

# Cause Analysis of the Effect of Expanded Graphite on Composite Adsorbent Performance

Xiangrui MENG, Jifu LU, Xinling MA, Xinli WEI

School of Chemical and Energy Engineering, ZhengZhou University, Zhengzhou, China

Email: mengxr@zzu.edu.cn

**Abstract:** Expanded graphite can be used as an additive to enhance the thermal conductivity of composite adsorbents that used in adsorption refrigeration system. Experiment show that with the increase of expanded-graphite addition, the thermal conductivity of composite adsorbent increased, but the adsorption properties decreased. For qualitative understanding the effect of the composite adsorbent internal micro-structure on adsorption properties and thermal conductivity, and finding methods to improve the adsorbent performance, composite adsorbent micro-features were analyzed with metallographic microscope and surface area & pore size determinator. The results show that expended graphite was not crushed, and its shape was maintained. An expended graphite mesh formed in the composite adsorbent. The zeolite which were evenly distributed in the mesh, combined tightly with the expanded graphite. The characteristics of expanded graphite, such as porosity, high thermal conductivity, will help the heat and cooling agents enter the interior of composite adsorbent easily, which contributed to the small decline of adsorption properties of the composite adsorbent while its thermal conductivity increased significantly.

**Keywords:** adsorption refrigeration; expanded graphite; composite adsorbent

## 膨胀石墨影响复合吸附剂性能的原因分析

孟祥睿, 卢纪富, 马新灵, 魏新利

郑州大学化工与能源学院, 中国, 郑州, 450001

Email: mengxr@zzu.edu.cn

**摘要:** 为提高吸附制冷用复合吸附剂的导热系数, 可选用膨胀石墨作为添加剂。实验表明随着膨胀石墨添加量的增加, 复合吸附剂的导热系数增加, 但吸附性能下降。为定性了解影响复合吸附剂导热性能和吸附性能的原因, 并为下一步提高吸附性能寻找方法, 利用金相显微镜和 Nova 表面积与孔径测定仪对复合吸附剂的微观特征进行分析与研究。研究表明膨胀石墨并未被粉碎, 形状得到保持, 并在复合吸附剂内部形成网状结构。分子筛均匀地在网间分布, 并且与膨胀石墨紧密结合。由于膨胀石墨具有多孔、高导热率的特点, 使得热量和制冷剂能够方便地通过由膨胀石墨形成的网络进入吸附剂内部, 从而在提高复合吸附剂的导热率的同时使其吸附性能下降幅度不大。

**关键词:** 吸附制冷; 膨胀石墨; 复合吸附剂

### 1. 引言

提高吸附剂导热系数和吸附性能是当前吸附制冷研究的热点之一, 为提高复合吸附剂的导热系数, 部分科研人员选用膨胀石墨作为添加剂<sup>[1-3]</sup>, 以期在提高吸附剂导热系数的同时不降低其吸附能力。膨胀石墨是一种新型碳素材料, 由天然石墨与硫酸、硝酸等化学试剂反应后加热得到。膨胀石墨结构疏松多孔, 有较大的比表面积, 一般可达 50~200m<sup>2</sup>/g, 孔径基本以中、大孔为

基金支持: 科技厅攻关项目, 编号: 072102290003

主, 膨胀石墨还具有低热膨胀率、高热导率等性质<sup>[4]</sup>。为探索膨胀石墨影响分子筛复合吸附剂性能的成因, 本文做了一些探索。

### 2. 试验

试验所用固化复合吸附剂均采用 13X 分子筛作为的主料, 使用粘土做粘结剂, 各试样的组分配比如表 1 所示。将各组分按表 1 所示比例配制并放入高速分散机中混合均匀后, 加水至稍干, 在模具中压制成型, 晾干后在一定温度下烧制即可得到试样。

Table 1 Formula table of sample (mass fraction).

表 1 试样组分配比 (质量份) .

成分	13X 分子筛活化粉	凹凸粘土	膨胀石墨
纯分子筛	100	20	0
复合吸附剂 1	100	20	20
复合吸附剂 2	100	40	20
复合吸附剂 3	100	40	30

试样导热系数采用稳态平板法测量。吸附性能的测量采用加权评价法，测量方法如下：首先测试试样在 1800s 以内的吸附量，分别计算 0~600s, 600~1200s, 1200~1800s 三个等时间段内的相对吸附量，然后按文献<sup>[5]</sup>中的计算方法，赋予各时间段相对吸附量相对应的权重为：0.4、0.4、0.2，则试样吸附性能的最终评价为： $(C1 \times 0.4 + C2 \times 0.4 + C3 \times 0.2) \times 100$  (Cn 为某个时间段内的相对吸附量)，最后得到的结果为无量纲值。所有试样的导热系数和吸附性能测试结果如表 3 所示。

Table 2. Performance comparison of sample.

表 2 试样性能对比.

成分	导热系数		吸附性能	
	绝对值 W/(mK)	相对值	绝对值	相对值
纯分子筛	0.204	100	7.23	100
复合吸附剂 1	0.218	106.8	6.98	96.6
复合吸附剂 2	0.250	122.6	6.73	93.1
复合吸附剂 3	0.362	177.4	6.00	83.0

由表 2 可见随着膨胀石墨添加量的增加，试样的导热系数明显增加，吸附性能下降，但幅度相对较小。例如，复合吸附剂 3 的导热系数较纯分子筛提高近 80%，但吸附性能仅下降约 17%。由此可见，膨胀石墨可有效提高吸附剂的导热系数，但将导致吸附性能小幅下降。

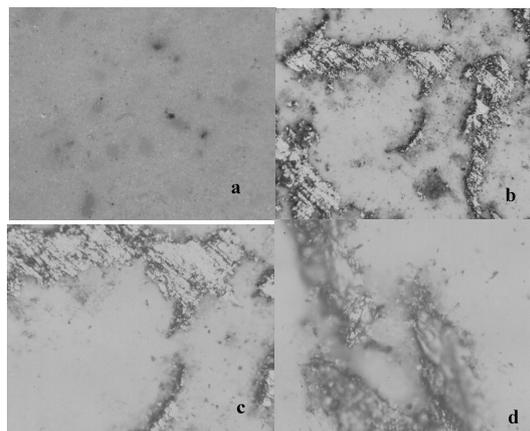
获得膨胀石墨影响复合吸附剂导热性能和吸附性能的原因，将有助于进一步提高复合吸附剂导热系数和吸附性能。

### 3. 成因分析

#### 3.1 强化传热成因分析

从外观上很容易区别纯分子筛吸附剂和复合吸附

剂，纯分子筛为纯白色，而复合吸附剂的颜色随着膨胀石墨的添加量增加而由浅灰色至深灰色变化。将固化分子筛复合吸附剂和纯分子筛置于金相显微镜下，分别放大 100 倍、200 倍、500 倍观察，结果如图 1 所示。



a-纯分子筛 100 倍 b-复合吸附剂 100 倍  
c-复合吸附剂 200 倍 d-复合吸附剂 500 倍

Figure 1 Microphotograph of adsorbent.  
图 1 吸附剂显微照片

由图 1 可见，通过对比分析其显微照片可以发现，虽经高速分散机的搅拌混合，复合吸附剂中的膨胀石墨并未被粉碎，形状得到一定的保持，并形成网状的结构。分子筛均匀地在网间分布，并且与膨胀石墨紧密结合。膨胀石墨的外观如蠕虫状，由许多粘连、叠合的石墨鳞片构成，其低倍率 SEM 图如图 2 所示<sup>[6]</sup>。由图 2 可见，膨胀石墨不仅在整体结构上存在较多分支，而且其表面粗糙。膨胀石墨的这种结构非常有利于其与其他添加剂能够紧密结合在一起，这将有助于减少它们之间的接触热阻。

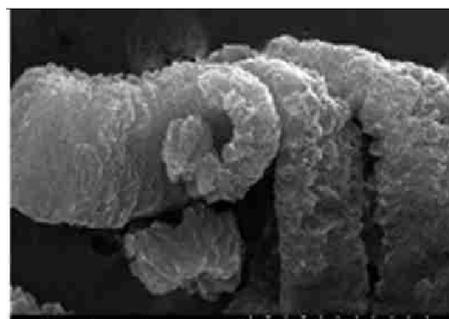


Fig.2 Worm shape of exfoliated graphite  
图 2 膨胀石墨的蠕虫外形[6]

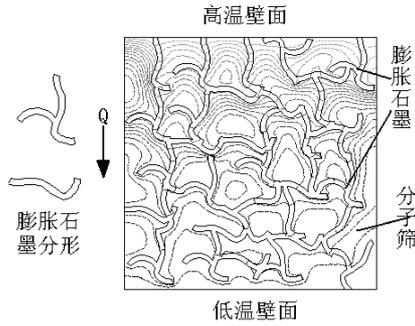


Figure 3. Scheme of heat transfer in composite adsorbent.  
图 3. 复合吸附剂内部传热示意图.

结合图 1 和图 2，在 2 维条件下对 10mm×10mm 区域的复合吸附剂的传热状况进行仿真研究。在仿真主要条件为：传热温差 70℃，分子筛导热系数 0.2W/mK，膨胀石墨导热系数 10 W/mK，在复合吸附剂中的膨胀石墨分形如图 3 所示。在传热未达到平衡时吸附剂块内的温度分布，如图 3 所示。

由图 3 可见，由于膨胀石墨的导热系数远高于分子筛，热量在由膨胀石墨形成的网上传递时的热阻较小，可在短时间内传递到吸附剂内部，并且从四周向分布于网间的分子筛传递热量。由于分子筛与膨胀石墨接触紧密且传热距离短，所以由膨胀石墨网向网间的分子筛传热的热阻较小。因此与纯分子筛相比，复合吸附剂的总传热热阻显著减小。

Table 3 pore size, specific surface area of composite adsorbent and pure zeolite.

表 3 复合吸附剂与纯分子筛的孔径、比表面积.

	比表面积 /m <sup>2</sup> /g	平均孔径 /nm	孔径小于 70nm 的累积孔容积 /mL/g
纯分子筛	4.322×10 <sup>2</sup>	1.246	0.269
复合吸附剂	8.963×10 <sup>1</sup>	2.2258	0.101

由表 3 可见，与纯分子筛相比，复合吸附剂的平均孔径增加近一倍，比表面积下降 80%，同时孔径小于 70nm 的累积孔容积也仅为纯分子筛的 40%左右。造成这种现象的原因是由于复合吸附剂中添加了膨胀石墨。膨胀石墨的特征是内部微孔的孔径较大，主要孔径基本基本都在几十至几百微米级，并存在少量纳米级的微孔<sup>[7]</sup>，其比表面积较分子筛小，不足后者的 1/5。

虽然微孔和中孔决定了吸附剂的吸附量<sup>[8]</sup>，但大孔的存在有利于制冷剂能够快速地从吸附剂表面进入到吸附剂内部。由于膨胀石墨在复合吸附剂中形成网状结构，且膨胀石墨具有疏松多孔，内部孔径主要为

### 3.2 改善吸附成因分析

利用 Nova 孔径表面积与孔径仪对复合吸附剂与纯分子筛的孔径和比表面积测定，结果如图 4 和表 3 所示。

图 4 为固化分子筛复合吸附剂和纯分子筛的孔径分布，由图 4 可见，复合吸附剂的孔径分布规律与纯分子筛基本一致，主要由 2nm 以下的微孔和 10nm~30nm 的中孔组成。与纯分子筛相比，单位质量的复合吸附剂中，2nm 以下的微孔数量减少 50%左右，小于 18nm 的中孔数量减少约 25%，大于 18nm 的中孔数量增加约 20%。同时大于 50nm 的大孔数量有明显增加。由此总体上形成了如表 3 所示结果。

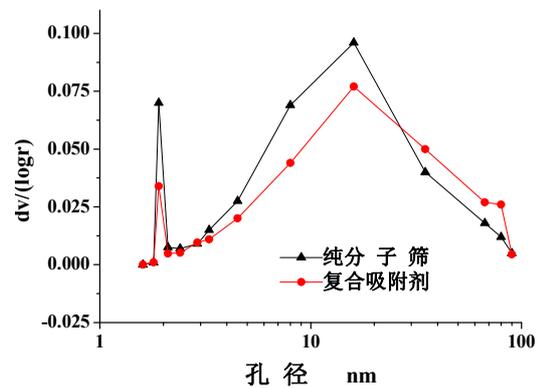


Figure 4. Pore size distribution.

图 4. 孔径分布.

中、大孔的特点，这些孔的存在可形成深入到复合吸附剂内部的扩散通道，从而有利于加强吸附剂内部的

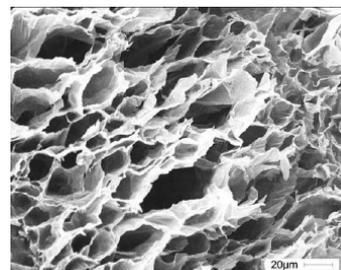


Figure6 Microstructure of exfoliated graphite

图 6 膨胀石墨的 SEM 图<sup>[7]</sup>

传质。因此，虽然复合吸附剂添加了 30% 以上的对水不具备吸附作用的膨胀石墨等添加剂，但其吸附性能仅下降了 17% 左右。

#### 4. 总结

通过实验表明在复合吸附剂中，随着膨胀石墨添加量的增加，试样的导热系数明显增加，吸附性能下降。通过对比复合吸附剂与纯分子筛的微观结构与孔径分布，可以发现具有多孔、高导热率特点的膨胀石墨在复合吸附剂内部形成了网状结构，由于该结构有利于复合吸附剂内部的传热传质，使得复合吸附剂的导热系数大幅提高的同时其吸附性能下降幅度不大。

由于微孔和中孔决定了吸附剂的吸附量，在下一步的研究中应在保证吸附剂导热系数的前提下，考虑如何提高复合吸附剂中微孔和中孔的比例。

#### 致 谢

本文比表面积的测定由郑州大学化工与能源学院化工学科平台实验室完成，在此表示感谢。

#### References (参考文献)

- [1] R.g. Oliveira R Z W. A consolidated calcium chloride-expanded graphite compound for use in sorption refrigeration systems[J]. Carbon., 2007, 45(2): 390-396.
- [2] Wang Kai. Performance and application of CaCl<sub>2</sub>/Expanded graphite adsorbent for double heat pipes type refrigeration system[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007 (Ch). 王凯. 氯化钙/膨胀石墨混合吸附剂的吸附特性及其在双热管型吸附制冷系统中的应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [3] EunTai-Hee, SongHyun-Kon, HunHanJong, leeKun-Hong, Kim J N. Enhancement of heat and mass transfer in silica-expanded graphite composite blocks for adsorption heat pumps PartI: Characterization of the composite blocks[J]. International Journal of Refrigeration. 2000, 23(1): 64-73.
- [4] L C D D. Flexible graphite for gasketing, adsorption, electromagnetic interference shielding, vibration damping, electrochemical applications, and stress sensing[J]. Journal of Materials Engineering and Performance. 2000(3): 38-41.
- [5] Zhao Huanchen, Xu Shubo, He Jinsheng. Analytic Hierarchy Process(AHP)-A Simple New Decision Making Method[M]. Beijing: Scinenc Press, 1986: 116. (Ch) 赵焕臣, 许树柏, 和金生. 层次分析法-一种简易的新决策方法[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 116.
- [6] Wu Cuiling, Weng Wengui, Chen Guohua. Multiple Layer Structure of Expanded Graphite[J]. Journal of Huaqiao University (Natural Science), 2003, 24(2): 147-150. (Ch) 吴翠玲, 翁文桂, 陈国华. 膨胀石墨的多层次结构 [J]. 华侨大学学报(自然科学版). 2003, 24(2): 147-150.
- [7] Chen Zhi-gang, ZhangYong, YangJuan. Preparations, structures and applications of exfoliated graphite[J]. Journal of Jiangsu University(NaturalScience Edition. 2005, 26(3): 248-252 (Ch) 陈志刚张勇, 杨娟等. 膨胀石墨的制备\_结构和应用 [J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2005, 26(3): 248-252.
- [8] Zhao Zhengguo. Principles of Adsorption Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 603. (Ch) 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 603.