现出很强的稳定性和储能效果。通过向复合相变储能材料中添加导热率高的且具有多孔吸附性的膨胀石墨,可进一步提高导热性能和密封性能。结果表明,当三水醋酸钠质量分数为 60%,膨胀石墨为 5%时,相变储能材料相变焓为 148.5 J/g,导热率为 0.891 W/(m<sup>2</sup>·C),且稳定性良好。

**关键词:**复合相变储能材料; 膨胀石墨; 换能速率; 导热系数

**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A

## 0 引 言

相变储能材料(PCM)由于具有高的储能密度和近似等温的储存(释放)热量的优点而被广泛地用于太阳能利用、电力调峰、废热利用、跨季节储热和储冷、食物保鲜、建筑隔热保温、农业等领域。

三水醋酸钠(CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O)是一种很有潜力的相变储能材料,其储能密度大,熔解热为 264 J/g<sup>[1-2]</sup>,熔点为 58℃,与有机相变储能材料相比其导热率较高,但作为相变储能材料存在固-液相的转变过程中的液态泄露问题。目前解决这一问题采用的主要方法有两种:一是将相变储能材料包裹在高分子材料为外壳的微胶囊体内,制备成微胶囊相变储能材料<sup>[3]</sup>,此方法制备的材料密封性良好,但工艺比较复杂;二是将相变储能材料与高分子材料进行共混熔融,将相变材料包裹在高分子材料的网络结构内<sup>[4]</sup>。王守绪等<sup>[5]</sup>以固化环氧树脂为载体,Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 相变材料为储能单元,制备出的复合相变储能材料具有极好的密封性能,加工成型简单方便。但以环氧树脂作为载体的复合相变储能材料的导热性能会明显下降,从而导致材料的换能效率下降。为提高相变储能材料导热性能,目前采用的方法主要是通过向相变储能材料中添加高导热材料,如金属材料 Al、Cu、Ag,金属氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、BeO,以及其它非金属材料炭黑、石墨、SiN、AlN 等<sup>[6-8]</sup>。Weilong Wang 等<sup>[9]</sup>利用 AlN 填充聚乙二醇(PEG)和二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)的复合相变储能材料,当 AlN 填充含量为 30%时,复合相变储能材料的导热率为 0.766 W/(m<sup>2</sup>·C)。

本文将选用三水醋酸钠为储能单元,固化环氧树脂为载体,同时添加膨胀石墨作为导热填料制备复合相变储能材料。

## 1 复合相变储能材料制备与测试

### 1.1 试剂与仪器

试剂:CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O(分析纯),环氧树脂(环氧值为 0.44),膨胀石墨(膨胀倍数 220)。

仪器:Pyris Diamond 差热分析仪(DSC,美国 Perkin Elmer 公司);PYRIS 1 型热重分析仪(TGA,美国

铂金-埃尔默公司); JSM-5610LV 型扫描电镜(SEM, 日本电子(JEOL)); YBF-3 型导热系数测试仪(杭州大华仪器制造公司); QM-1SP2 型行星式球磨机(南京大学仪器厂); PL-S 型电子天平(梅特勒上海有限公司); 热电偶、模板若干。

## 1.2 复合相变储能材料制备方法

按质量比称取一定量的三水醋酸钠以及添加剂置于球磨罐中,并向球磨罐中按球料质量比为 4:1 加入磨球介质,研磨 40 min,得到混合均匀的超细粉料。然后称取一定量的膨胀石墨加入球磨罐,继续球磨混合 10 min,使得粉料与膨胀石墨充分吸附和均匀混合。另外,用烧杯称取一定量的环氧树脂和固化剂(环氧树脂与固化剂质量比 1:(0.8~1))并搅拌均匀。然后将混合的环氧树脂加入到球磨罐中与膨胀石墨吸附的粉体进行球磨混合 15 min,使得环氧树脂对粉体进行包埋。接着将混合得到的配料转至不同形状的模板中进行模压,并在 20℃ 条件下固化 48 h 得到复合相变储能材料。

## 1.3 结构表征与性能测试

### 1.3.1 复合相变储能材料形貌观察

利用液氮对样品进行脆断,通过扫描电镜对样品断面进行表征,观测三水醋酸钠、石墨等在样品体系中的分散情况。

### 1.3.2 复合相变储能材料的融解热

称取一定量的样品装在铝盘中进行 DSC 扫描,设置升温区间 40~160℃ 和升温速率 10℃/min。利用仪器系统的数据分析软件分析样品的相变热、熔点结晶温度。

### 1.3.3 复合相变储能材料的热稳定性

为了测试复合相变储能材料的热稳定性,用热重分析仪(TGA) 将其从室温(20℃)加热到 70℃,加热速率为 10℃/min,然后在 70℃ 温度下恒温保持 30 min,测试其质量变化情况,从而确定相变储能单元在载体中的稳定性。

### 1.3.4 复合相变材料导热系数测定

导热系数(热导率)是反映材料导热性能的物理量。实验采用稳态平板法测量材料的热导系数,测量导热系数的装置如图 1 所示。图 1 中的上铜板由平板加热器提供热源,加热时,上铜板的底面直接将热量传入样品,同时样品把吸收到的热量通过样品下表面不断地向下铜板散出,当传入样品的热量等于样品传出的热量时,样品处于稳定的热传导状态。此时样品上、下铜板表面的温度为一定值,设上板为  $T_1$ ,下板为  $T_2$ 。根据傅里叶方程,可以推算得到样品的热导率:

$$\lambda = -mc \frac{2h_p + R_p}{2h_p + 2R_p} \cdot \frac{1}{\pi R^2} \cdot \frac{h}{T_1 - T_2} \cdot \frac{dT}{dt} \Big|_{T=T_2} \quad (1)$$

式中: $\lambda$ —样品的热导率, $R$ —样品的半径, $h$ —样品的高度, $m$ —下铜板的质量, $c$ —铜块的比热容, $R_p$  和  $h_p$  分别是下铜板的半径和厚度。

### 1.3.5 复合相变材料换能速率测定

取不同比例配制的样品,并利用细钻在样品上钻出洞口,将热电偶探头插入洞口,测试样品内部温度变化。试样放入恒温水浴中加热,并在 80℃ 恒温 30 min。通过计算机数据采集系统记录各试样每分钟的温度。从恒温水浴中取出试样,在 40℃ 的环境下冷却,同时仍通过计算机数据采集系统记录各试样每分钟的温度。根据记录的时间与温度,绘出样品的换能速率曲线。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 复合相变储能材料的形貌分析

利用扫描电镜可以观察复合相变材料中各组分的分散情况。图 2 为三水醋酸钠质量分数为 60% 时,不含和含 3% 膨胀石墨的 PCMs 的 SEM 图。从图 2 可以看出,储能单元三水醋酸钠以 1  $\mu\text{m}$  左右的细小颗粒均匀分布在环氧树脂载体中,载体对功能单元直接进行了很好地密封性包埋。添加了质量分数为 3% 的膨

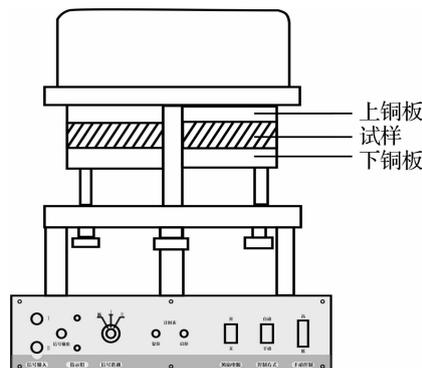


图 1 导热系数测试仪前视图

胀石墨 PCMs 的 SEM 图可以看出,三水醋酸钠颗粒很大,一部分是先被膨胀石墨吸附空洞中后,然后它们的吸附共同体同时被环氧树脂载体包裹。

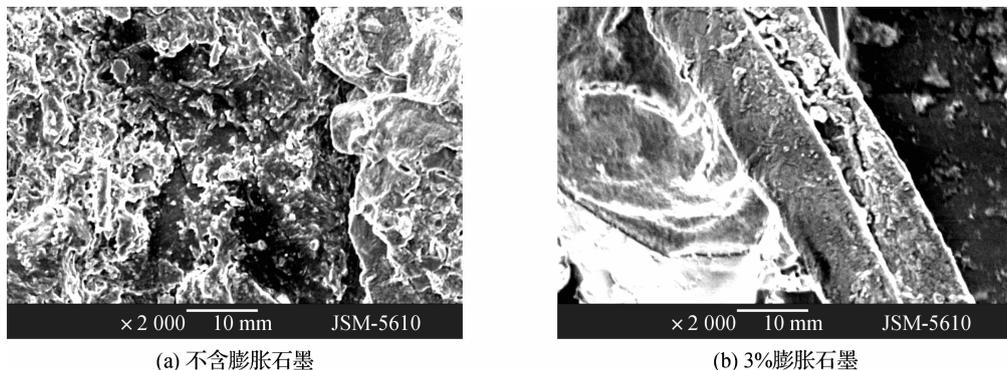


图2 复合相变储能材料 SEM 照片

### 2.2 复合相变储能材料相变焓分析

图3为复合相变储能材料与单一组分的DSC曲线。从图3可以看出,纯净的固化环氧树脂在40~160℃范围内的DSC曲线基本是一直线,无明显的吸热和放热峰出现,表明固化环氧树脂在本研究条件下具有稳定的热学性能,不会对储能单元材料的吸热和放热产生影响,可以作为一种稳定的复合相变储能材料载体使用。此外,从纯三水醋酸钠的DSC曲线看,在58.1℃和121.5℃分别开始出现了一个很强的相变吸热峰和失水吸热峰,且在58.1℃时的相变潜热为242.7 J/g,与文献值相似。这说明三水醋酸钠是一种理想的高效储能相变材料。同时,与纯的三水醋酸钠的DSC曲线相比较,复合相变储能材料在60.2℃出现最大吸收峰,位置有向高温移动的趋势。这可能是由于复合储能材料的载体形成密封体系,改变了相变材料的相变环境,当温度升高时,体系内部的压力会相应升高(固液转化的体积效应、密封气体的膨胀等因素),从而影响相变点的位置。这一结果与复合相变储能材料在121.5℃的失水峰消减可相互印证。

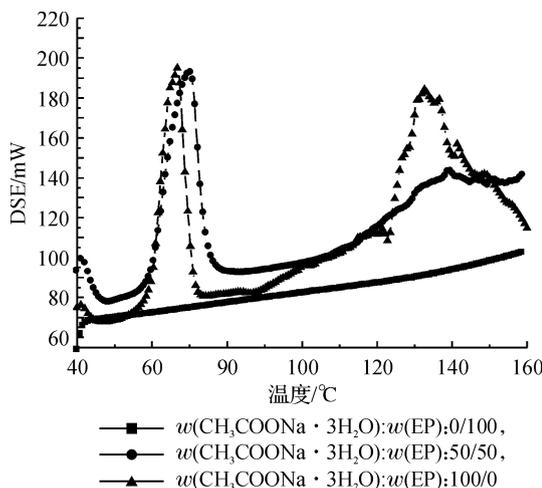


图3 复合相变储能材料与单一组分的DSC曲线

### 2.3 复合相变储能材料的密封稳定性分析

通过对样品进行热重分析来研究材料的密封性能。图4为不同三水醋酸钠含量样品的TG曲线图。从图4可以看出,在70℃恒温30min的情况下,三水醋酸钠含量为50%、60%的样品的保重率均在90.332%左右,密封效果相当。样品失重主要是游离水的失重,因为在材料的制备过程中三水醋酸钠晶体表面的游离水和空气中的少量水气会被载体材料包裹,当其加热时,这部分水要首先脱掉,复合材料中的相变储能材料并没有产生很大的损失。但含量为70%时其保重率为81.922%,失重率明显变大,密封性能变差,出现结晶水失水。故在尽量增加储能单元的情况下要保持较好的密封效果,三水醋酸钠含量以60%为宜。图5为三水醋酸钠质量分数为60%时,不同膨胀石墨含量填充的复合相变储能材料的TG曲线图。从图5可以看出,其保重率分别为91.264%、90.619%和90.332%,加有

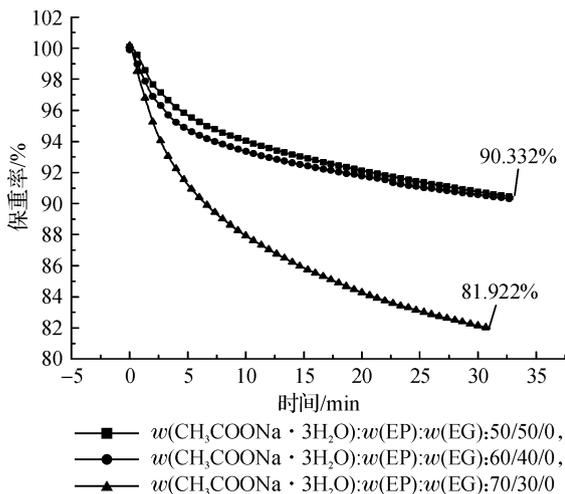


图4 不同三水醋酸钠含量样品的TG曲线

膨胀石墨的复合相变储能材料的失重率比未加膨胀石墨的要低。这一事实说明,由于膨胀石墨的多孔吸附性能,对提高复合相变储能材料的密封稳定性有促进作用。

#### 2.4 复合相变储能材料的导热性能分析

采用稳态平板法对复合相变储能材料的热导系数进行测定,图 6 显示了不同含量三水醋酸钠的复合相变材料随膨胀石墨添加量变化的导热系数变化情况。从图 6 可以看出,在三水醋酸钠含量相同的情况下,复合相变储能材料的导热系数随着膨胀石墨质量分数的增大而变大,且增长速度呈加快趋势。同时,在膨胀石墨含量不变时,复合相变储能材料的导热系数随三水醋酸钠的含量的增加而变大。以上事实说明,添加膨胀石墨对复合相变储能材料导热性能的提高效果明显,当膨胀石墨含量为 5%,三水醋酸钠含量为 60%时,复合相变储能材料的导热系数为  $0.891 \text{ W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$ ,比未添加膨胀石墨时导热系数增加了 57.7%;另外,三水醋酸钠在复合相变储能材料体系中既为储能材料,同时又起到导热填料的作用,在未添加膨胀石墨的条件下,当三水醋酸钠含量为 50%时,复合相变储能材料的导热系数为  $0.488 \text{ W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$ ,而三水醋酸钠含量为 60%时导热系数为  $0.563 \text{ W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$ ,增加了 15.4%;当三水醋酸钠含量为 70%时,复合相变材料的导热系数为  $1.03 \text{ W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$ ,比未添加膨胀石墨复合相变材料的导热系数增加了 77.6%,但此时材料的密封性能较差。

#### 2.5 复合相变储能材料换能速率

图 7 是三水醋酸钠质量分数为 60%的复合相变储能材料的热能蓄(放)曲线。从图 7 可以看出,在复合相变材料从  $40^{\circ}\text{C}$  逐步升至  $80^{\circ}\text{C}$  的过程中,材料进行蓄能。未添加膨胀石墨的复合相变储能材料蓄能时间为 690 s,而添加了 3%膨胀石墨蓄能时间只需 330 s。在复合相变储能材料从  $80^{\circ}\text{C}$  降到  $40^{\circ}\text{C}$  的过程中,材料进行放能。未添加膨胀石墨的复合相变材料放能所需时间 1 260 s,而添加 3%膨胀石墨放能所需时间为 930 s。这一事实说明,随着膨胀石墨的添加,材料的导热系数提高,其换能的速率也随之增大。

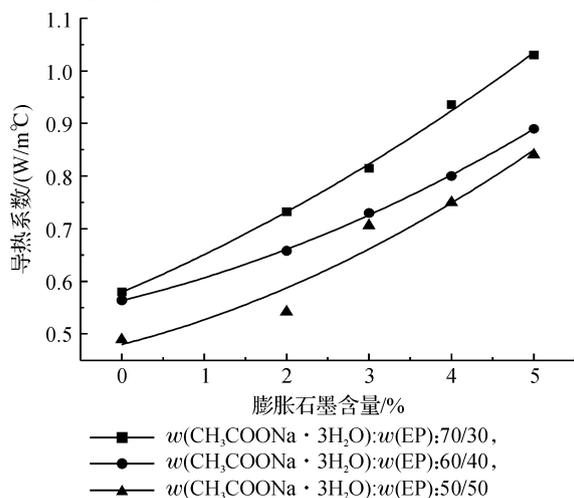


图 6 50°C时不同石墨含量试样导热系数

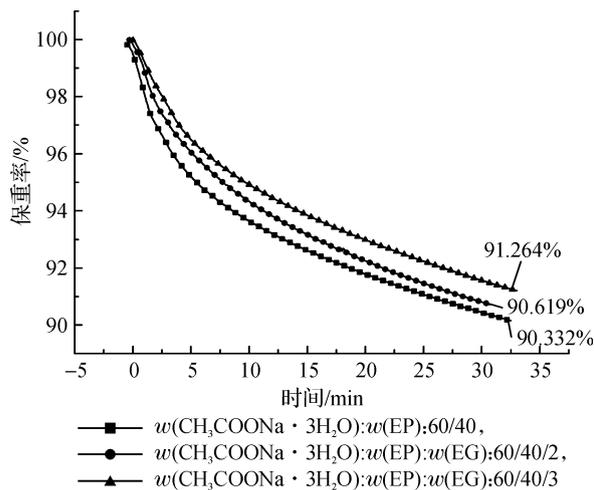


图 5 不同膨胀石墨含量样品的 TG 曲线

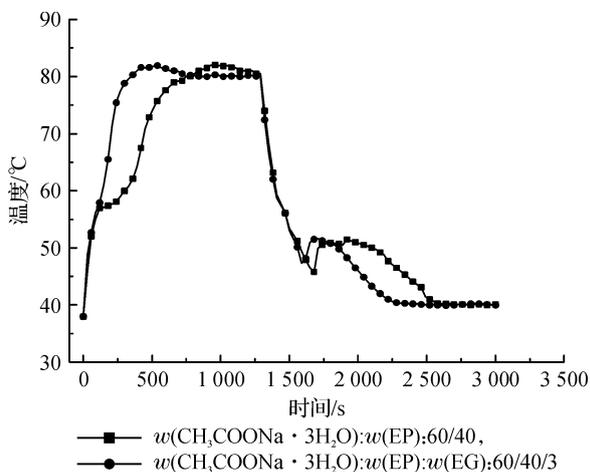


图 7 复合相变储能材料蓄(放)热曲线

### 3 结 论

a) 三水醋酸钠在复合相变储能材料体系中既为储能材料,同时又起到导热填料的作用。在未添加膨胀石墨的条件下,当三水醋酸钠含量为 50%时,复合相变储能材料的导热系数为  $0.488 \text{ W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$ ,而三水醋酸钠含量为 60%时导热系数为  $0.563 \text{ W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$ ,增加了 15.4%。

b) 三水醋酸钠与环氧树脂制备的复合相变储能材料能够很好地防止材料在使用时的液相泄露问题;通

过向材料中加入膨胀石墨,可以进一步提高复合相变储能材料的导热性能和液相密封性能。当膨胀石墨含量为5%,三水醋酸钠含量为60%时,复合相变储能材料的导热系数为 $0.891\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{C})$ ,比未添加膨胀石墨时增加了57.7%;

c)随着复合相变储能材料导热性的提高其蓄(放)热所需的时间大大的缩短,从而使得材料的换能速率得到了很大的提高。

#### 参考文献:

- [1] 张寅平, 胡汉平, 孔祥冬, 等. 相变储能: 理论和应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996: 18-78.
- [2] 张雪梅, 钟英杰, 骆兰花, 等. 改进三水醋酸钠蓄热性能的实验研究[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 12(6): 688-691.
- [3] Costa M, Buddhi D, Oliva A. Numerical simulation of a latent heat thermal energy storage system with enhanced heat conduction[J]. Energy Conversion and Management, 1998, 39(3-4): 319-330.
- [4] Tong X L, Khan J A, Ruhul A M. Enhancement of heat transfer by inserting a metal matrix into a phase change material [J]. Numerical Heat Transfer A: Applications, 1996, 30(2): 125-141.
- [5] 王守绪, 杜世发, 翁晓龙, 等. 环氧树脂-磷酸氢二钠复合相变储能材料的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2007, 4(38): 646-651.
- [6] Ismail K A R C, Alves L F, Modesto M S. Numerical and experimental study on the solidification of PCM around a vertical axially finned isothermal cylinder[J]. Applied Thermal Engineering, 2001, 2(1): 53-77.
- [7] Shatikian V, Ziskind G, Letan R. Numerical investigation of a PCM-based heat sink with internal fins[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005, 48(17): 3689-3706.
- [8] Velraj R, Seeniraj R V, Hafner B, et al. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system[J]. Solar Energy, 1999, 65(3): 171-180.
- [9] Wang Wei-long, Yang Xiao-xi, Fang Yu-tang, et al. Enhanced thermal conductivity and thermal performance of form-stable composite phase change materials by using  $\beta$ -Aluminum nitride[J]. Applied Energy, 2009, 86: 1196-1200.

## Study on Thermal Conductivity and Stability of Expanded Graphite Filled Phase Change Materials

LIU Ya-ping<sup>a</sup>, WANG Jia-jun<sup>a,b</sup>, ZHOU Hou-en<sup>b</sup>, GUO Li<sup>b</sup>

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Materials and Textiles, b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The new composites made of sodium acetate trihydrate ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) and ethoxyline resin(EP), in a melting temperature are presented in terms of stability, storage capacity. Moreover, the addition of expanded graphite to enhance the thermal conductivity of the materials is presented in absorbability due to its porosity. The experiment results indicate new composites which contain sodium acetate trihydrate by 60wt% and expanded graphite by 5wt% possess thermal capacity of 148.5J/g and thermal conductivity of  $0.89\text{ W}/\text{m}\cdot\text{C}$ , and presented well stability in the heating process.

**Key words:** phase change materials(PCMs); graphite; thermal conductivity; ethoxyline resin

(责任编辑: 张祖尧)