

# Preparation and Thermal Properties of Composites as Phase Change Heat Change Material

Xiu-rong Zhang<sup>1</sup>, Nan Wang<sup>1</sup>, Jin-wei Gao<sup>1</sup>, Shu-ying Wu<sup>1</sup>, Xiao-ping Ju<sup>2</sup>, Dong-sheng Zhu<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Key Lab of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, China

<sup>2</sup>Guangzhou Wanbao Group Co. Ltd., Guangzhou, China

<sup>3</sup>School of Mechanical and Power Engineering; East China University of Science and Technology; Shanghai; China

Email: zhangxiurong666@sina.com

**Abstract:** To improve the low conductivity of Phase Change Materials (PCM), MSGF / paraffin composites were prepared by mixing MSGF into melted paraffin, which was exfoliated from Expanded Paraffin (EG). The structure and thermal properties of the composites were characterized by means of SEM, Hot Disk, and DSC. The Infrared Heat Camera was used to observe the temperature distribution in solidification process. The experimental results show that the stable heat exchanger network was formed in composites by MSGF, making the speed of heat storage raised and the chemical properties stable. Meanwhile, the latent heat capacity show negligible decrease.

**Keywords:** MSGF; paraffin; thermal properties; phase change heat storage material

## 复合相变储热材料的制备与热性能研究

张秀荣<sup>1</sup>, 汪南<sup>1</sup>, 高进伟<sup>1</sup>, 吴淑英<sup>1</sup>, 巨小平<sup>2</sup>, 朱冬生<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>华南理工大学 化学与化工学院强化传热与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640

<sup>2</sup>广州万宝集团有限公司, 广东 广州 510220

<sup>3</sup>华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海 200237

Email: zhangxiurong666@sina.com

**摘要:** 为了改善传统相变储热材料低导热系数的缺点, 本文采用两步法, 通过膨胀石墨 (EG) 超声剥离得到微纳米级石墨片层 (MSGF), 制备了 MSGF/石蜡复合相变储热材料。采用扫描电镜 (SEM), Hot Disk 热常数分析仪和差示扫描量热分析法 (DSC) 对该复合材料的结构和热性能进行了表征和测试; 并采用红外线热像仪对复合材料凝固过程的温度场进行分析。实验表明, MSGF 可以在石蜡基体中形成稳定的换热网络, 使复合相变储热材料的稳定性能和导热性能显著提高, 相变潜热略有降低。

**关键词:** MSGF; 石蜡; 热性能; 复合相变储热材料

### 1 引言

热能储存技术是解决热能供求双方在时间、空间和强度上不匹配的能源新技术, 是提高能源利用率的一种有效方法。可广泛应用于太阳能、风电以及工业余热等间断性能源系统。常用的储能方式有显热储能、潜热储能以及热化学法储能三种。其中, 通过相变储能材料 (Phase Change Materials, PCMs) 进行潜热储能具有储能密度大、温度恒定、可多次重复使用等优点<sup>[1]</sup>, 成为

国内外传热领域和能源利用方面的研究热点。

相变储能材料种类繁多, 可分为无机、有机以及复合相变材料三类, 其中石蜡类有机相变材料因具有较高的相变潜热、无毒无腐蚀、无过冷和析出、性能稳定等优点而备受欢迎<sup>[2]</sup>。但它的一个重要的缺点是导热系数比较低、热量利用率差。因此研究人员采用多种办法来提高它的导热性能。包括优化换热器结构<sup>[3]</sup>、添加翅片<sup>[4]</sup>或金属粉末<sup>[5]</sup>、多孔材料的填充等。这些虽然可以明显的提高换热设备的换热性能, 但同时也增加了换热设备的体积、重量和成本。

资助信息: 国家自然科学基金资助项目 (20346001); 广州市科技计划项目资助项目 (2008Z1-1061)

随着 Chio 对纳米流体<sup>[6]</sup>概念的提出,人们开始尝试在储能材料中添加一些高导热系数的微纳米颗粒,如纳米 Cu<sup>[7]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[8,9]</sup>, 碳纳米管<sup>[10]</sup>等。但这些分散物普遍价格昂贵,并且需要添加特定的分散剂辅助分散<sup>[11]</sup>,限制了其应用领域。本文选用一种全新的添加物—微纳米级石墨片层 (Micron-Size Graphite Flake, MSGF) —添加到石蜡基体中,制备出了 MSGF/石蜡复合相变储热材料。这种微纳米级石墨片层从天然石墨经过化学浸染、膨胀和解离制备出来<sup>[12]</sup>,成本较低,并且可以在石蜡基体中形成换热网络<sup>[13]</sup>,不需要分散剂即可稳定分散,同时使导热系数大幅度提高。本文采用了 SEM, Hot Disk, DSC 以及红外线摄像等手段对该复合材料的结构和热性能进行了研究。

## 2 试验

### 2.1 仪器与试剂

主要仪器: 微波炉 (Midea, MP23C-BF, 中国); 超声波细胞破碎仪 (Bandelin, D-12207, 德国); 扫描电镜 (SEM, JEOL JSM-6490LA, 日本); Hot Disk (TPS2500, 瑞典); 差示扫描量热仪 (DSC, TA-Instruments, Q200, 美国); 红外线热像仪 (TH9100MV/WV, 日本)

试剂: 切片石蜡 (熔点 54~56℃); 可膨胀石墨 (膨胀容积 150ml/g, 粒度 0.18mm, 导热系数约为 2000W/m·K); 乙二醇 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 分析纯)。

### 2.2 复合相变储热材料的制备

本研究采用两步法制备 MSGF/石蜡复合相变储热材料。

第一步是从可膨胀石墨制备微米级的石墨片层 (MSGF)。称取一定质量的可膨胀石墨,置于微波炉中大火加热约 15s,可膨胀石墨即在微波产生的瞬时高温下急剧膨胀为膨胀石墨<sup>[14]</sup> (Expanded Graphite, EG)。将冷却后的膨胀石墨加入 100ml 乙二醇溶剂中,混合均匀。并在室温下将此 EG/乙二醇悬浮液采用超声波细胞破碎仪,在 100W 的功率下超声 5min,膨胀石墨即可解离成微米级的石墨片层<sup>[15]</sup>。

第二步是将此石墨片层添加到石蜡中,制备出复合相变材料。将 MSGF/乙二醇悬浮液过滤烘干,得到纯净的 MSGF,并在不断搅拌下将其加入 70℃的熔化石蜡中,持续搅拌 1h,即可得到稳定的复合相变材料。

### 2.3 表征与测试方法

采用扫描电镜对 EG、解离后得到的 MSGF、以及 MSGF 在石蜡中的形态进行微观表征;用普通照相机拍摄 MSGF 在液态石蜡中的网络结构;采用 DSC 对含有不同质量分数 MSGF 的复合相变材料的相变温度和相变潜热进行分析,温度变化范围为 20-80℃,升温速率为 5℃/min,氮气气氛;采用 Hot Disk 热常数分析仪对不同温度,不同质量分数的复合材料的导热系数进行测定,并与 Cu/石蜡复合材料进行对比;用红外线热像仪对复合材料的温度场进行分析。

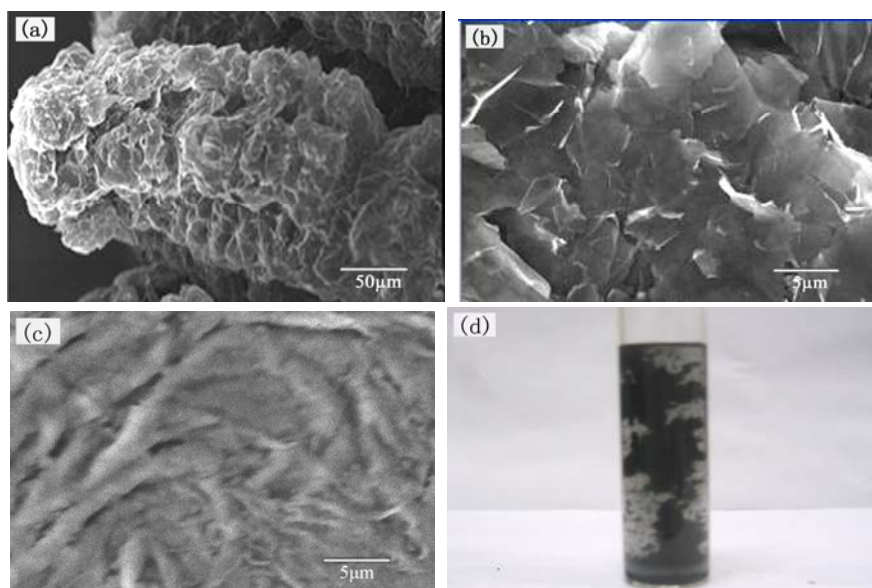


Fig.1 TEM micrograph of EG (a), MSGF (b) and MSGF in paraffin (c); Photograph of MSGF in melted paraffin  
图 1 膨胀石墨 (a) 与微米级石墨片层 MSGF (b) 的 SEM 图像以及 MSGF 在固态石蜡 (c) 及液态石蜡 (d) 中的存在形态

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构表征

图 1 中 (a) 和 (b) 展示的分别是膨胀石墨和其解离得到的微米级石墨片层的 SEM 图像, 放大倍数均为 4000 倍。从图中我们可以看出, 疏松多孔的膨胀石墨解离后, 呈现出极薄的二维片层结构, 片层宽度约为 5 $\mu\text{m}$ , 密度小, 容易稳定分散在基体中。图 1 (c) 为 MSGF 均匀分散在石蜡中, 形成的石墨/石蜡复合相变储热材料在固态下的 SEM 图像, 放大倍数为 4000 倍。从图中可以看出, 石墨片层首尾相接, 形成网络结构, 均匀铺展。(d) 为该复合相变储热材料在液态下的宏观图像, MSGF 在液态下并没有沉积, 而是形成网络稳定分散在石蜡基体中。这种网络结构使得热传导避开低导热系数的石蜡基体, 实现热量迅速有效的传递。

#### 3.2 导热性能分析

在传统的纳米粒子添加物中, 纳米 Cu 被认为是分散效果及导热效果都较为优良的一种添加物, 本文制备了 Cu/石蜡及 MSGF/石蜡两种复合相变储热材料, 并对它们的导热系数提高值进行了比较, 结果如图 2 所示。可以明显看出, 常温固态和 70 $^{\circ}\text{C}$  液态体系的导热系数都是随着添加颗粒百分含量的增加而增大, 并且 MSGF/石蜡的增加比例远远大于 Cu/石蜡, 液态导热系数的提高值大于固态导热系数提高值。当添加物的质量分数为 0.5% 和 2% 时, 固态 Cu/石蜡和 MSGF/石蜡的导热系数分别比纯石蜡提高了 6% 和 17%, 液态分别提高了 8.5% 和 39%。

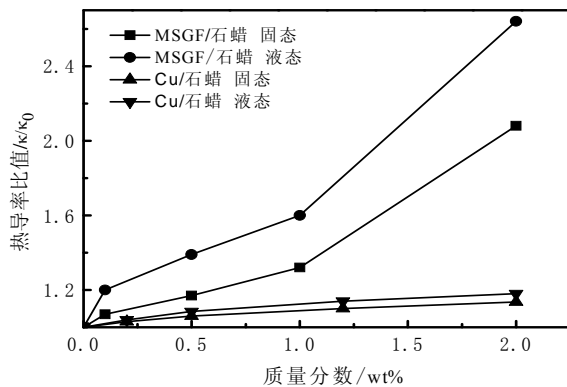


Figure 2. Effect of Cu and MSGF mass concentration on thermal conductivity of

图 2 添加 Cu 和 MSGF 对石蜡导热系数的影响

纵观曲线的发展趋势, 可以看出当 Cu 颗粒含量增高时, 体系的导热系数增加变慢。这主要是由于随颗粒的浓度增加, 体系的稳定性下降, 颗粒团聚现象严重, 使有效 Cu 颗粒含量降低。而 MSGF/石蜡体系因为石墨本身具有极高的导热系数, 并且 MSGF 形成换热网络, 不存在团聚问题, 因而导热系数提高的越来越快。

#### 3.3 DSC 分析

测试得到含不同质量分数 MSGF 的 MSGF/石蜡复合相变储热材料的熔化和凝固过程的 DSC 曲线, 如图 3 所示。从图中可以看出, 无论是熔化和凝固曲线, 均出现两个明显的相变峰, 较大的峰为石蜡的固-液相变峰, 较小的峰为固-固相变峰。储热过程通常利用具有较大潜热的固-液相变, 故本文仅对石蜡的固-液相变进行分析。从图中可以看出, 固液相变温度出现在一个较宽的温度范围内, 且熔化时的相变温度略低于凝固时的温度。含不同质量分数 MSGF 的复合材料相变峰在横坐标上大致重合, 略有偏移, 说明 MSGF 的存在对复合材料的相变温度影响不大。采用专业分析软件得到样品熔化和凝固过程的相变温度 ( $T_m$ ,  $T_s$ ) 和相变潜热 ( $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_s$ ) 值, 如表 1 所示。

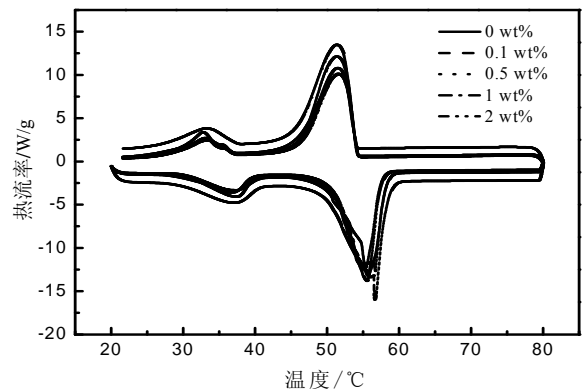


Figure 3. DSC curves of the MSGF/paraffin with different mass fraction

图 3 不同 MSGF 质量分数时复合材料的 DSC 融化和凝固曲线图

Table 1. Phase change temperatures and latent heats of MSGF/paraffin composites

表 1 MSGF/石蜡复合相变材料的相变温度和相变潜热

MSGF 质量分数	相变温度( $^{\circ}\text{C}$ )		相变潜热( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	$T_m$	$T_s$	$\Delta H_m$	$\Delta H_s$
0	53.94	54.09	187.6	174.9
0.1%	53.43	53.94	183.3	171.8

0.5%	50.29	54.19	177.9	170.7
1%	50.95	54.07	171.4	164.7
2%	51.2	54.09	169.3	162.3

从表中可以看出，随着 MSGF 质量分数的增加，复合材料的相变温度变化不大，略有下降，相变潜热逐渐减小。当 MSGF 的质量分数为 0.1%，0.5%，1%和 2%

时，熔化过程复合材料的相变潜热分别减少了 2.3%，5.2%，8.6%和 9.8%，凝固过程复合材料的相变潜热分别减少了 1.8%，2.4%，5.8%和 7.2%。这一方面是由于 MSGF 的添加使相变材料含量减少，另一方面是由分子间作用力的改变引起的<sup>[16]</sup>。

### 3.4 凝固过程温度场分析

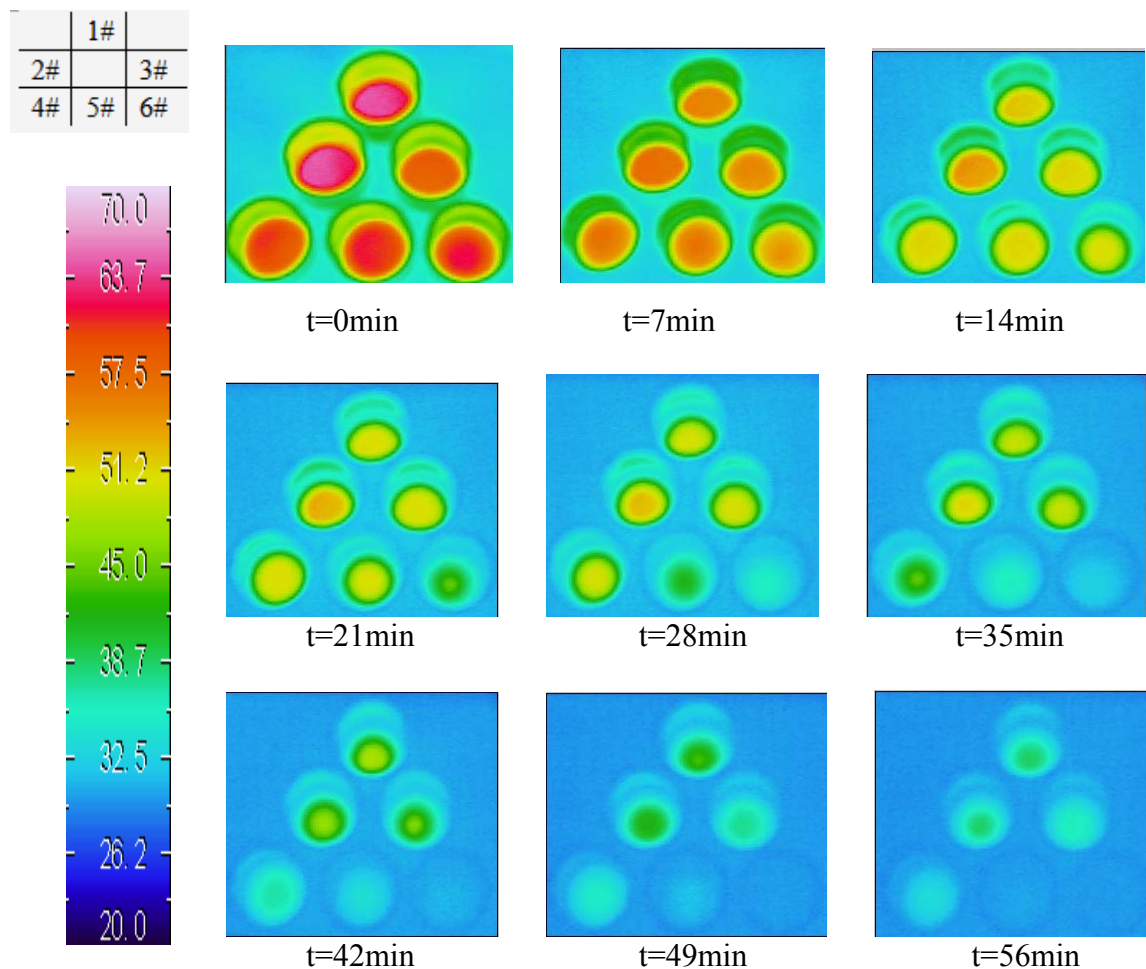


Figure 4. The temperature profiles in the freezing process of MSGF/paraffin

图4 MSGF/石蜡复合相变材料凝固过程的温度分布图

图4为不同MSGF质量分数的复合相变储热材料在凝固过程中不同时刻的温度场分布图。编号 1#、2#、3#、4#、5#、6#的烧杯分别代表 MSGF 的质量分数为 0%、0.1%、0.5%、1%、2%和 5%的复合材料。由图可以清楚地观察到样品凝固过程的温度变化情况，在  $t=0\text{min}$  时，样品处于熔化后的过热温度下，温度分布均匀，表现为单一的红色，没有相界面的出现； $t=14\text{min}$  时，样品温度明显下降，到达相变点。 $t=21\text{min}$  时，MSGF

质量分数较大的 6#样品颜色明显变浅，相界面明显，表明其温度下降较快，凝固速率较快。通过图片的对比，可以看出，随着时间的推移，样品从 6#到 1#凝固速率依次递减。相比于熔化过程，样品在凝固过程中热传导处于主导地位，因此各样品的凝固速率按照导热系数的大小有规律的变化，表现为从 MSGF 质量分数较高的 6#凝固速率依次下降。图 4 真实的反映了复合材料在换热过程中的温度场变化情况，可知相比于纯石蜡，复合

材料在储热方面具有很大的优势。

## 4 结论

本文采用两步法,将膨胀石墨在大功率超声作用下解离成微米级石墨片层 MSGF,并将其分散在石蜡基体中,制备出新型的 MSGF/石蜡复合相变储热材料。

通过 SEM 表征可知,该添加物 MSGF 具有很好的二维片层结构,容易首尾相接成换热网络,使得它可以在石蜡基体中稳定存在,同时实现热传导在网络中迅速有效的传递。与其他添加物相比,随着复合物中 MSGF 质量分数的增加,相变材料的导热系数有明显的非线性提高,相变温度变化不大,相变潜热略有降低;通过对纯石蜡和不同质量分数复合材料在凝固过程的温度场进行分析,说明 MSGF 的添加使得相变材料的储/放热速率显著提高,且随着 MSGF 质量分数的增加而增大。MSGF/石蜡复合相变储热材料克服了纯石蜡低导热系数的缺点,具有优异的导热性能和储热性能,并且性质稳定,成本较低,可以应用于相变储能领域。

## References (参考文献)

- [1] Atul Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, et al. [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2009, 13(2): 2119-2125.
- [2] Fok S., Shen W., Tan F. [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2010, 49(1): 109-117
- [3] Zhu Dongsheng, Qian Songwen, Ma Xiaoming, et al. *Heat Exchanger Technology*. [M]. China Petrochemical Press. Beijing: 2008  
朱冬生, 钱颂文, 马小明, 等. [J]. *换热器技术及进展*. [M]. 中国石化出版社, 北京: 2008
- [4] Nurmawati M. H., Siow K. S., Rasiah I. J. [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 462-463: 481-486
- [5] Krichel K. Latent heat storage devices. Part 2. [J]. *Latent heat storage devices*, 1979, 3: 26-32
- [6] Choi S. U. S. [J]. *ASME FED* 1995, 231: 99-106
- [7] Li XF, Zhu DS, Wang XJ, et al. [J]. *Thermochim Acta*, 2008, 469(1-2): 98-103.
- [8] Wu S, Zhu D, Li X, et al. [J]. *Thermochim Acta*, 2009, 483(1-2): 73-77.
- [9] Yang Shuo, Wang Nan, Wu Shuying, et al. [J]. *Materials Review*. 2009, 23(12): 20-22.  
杨硕, 汪南, 吴淑英, 等. [J]. *材料导报*. 2009, 23(12): 20-22.
- [10] J.L.Zeng, Z.Cao, D.W.Yang, et al. [J]. *J therm anal calorim*, 2009, 95(2):507-512.
- [11] Novoselov A. The Rise of Graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 183-191.
- [12] Li Xinfang, Zhu Dongsheng, Wang Xianju. et al, [J]. *Chemical Engineering*, 2007, 35 (12): 46-50  
李新芳, 朱冬生, 王先菊, 等. [J]. *化学工程*, 2007, 35(12): 46-50.
- [13] Gao JW, Zheng RT, Ohtani H, et al. [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(12): 4128-4132.
- [14] Wei T, Fan Z, Luo G, et al. [J]. *Carbon*, 2009, 47 (1): 337-339.
- [15] Kim K, Yue Z, Jang H, et al. [J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [16] Cai Y., Wei Q., Huang F., et al. [J]. *Applied Energy*, 2008, 85(8): 765-775