



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107603571 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201710882094.3

(22)申请日 2017.09.26

(71)申请人 华北电力大学

地址 102206 北京市昌平区朱辛庄北农路2号

(72)发明人 徐超 袁梦迪 叶锋 任云秀
巨星

(74)专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司 11246

代理人 陈波

(51)Int.Cl.

C09K 5/06(2006.01)

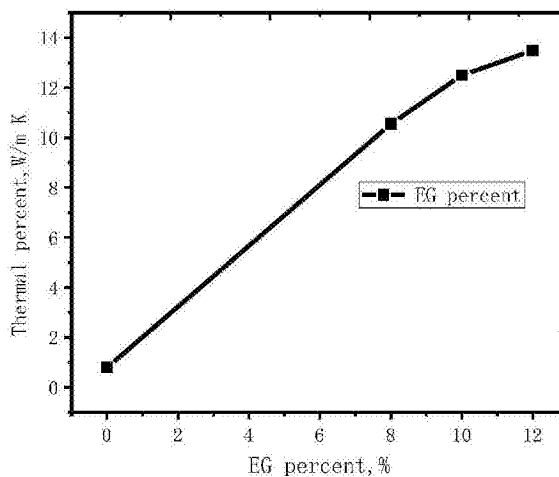
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备

(57)摘要

本发明属于储热和能源复合材料制备技术领域的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法。该制备方法结合溶液浸渍法和混合烧结法,将溶解的赤藓糖醇溶液和预处理后的膨胀石墨混合均匀,经真空干燥、压制成型、复合烧结制得复合相变储热材料;该方法既能使赤藓糖醇形成水溶液后均匀分散到膨胀石墨孔隙中,在烧结后又能使材料定型且增加其致密度,且工艺简单、高效、成本低,不需任何粘结剂或其他保护剂;制备的定型中温复合相变材料导热率显著提高,过冷度显著降低、成型性好。



1. 一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 将赤藓糖醇溶于纯净水,搅拌至完全溶解;

(2) 将膨胀石墨预处理后研磨,和赤藓糖醇溶液混合,磁力搅拌至均匀分散;

(3) 混合均匀的赤藓糖醇-膨胀石墨溶液经真空干燥、压制成型、复合烧结,降温至室温后即得到定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料。

2. 根据权利要求1所述的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中赤藓糖醇和纯净水的质量比为1:(0.5~2)。

3. 根据权利要求1所述的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的预处理为将亲水化处理的膨胀石墨放入马弗炉高温加热,提高孔隙率。

4. 根据权利要求3所述的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,所述亲水化处理为将膨胀石墨加入由钛酸酯偶联剂和异丙醇以质量比1:(1.5~3)混合的溶液中,磁力搅拌均匀后,在100~110℃,常压下干燥2~4h,然后在真空100~110℃下干燥3~5h。

5. 根据权利要求3所述的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,所述马弗炉高温加热的温度为500~700℃,加热时间3~5h。

6. 根据权利要求1所述的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中膨胀石墨和赤藓糖醇混合的质量比为(1~3):20,磁力搅拌时间为0.5~3h。

7. 根据权利要求1所述的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中真空干燥的温度为100~120℃,干燥时间为5~15h。

8. 根据权利要求1所述的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中压制成型的压制工艺为:压力为5~8MPa,保压时间为1min~10min。

9. 根据权利要求1所述的一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)复合烧结工艺为:升温速率为5~15℃/min,烧结温度150~170℃,保温时间为60~240min。

定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备

技术领域

[0001] 本发明属于储热和能源复合材料制备技术领域,特别涉及一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备。

背景技术

[0002] 太阳能清洁无污染且是世界上储量最丰富的可再生能源,得到了广泛的应用和重视,可是其能量的产生随时间和环境有巨大的波动,利用热能存储系统可以收集冗余能量和在需要时放出能量,因此热能储存和运输是每个可再生能源系统的关键所在之一。热能储存有三种方式,显热、潜热和热化学。与显热储存相比,潜热储存方式由于温度变化小、热容大。具有高热存储密度。而在运输过程中,是否定型至关重要,定型的储热材料能够降低封装和运输的成本。相变温度是125℃的赤藓糖醇是一种水溶性的四元醇相变材料,因具有高潜热、无毒等优点。对实现中温太阳能热利用具有巨大的实际应用价值,但是纯的赤藓糖醇过冷度大且热导率低。

[0003] 目前复合相变储热材料制备方法主要有三种:混合烧结法、溶液浸渍法和真空渗透法。溶液浸渍法和真空渗透法都是利用膨胀石墨本身的孔隙吸附力。如文献Seul-Yi Lee,Hye Kyoungh Shin,Mira Park,Kyong Yop Rhee,Soo-Jin Park Thermal characterization of erythritol/expanded graphite composites for high thermal storage capacity.CARBON 8 (2014) 67-72,直接将膨胀石墨粉和熔融赤藓糖醇进行简单搅拌之后浸渍,热导率只提高5倍且并不成型,不利于运输。与此方法相比,文献M.Karthik,A.Faik,P.Blanco-Rodríguez,J.Rodríguez-Aseguinolaza,Preparation of erythritol-graphite foam phase change composite with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage applications.CARBON 94 (2015) 266-276报道,先将膨胀石墨压块再浸渍的方法能使赤藓糖醇的质量比占75%且能定型,但只能使赤藓糖醇的过冷度降低至55℃,过冷度大,相变材料含量低,且工序复杂。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料及其制备方法,其特征在于,具体步骤为:

[0005] (1) 将赤藓糖醇溶于纯净水,搅拌至完全溶解;

[0006] (2) 将膨胀石墨预处理后研磨,和赤藓糖醇溶液混合,磁力搅拌至均匀分散;

[0007] (3) 混合均匀的赤藓糖醇-膨胀石墨溶液经真空干燥、压制成型、复合烧结,降温至室温后即得到定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料。

[0008] 所述步骤(1)中赤藓糖醇和纯净水的质量比为1:(0.5~2)。

[0009] 所述步骤(2)中的预处理为将亲水化处理的膨胀石墨放入马弗炉高温预热,提高孔隙率。

[0010] 所述亲水化处理为将膨胀石墨加入由钛酸酯偶联剂和异丙醇以质量比1:(1.5~

3) 混合的溶液中,磁力搅拌均匀后,在100~110℃,常压下干燥2~4h,然后在真空100~110℃下干燥3~5h。

[0011] 所述马弗炉高温加热的温度为500~700℃,加热时间3~5h。

[0012] 所述步骤(2)中膨胀石墨和赤藓糖醇混合的质量比为(1~3):20,磁力搅拌时间为0.5~3h。

[0013] 所述步骤(3)中真空干燥的温度为100~120℃,干燥时间为5~15h。

[0014] 所述步骤(3)中压制成型的压制工艺为:压力为5~8MPa,保压时间为1min~10min。

[0015] 所述步骤(3)复合烧结工艺为:升温速率为5~15℃/min,烧结温度150~170℃,保温时间为60~240min。

[0016] 本发明的有益效果为:

[0017] (1) 本发明使用的方法结合了混合烧结法和溶液浸渍法的优点,既能使赤藓糖醇形成水溶液后均匀分散到膨胀石墨孔隙中,在烧结后又能使材料定型且增加其致密度,所形成的定型中温复合相变材料的导热率比纯赤藓糖醇增加了10倍多,且过冷度减小了15℃;

[0018] (2) 本发明不需要外加成本较高的结合剂、粘结剂和成核剂,过程包括混合、溶解、干燥和成型、烧结,简单高效,储热材料制备成本较低。

[0019] (3) 本发明提供的制备方法能使赤藓糖醇完全包覆在膨胀石墨中,在相变材料的充放热过程中不会经膨胀石墨孔隙中泄露,因此完全不需封装,应用于以气体为传热流体的储热过程中十分有效;

[0020] (4) 本发明所制备的产品不仅可以用于工业余热回收的中温复合相变储热材料,同时还可以用于烟气回收、冷-热-电联用系统,以及复合材料的合成等许多领域。

附图说明

[0021] 图1为实施例1、2、3热循环后的定型圆片实物图;

[0022] 附图标记:I-实施例1得到的定型圆片,II-实施例2得到的定型圆片,III-实施例3得到的定型圆片;

[0023] 图2为实施例1、2、3合成的定型中温复合相变储热材料和纯赤藓糖醇的热导率曲线图;

[0024] 图3为实施例2与纯赤藓糖醇的步冷曲线对比图;

[0025] 图4为实施例2合成的定型中温复合相变储热材料的DSC曲线;

[0026] 图5为纯赤藓糖醇的DSC曲线;

具体实施方式

[0027] 本发明提供了一种定型膨胀石墨基赤藓糖醇中温复合相变储热材料的制备方法,下面结合实施例和附图对本发明做进一步的说明。

[0028] 实施例1:

[0029] 制备赤藓糖醇含量为92wt%的膨胀石墨基赤藓糖醇复合相变储热材料,具体步骤为:

[0030] (1) 取60g赤藓糖醇研磨,加入100g纯净水混合搅拌,直至赤藓糖醇完全溶解;

[0031] (2) 将膨胀石墨加入由钛酸酯偶联剂和异丙醇以质量比1:1.5混合的溶液中,磁力搅拌均匀后,在110℃、常压下干燥2h,然后在真空110℃下干燥3h,得到亲水化处理的膨胀石墨;然后放入马弗炉在500℃下加热5h,使其达到最佳孔隙率;

[0032] 称量上述处理后的膨胀石墨5.22g进行研磨后,将膨胀石墨粉缓慢加入到赤藓糖醇溶液中,再使用磁力搅拌机搅拌2.5h,使膨胀石墨粉均匀分散;

[0033] (3) 将溶解完毕的赤藓糖醇-膨胀石墨溶液放入真空干燥箱中以105℃的温度进行干燥12h。将上述复合体系取出,研磨均匀,再放入 $\phi 13\text{mm}$ 的钢制模具中,以6MPa的压力,保压时间为8min的压片机,压制成圆柱状,脱模为成型样品。将上述成型样品置于石墨坩埚中,放入马弗炉,以5℃/min升温速率,加热到170℃,保温2h,进行复合烧结。复合烧结完毕后,打开马弗炉炉门,降温至室温。

[0034] 实施例2:

[0035] 制备赤藓糖醇含量为90wt%的膨胀石墨基赤藓糖醇复合相变储热材料,具体步骤为:

[0036] (1) 取30g赤藓糖醇研磨,加入50g纯净水混合搅拌,直至赤藓糖醇完全溶解;

[0037] (2) 将膨胀石墨加入由钛酸酯偶联剂和异丙醇以质量比1:3混合的溶液中,磁力搅拌均匀后,在105℃、常压下干燥3h,然后在真空105℃下干燥4h,得到亲水化处理的膨胀石墨;然后放入马弗炉在600℃下加热4h,使其达到最佳孔隙率;

[0038] 称量上述处理后的膨胀石墨3.33g进行研磨后,将膨胀石墨粉缓慢加入到赤藓糖醇溶液中,再使用磁力搅拌机搅拌1h,使膨胀石墨粉均匀分散;

[0039] (3) 将溶解完毕的赤藓糖醇-膨胀石墨溶液放入真空干燥箱中以110℃的温度进行干燥10h。将上述复合体系取出,研磨均匀,再放入 $\phi 13\text{mm}$ 的钢制模具中,以7MPa的压力,保压时间为1min的压片机,压制成圆柱状,脱模为成型样品。将上述成型样品置于石墨坩埚中,放入马弗炉,以10℃/min升温速率,加热到160℃,保温3h,进行复合烧结。复合烧结完毕后,打开马弗炉炉门,降温至室温。

[0040] 实施例3:

[0041] 制备赤藓糖醇含量为88wt%的膨胀石墨基赤藓糖醇复合相变储热材料,具体步骤为:

[0042] (1) 取40g赤藓糖醇研磨,加入80g纯净水混合搅拌,直至赤藓糖醇完全溶解;

[0043] (2) 将膨胀石墨加入由钛酸酯偶联剂和异丙醇以质量比1:2.3混合的溶液中,磁力搅拌均匀后,在100℃、常压下干燥4h,然后在真空100℃下干燥5h,得到亲水化处理的膨胀石墨;然后放入马弗炉在700℃下加热3h,使其达到最佳孔隙率;

[0044] 称量上述处理后的膨胀石墨5.45g,研磨后,将膨胀石墨粉缓慢加入到赤藓糖醇溶液中,再使用磁力搅拌机搅拌0.5h,使膨胀石墨粉均匀分散;

[0045] (3) 将溶解完毕的赤藓糖醇-膨胀石墨溶液放入真空干燥箱中以115℃的温度进行干燥8h。将上述复合体系取出,研磨均匀,再放入 $\phi 13\text{mm}$ 的钢制模具中,以6MPa的压力,保压时间为5min的压片机,压制成圆柱状,脱模为成型样品。将上述成型样品置于石墨坩埚中,放入马弗炉,以15℃/min升温速率,加热到150℃,保温4h,进行复合烧结。复合烧结完毕后,打开马弗炉炉门,降温至室温。

[0046] 为了使测试数据具有可比性,所以在相同的测试条件下对膨胀石墨基赤藓糖醇定型复合相变储热材料进行DSC测试,测试条件统一为:升温速率为:5℃/min;N₂为保护气和吹扫气。

[0047] 附图1为实施例1、2、3制得的定型圆片,能够看出通过本发明提供的制备方法得到的复合相变储热材料成型性能好,烧结后无泄漏;

[0048] 附图2是实施例1、2、3制得的复合相变储热材料和纯赤藓糖醇热导率的曲线图,从图中能够看出,随着膨胀石墨含量的增加,复合相变储热材料的热导率增加,且当膨胀石墨含量为10wt%时,复合相变储热材料热导率增加的速度开始减小,即10wt%含量膨胀石墨的复合比例为最佳复合比例。

[0049] 附图3是实施例2制得的复合相变储热材料与纯赤藓糖醇的步冷曲线对比图,从图中可以看出,实施例2制得的复合相变储热材料的过冷度为20℃,纯赤藓糖醇的过冷度为5℃,即实施例2制得的复合相变储热材料的过冷度减小了15℃。

[0050] 附图4为实施例2制得的复合相变储热材料的DSC曲线,图5为为纯赤藓糖醇的DSC曲线,可以看出,实施例2制得的复合相变储热材料的峰形变窄;经积分计算得知图4所示的潜热值为248J/g,图5得出的潜热值为267.6J/g,即实施例2制得的复合相变储热材料的储热值仅减小19.6J/g,相比于其他制备方法得到的复合储热材料储热值降低的比例小,原因在于该制备方法能使赤藓糖醇完全包覆在膨胀石墨中,在相变材料的充放热过程中不会经膨胀石墨孔隙中泄露。

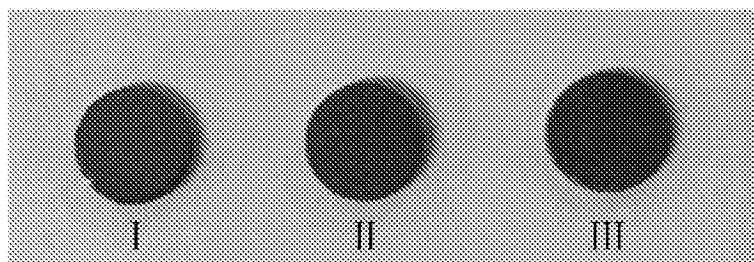


图1

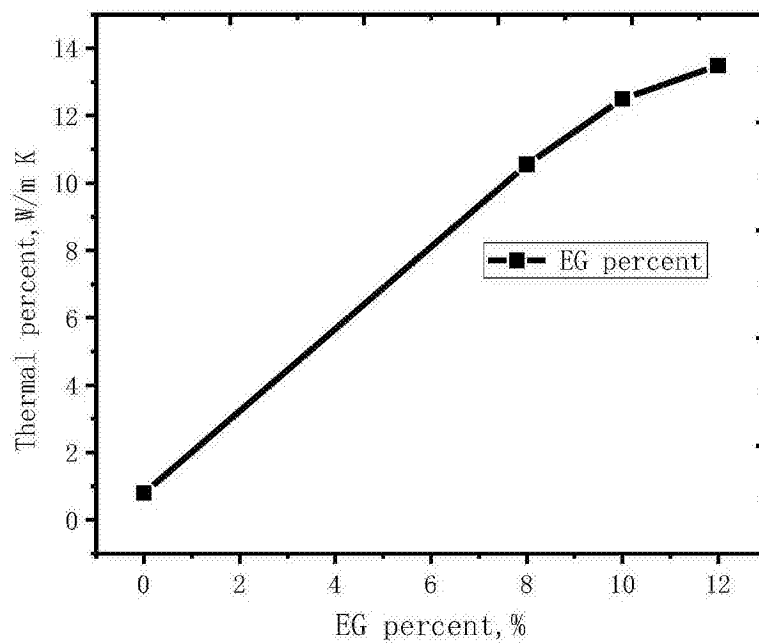


图2

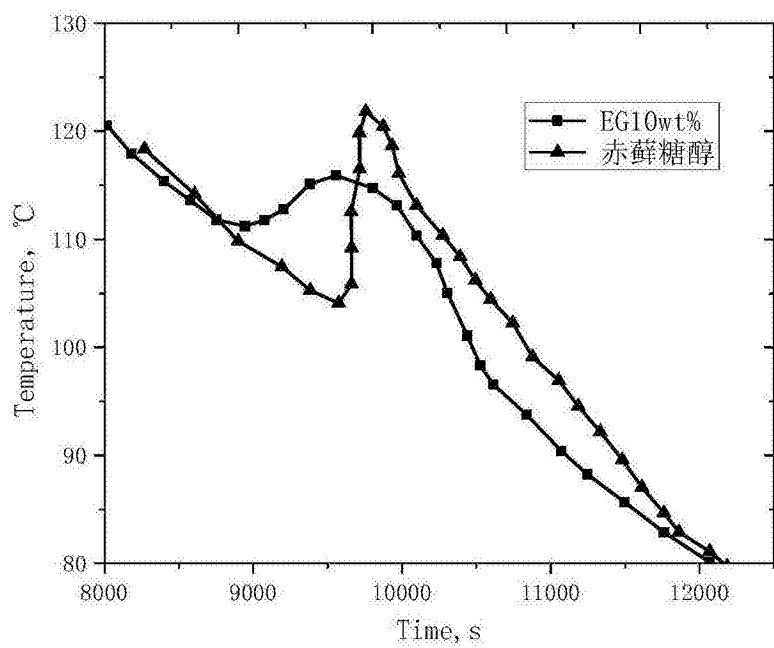


图3

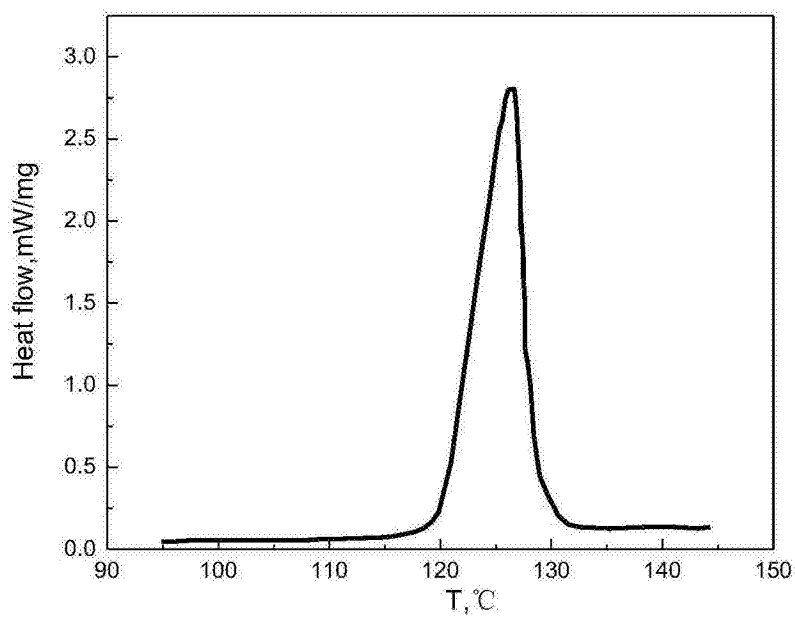


图4

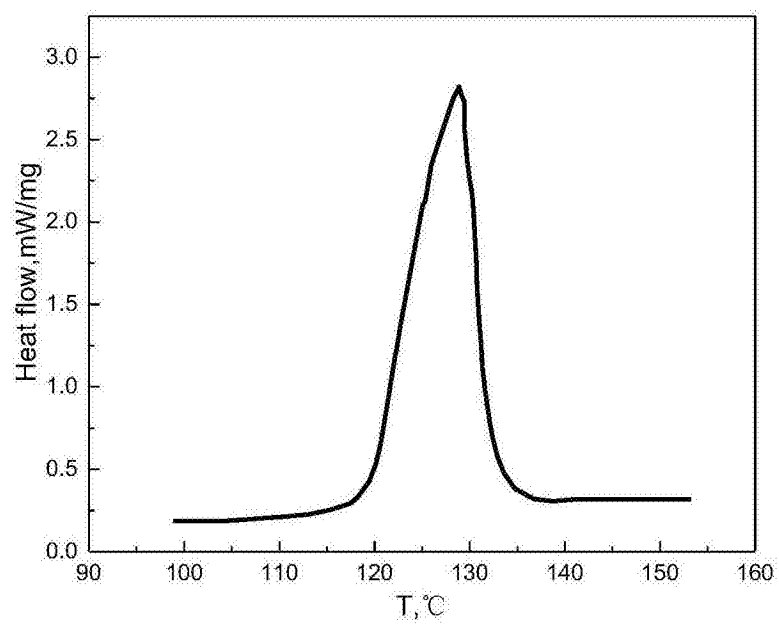


图5