

LMPA/EG 定形复合相变材料的制备及性能研究

朱晨茜^{1,2}, 王亚雄^{1,2}, 段建国^{1,2*}

(1. 内蒙古科技大学化学化工学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古自治区煤化工与煤炭综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要:以低熔点合金(LMPA)为相变材料、膨胀石墨(EG)作为多孔吸附基质和支撑材料,经熔融混合和加压制制备出EG/LMPA定形复合相变材料(LMPA质量分数为90%),并对材料的微观结构和化学成分进行测试。结果表明,EG/LMPA中EG的多孔结构可有效地吸附LMPA,经多次加热-冷却循环的热循环稳定性较好;表观密度为3 397 kg/m³时导热系数为46.15 W/(m·K),与纯合金相比提高了209.1%,储能容量可达1.0×10⁵ kJ/m³。

关键词:低熔点合金;膨胀石墨;定形复合相变材料;热性能;导热系数

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0168-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.034

Preparation and properties of LMPA/EG shape-stabilized phase change material

ZHU Chen-xi^{1,2}, WANG Ya-xiong^{1,2}, DUAN Jian-guo^{1,2*}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology,

Baotou 014010, China; 2.Inner Mongolia Key Laboratory of Coal Chemical and Coal Comprehensive Utilization,

Baotou 014010, China)

Abstract:With low melting point alloy (LMPA) as phase change material and expanded graphite (EG) as porous adsorption substrate and supporting material, EG/LMPA shape-stabilized phase change material (90 wt% LMPA) is prepared via melting mixing and pressing methods. The microstructure and chemical composition of the material are also tested. It is found that the porous structure of EG in EG/LMPA can effectively adsorb LMPA, and EG/LMPA material remains a good thermal cycle stability after several heating-cooling cycles. EG/LMPA has a thermal conductivity of 46.15 W·m⁻¹·K⁻¹, 209.1% higher than that of pure alloy, and its energy storage capacity can reach 1.0×10⁵ kJ·m⁻³ when the apparent density is 3 397 kg·m⁻³.

Key words: low melting point alloy; expanded graphite; shape-stabilized composite phase change material; thermal properties; thermal conductivity

近年来,全球能源需求和碳排放仍以较快的速率增长,能源危机问题日益突出,需要采取有效的措施降低能源消耗。研究发现,热能消耗占据全球能源消耗的80%,因此热能储存(TES)技术得到了密切的关注^[1]。其中,基于相变材料(PCM)的潜热储存由于其操作简单和可比的能量储存密度成为最有效的技术之一。

当PCM按相变过程进行分类时,固-液PCM因相变过程前后体积变化较小、相变温度恒定、化学性质稳定、储能密度较高且价格低廉^[2],在制冷^[3]、电池热管理^[4]、太阳能热利用^[5]、建筑节能^[6]等方面受到了国内外研究人员的广泛关注。但固-液PCM

存在热导率较小、液相易泄漏等问题,定形复合相变材料中载体的支撑结构可改善上述问题^[7]。目前,定形复合相变材料常用的载体可分为膨胀石墨(EG)类、聚合物类、金属类和陶瓷类等。EG具有导热性好、孔隙率高、比表面积大和热稳定性好等特性^[8],是一种很有前途的支撑基体。Li等^[9]为了提高用于蓄热时石蜡(PW)的热性能,采用熔融共混法将其与EG混合,随后将EG/PW压缩成定形相变材料(SSPCM),结果表明,该SSPCM的导热系数为7.06 W/(m·K),用于蓄热时系统的平均热效率为95.3%。Liu等^[10]经压力压制法得到用于聚焦太阳能热水系统的低熔点合金(LMPA)/EG复合相变材

收稿日期:2023-02-23;修回日期:2023-05-22

基金项目:内蒙古应用技术与开发项目(2020GG0153);内蒙古自治区科技计划项目(2022YFHH0090)

作者简介:朱晨茜(1997-),女,硕士生,研究方向为中低温复合相变材料,923172249@qq.com;段建国(1989-),男,博士生,讲师,研究方向为碳基热转化材料及热管理,通讯联系人,jianguo_duan@foxmail.com。

料,当该材料的表观密度为 $5\ 000\ \text{kg}/\text{m}^3$ 时,其导热系数为 $32.64\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比纯合金[$12.44\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]高 162.4%。此外,EG 还可与硬脂酸^[11]、十四醇^[12]、十二水合硫酸铝钾^[13]等不同类型固-液 PCM 进行共混或者浸渍,可有效地解决相变过程中液相的泄漏问题,且其定形能力在 80% 以上。除此之外,EG 的表面基团和孔结构具有较好的吸附能力,其 3D 网状结构还可提高 PCM 的导热能力^[14]。

LMPA 是指含有 Bi、Pb、Sn、Ge 等元素的二元、三元、四元等易熔合金,且熔点低于 232℃ (Sn 的熔点)^[15]。目前,它被广泛用于热能储存(特别是中高温储热)方面,与其他无机 PCM 相比,它具有导热系数较大、表面张力较小、单位体积储能密度较大和物理化学性质稳定的特点。本实验以 LMPA 作为 PCM,EG 作为多孔吸附基质和支撑材料,经物理混合和压力压制获得了定形复合相变材料 EG/LMPA,并对该材料的微观结构、化学成分、热性能以及导热能力进行了测试和分析。

1 实验

1.1 试剂和仪器

可膨胀石墨(50目,青岛岩海碳材料有限公司生产);LMPA(由元素如 Bi、Pb、Sn、Cd 等元素组成,熔点约为 126℃ ,苏州川茂金属材料有限公司生产)。

电子天平(EX224ZH),奥豪斯仪器(常州)有限公司;微波炉[P70F23CP-G5(S0)型],广东格兰仕微波生活电器制造有限公司;304 不锈钢圆形模具(直径为 50 mm),佛山市腾皓仪器科技有限公司;真空干燥箱(BZF-50),上海博讯医疗生物仪器股份有限公司;压片机(YP-3),上海山岳科学仪器有限公司;红外光谱仪(Spectrum 3),铂金埃尔默仪器有限公司;X 射线粉末衍射仪(Empyrean),英国马尔文仪器有限公司;差示扫描量热仪(DSC 6000),德国耐驰仪器制造有限公司;激光热常数分析仪(CTA-3),北京柯锐欧科技有限公司。

1.2 EG 和 LMPA/EG 的制备

EG 的制备:将可膨胀石墨置于结晶皿中,在烘箱中以 75℃ 干燥 16 h 以获得更好的膨胀效果,取适量干燥后的可膨胀石墨置于 300 mL 烧杯中,在微波炉中 700 W 加热膨胀 40 s 即可得到实验用 EG。

LMPA/EG 定形复合 PCM 的制备:将一定量的 LMPA 与 EG 在 170℃ 下分批次进行熔融混合,制备

出 LMPA/EG 定形复合 PCM(LMPA 的质量分数为 90%),每 20 min 用玻璃棒搅拌一次,以保证合金均匀分布到 EG 的多孔结构中,制备 LMPA/EG 的总混合时间约为 1 h,最后,在室温下使用手动压片机通过加压成型的方法将样品压缩为不同的表观密度(直径都为 50 mm),样品厚度分别为 1.5、2.0、2.5、3 和 3.5 mm。

1.3 材料测试与表征

1.3.1 形态结构测试

利用加速电压为 10 kV 的扫描电子显微镜观察 EG 和 LMPA/EG 定形复合相变材料的微观形貌。

1.3.2 FT-IR 测试

样品经干燥预处理后,用傅里叶变换红外光谱仪测试,波数范围为 $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 。

1.3.3 XRD 测试

将样品压片后,采用 X 射线衍射仪分析 EG、LMPA 和 LMPA/EG 的物理相容性。XRD 测试条件:衍射源为铜靶($\text{Cu K}\alpha$),管电压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,扫描模式 $\theta/2\theta$,扫描方式为连续扫描。

1.3.4 热性能测试

采用示差扫描量热仪研究了 EG、LMPA 和 LMPA/EG 的相变特性,将约 5 mg 的样品分别放置在 DSC 采样单元的封闭铝坩埚中并以空白铝坩埚作为对照样品。测试条件为在氮气气氛保护下,以 $5\text{℃}/\text{min}$ 升温速率在 $30\sim 200\text{℃}$ 进行测试。

1.3.5 热循环稳定性测试

采用示差扫描量热仪研究了 LMPA/EG 的热循环稳定性,测试条件为在氮气气氛保护下,以 $10\text{℃}/\text{min}$ 升温速率在 $30\sim 200\text{℃}$ 进行测试,并进行 5 次加热/冷却循环。

1.3.6 导热系数测试

导热系数的测定采用激光热常数测量仪,仪器测试范围: $0.1\sim 2\ 000\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。激光热常数测量仪的测量原理是先直接测量指定温度下测试材料的热扩散系数 $\alpha(\text{m}^2/\text{s})$ 和比热容 $C_p[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$,然后通过式(1)计算得到材料的导热系数 $[\lambda,\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 。

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (1)$$

式中: ρ 为材料的密度, kg/m^3 。每个样品测试重复 3 次,最终取值为平均值。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 1 为 EG 和复合相变材料的 SEM 图。图 1

(a)为EG的200倍放大图像,由图观察到EG呈蠕虫状结构;图1(b)为EG的5 000倍放大图,可知EG蠕虫呈不规则网格结构且表面含有大量的裂纹微孔,包括主要分布在不同的蠕虫状骨架间隙的微孔和石墨层分离产生的微孔。由图1(c)和图1(d)可知,加入LMPA以后EG的结构发生了一定的变化,且合金在EG的多孔结构和表面均有分布。除此之外,EG表面出现了被合金覆盖的区域且该区域的宽度可达15 μm 左右,且合金大多分布在较大微孔中。

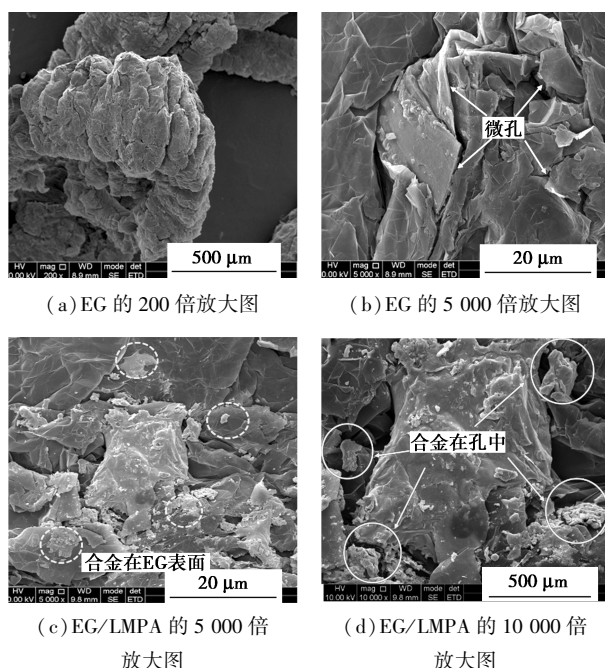


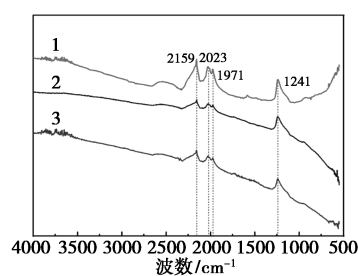
图1 EG和LMPA/EG的微观形貌

2.2 化学成分分析

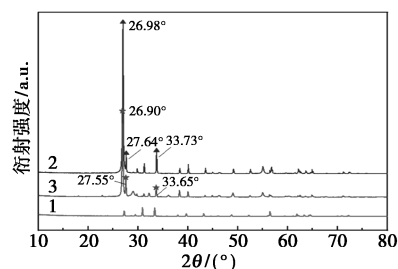
图2(a)为EG、LMPA、LMPA/EG的FT-IR图谱。由图可知,EG、LMPA、LMPA/EG都在2 159、2 023、1 971和1 241 cm^{-1} 处存在特征吸收峰,且LMPA/EG中没有出现除EG、LMPA以外新的特征吸收峰。FT-IR分析可证实EG实现了对LMPA的吸附,且它们的结合是一个物理过程,并没有发生任何化学反应。

图2(b)为EG、LMPA、LMPA/EG的XRD图谱。由图观察到LMPA具有3个强衍射峰,分别出现在 26.90° 、 27.55° 和 33.65° 处,表明LMPA具有较高的结晶度;同样,LMPA/EG定形复合相变材料具有3个强衍射峰值,分别出现在 2θ 为 26.90° 、 27.55° 和 33.65° 处,且峰位置、峰形与LMPA基本一致,但峰强度比LMPA小很多。这是因为多孔无机载体EG对LMPA的结晶度有一定的影响,导致LMPA/EG

的结晶相对强度下降。此外,EG的峰位置在LMPA/EG的XRD图谱中也存在,且没有其他峰出现。由此进一步说明EG实现了对LMPA的吸附,且它们的结合是一个物理混合过程。除此以外,LMPA/EG定形复合相变材料仍可保持合金的化学性质与相变特性。



(a) FT-IR 图谱



(b) XRD 图谱

1—EG;2—LMPA;3—LMPA/EG

图2 EG、LMPA和LMPA/EG的FT-IR和XRD分析

2.3 热性能分析

用DSC得到了LMPA和LMPA/EG的热性能参数,包括相变起始温度(T_{onset} ,即熔点)、峰值温度(T_{peak})、终止温度(T_{offset})和相变潜热(ΔH),见表1。由图3(a)可知,EG在整个温度范围内不发生相变,LMPA和EG/LMPA在熔化过程中都只有一个吸热峰。图3(b)为LMPA/EG的热循环性能曲线,在进行多次加热-冷却循环后,虽然该材料的熔点和凝固点都往温度较低方向移动但误差小于 0.5°C ,且相变潜热的降幅较小。这些现象产生的原因可能是PCM与多孔基体之间的物理相互作用,也经常发生在其他复合相变材料中^[16]。

表1 EG、LMPA和LMPA/EG的热性能参数(熔化过程)

| 物质名称 | $T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$ | $T_{\text{peak}}/^\circ\text{C}$ | $T_{\text{offset}}/^\circ\text{C}$ | $\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ |
|---------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|
| EG | — | — | — | — |
| LMPA | 125.57 | 126.79 | 127.69 | 33.23 |
| LMPA/EG | 126.13 | 127.18 | 128.70 | 28.92 |

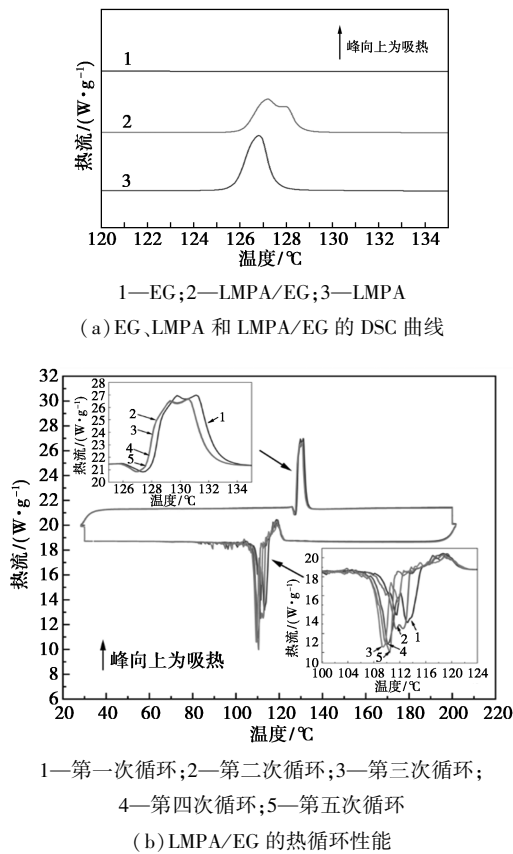


图3 EG、LMPA 和 LMPA/EG 的热性能分析

通过对 DSC 曲线吸热峰下的面积进行数值积分,得到了 LMPA/EG 复合材料的实验熔化潜热 ΔH_{exp} ,表 1 显示了 LMPA 和不同质量比例 LMPA/EG 复合相变材料的相变特性分析数据。以 LMPA 的熔化潜热 ($\Delta H_{\text{exp,A}} = 33.23 \text{ J/g}$) 作为参考,可以看出随着复合相变材料中合金质量分数的增加,实验熔化潜热也增加。由式(2)计算得到的复合相变材料的熔化潜热 (ΔH_{c} , J/g, 见表 1):

$$\Delta H_{\text{c}} = \Delta H_{\text{exp,A}} w_{\text{A}} \quad (2)$$

式中: w_{A} 为复合相变材料中 LMPA 的质量分数,%; $\Delta H_{\text{exp,A}}$ 为纯 LMPA 的熔化潜热, J/g。其中, 熔化相变潜热的计算值与实验值的相对误差小于 5%, 式(2)表明复合材料的熔合潜热是由 $\Delta H_{\text{exp,A}}$ 和 w_{A} 确定的。这一结果与 LMPA 对 LMPA/EG 复合相变材料潜热储存性能的主导作用相一致。

2.4 导热能力分析

由图 4 可知, LMPA/EG 定形相变复合材料的导热系数随着材料表观密度的增加而增加。当表观密度为 $1456, 1699, 2038, 2548$ 和 3397 kg/m^3 , 该材料的导热系数分别为 $16.18, 22.88, 29.79, 32.97$ 和 $46.15 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 与纯合金相比 [$14.93 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$] 分别增加了 $8.3\%, 53.2\%, 99.5\%, 120.8\%$ 和 209.1% 。

这是因为密度增加导致了 LMPA/EG 内部的孔隙率下降, 减弱了 LMPA/EG 定形复合相变材料孔中的空气热阻, 因此提高了其热导率。由此可知, 当材料的表观密度为 3397 kg/m^3 时, 材料的导热性能最佳, 此时的单位体积储能密度可达 $1.0 \times 10^5 \text{ kJ/m}^3$ 。

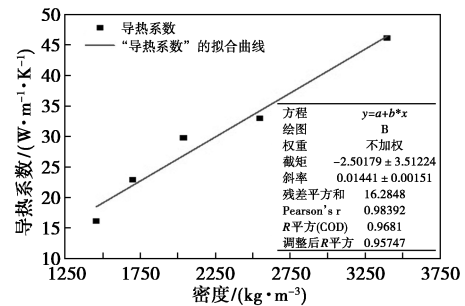
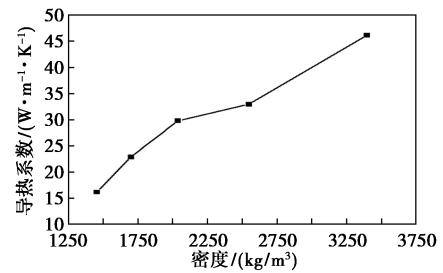


图4 LMPA/EG 的导热能力分析

另外, 还可以从图 4(b) 可知, 导热系数和密度之间存在一定的线性关系。通过原点分析可以获得以下拟合线:

$$y = 0.01441x - 2.50179 \quad (3)$$

R^2 为 0.95747 , 由于 $R^2 > 0.95$, 说明该公式对于预测其他密度下 LMPA/EG 定形相变复合材料的导热系数同样具有很好的可行性和适用性。

3 结论

(1) LMPA/EG 定形相变复合材料实现了 EG 和 LMPA 的结合, 且 EG 和 LMPA 的结合是一个物理混合过程, 并没有发生任何化学反应。研究结果表明 LMPA 在 EG 的多孔结构和表面均有分布, 但大多吸附在 EG 的较大微孔中。

(2) 当 EG/LMPA 质量配比 = 1:9 时, EG/LMPA 的熔化潜热为 28.92 J/g , 相变温度为 126.13°C ; 进行多次热稳定性循环测试后, EG/LMPA 的相变潜热降幅很小且熔点的误差小于 0.5°C , 说明 EG/LMPA 循环热稳定性较好。

(3) LMPA/EG 定形相变复合材料的导热系数

随着材料表观密度的增加而增加。与纯合金相比,表观密度为 $3\ 397\ \text{kg}/\text{m}^3$ 的 EG/LMPA 定形复合相变材料的导热系数提高了 209.1%,单位体积储能密度为 $1.0 \times 10^5\ \text{kJ}/\text{m}^3$ 。

参考文献

- [1] Liu X, Wang H, Xu Q, *et al.* High thermal conductivity and high energy density compatible latent heat thermal energy storage enabled by porous AlN ceramics composites [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 175: 121405.
- [2] Feng D, Feng H, Qiu L, *et al.* Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, 109: 578–605.
- [3] Shao Y, Soh K, Wan Y, *et al.* Simulation and experimental study of thermal storage systems for district cooling system under commercial operating conditions [J]. *Energy*, 2020, 203: 117781.
- [4] Zare P, Perera N, Lahr J, *et al.* Solid-liquid phase change materials for the battery thermal management systems in electric vehicles and hybrid electric vehicles—A systematic review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52 (Part C): 105026.
- [5] Salyan S, Suresh S, Reddy A. Low melt alloy enhanced solid-liquid phase change organic sugar alcohol for solar thermal energy storage [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 266: 29–42.
- [6] 史琛, 王平, 杨柳. 建筑用石蜡类相变储能材料的改性研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2022, 41 (8): 607–616.
- [7] 李亚宏, 刘玉兰, 费华, 等. 固-液无机定形复合相变材料热性能研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50 (7): 47–53.
- [8] Fang G, Zhang W, Yu M, *et al.* Experimental investigation of high performance composite phase change materials based on sodium acetate trihydrate for solar thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 234: 111418.
- [9] Li Y, Fu Z, Xue M, *et al.* Experimental study on preparation and thermal storage properties of expanded graphite/paraffin wax as a shape-stabilized phase change material [J]. *Energy Reports*, 2022, 8 (S8): 324–331.
- [10] Liu L, Chen J, Qu Y, *et al.* Preparation and thermal properties of low melting point alloy/expanded graphite composite phase change materials used in solar water storage system [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 201: 110112.
- [11] Li C, Zhang B, Xie B, *et al.* Stearic acid/expanded graphite as a composite phase change thermal energy storage material for tankless solar water heater [J]. *Sustainable Cities and Society*, 2019, 44: 458–464.
- [12] Goud V, Sudhakar R. A comprehensive investigation and artificial neural network modeling of shape stabilized composite phase change material for solar thermal energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 48: 103992.
- [13] Wu S, Yan T, Kuai Z, *et al.* Preparation and thermal property analysis of a novel phase change heat storage material [J]. *Renewable Energy*, 2020, 150: 1057–1065.
- [14] 杜文清, 费华, 顾庆军, 等. 膨胀石墨基定形复合相变材料的特性及其应用研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49 (11): 31–35, 40.
- [15] 沈国勇. 低熔点合金的性能、用途和发展 [J]. *机械工程材料*, 1981, (4): 30–34.
- [16] Wang Y, Liang D, Liu F, *et al.* A polyethylene glycol/hydroxyapatite composite phase change material for thermal energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 113: 1475–1482. ■
- [17] Wang L B, Fei X G, Zhang L Y, *et al.* Solar fuel generation over nature-inspired recyclable $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme hierarchical thin-film photocatalyst [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 112 (17): 1–10.
- [18] 仓金顺, 薛文, 张煜珩, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 纳米复合材料的制备及光催化降解甲基蓝 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50 (5): 212–217.
- [19] Shi Q Q, Zhang X Y, Liu X, *et al.* In-situ exfoliation and assembly of 2D/2D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (B) hierarchical microflower: Enhanced photo-oxidation of benzyl alcohol under visible light [J]. *Carbon*, 2022, 196: 401–409.
- [20] Li B Y, Zhang B N, Zhang Y A, *et al.* Porous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ S-scheme heterojunction photocatalyst for visible-light driven H_2 -production and simultaneous wastewater purification [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46 (64): 32413–32424.
- [21] Li Z Y, He J L, Ma H F, *et al.* Preparation of heterogeneous $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with a layered mosaic stack structure by use of montmorillonite as a hard template approach: TC degradation, kinetic, mechanism, pathway and DFT investigation [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 207: 106107.
- [22] Sweta G, Frederic D, Shashank M, *et al.* High surface area $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 photocatalytic activity under UV and Visible light: Impact of individual component [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (4): 105587.
- [23] Liu W, Chang S, Liu D, *et al.* Three-dimensional ordered macroporous materials with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and TiO_2 as pore walls for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 609: 125681. ■

(上接第 167 页)